

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2023-66785
(P2023-66785A)

(43)公開日 令和5年5月16日(2023.5.16)

(51)Int.Cl.
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

F I
H01M 4/13
H01M 4/62

テーマコード(参考)
5H050

Z

		審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)	
(21)出願番号	特願2021-177583(P2021-177583)	(71)出願人	518110774
(22)出願日	令和3年10月29日(2021.10.29)		株式会社A B R I
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地
		(74)代理人	110001737
			弁理士法人スズエ国際特許事務所
		(72)発明者	竹本 嵩清
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
		(72)発明者	若杉 淳吾
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
		(72)発明者	久保田 昌明
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池用正極及びリチウム硫黄電池

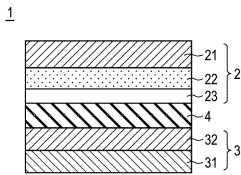
(57)【要約】

【課題】 放電容量の増加と充放電サイクル特性の向上とを同時に実現することが可能な、リチウム硫黄電池用正極を提供する。

【解決手段】 一つの実施形態によると、リチウム硫黄電池用正極であって、硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を含む硫黄合材層と、セラミックス粉末及びバインダを含むセラミックス層とを備え、硫黄合材層は集電体の表面に積層され、セラミックス層は硫黄合材層の表面に積層され、前記リチウム含有酸化物の含有量は、前記硫黄合材層の重量に対して、1重量%以上20重量%以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池用正極が提供される。

【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム硫黄電池用正極であって、
正極集電体と、
硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を含む硫黄合材層と、
セラミックス粉末及びバインダを含むセラミックス層と
を備え、
前記硫黄合材層は前記集電体の表面に積層され、前記セラミックス層は前記硫黄合材層の
表面に積層され、
前記リチウム含有酸化物の含有量は、前記硫黄合材層の重量に対して、1重量%以上20重量%以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 2】

前記リチウム含有酸化物の含有量は、前記硫黄合材層の重量に対して、5重量%以上10重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 3】

前記リチウム含有酸化物は、リチウムチタン系複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 4】

前記リチウム含有酸化物は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の
いずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 5】

前記セラミックス粉末は、1.0V (vs. Li/Li^+) より大きく3.0V (vs. Li/Li^+) 未満の電位範囲内で充放電する化合物からなることを特徴とする請求項 1
～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 6】

前記セラミックス粉末は、酸化チタン又はチタン系複合酸化物からなることを特徴とする
請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 7】

前記セラミックス粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の
いずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 8】

前記硫黄合材層に、硫黄変性ポリアクリロニトリルまたはその誘導体を含む、請求項 1 ～
7 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池用正極、リチウムイオンを吸蔵及
び放出できる負極、及び非水電解液を含浸したセパレータを備えることを特徴とするリチ
ウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄電池用正極及びリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の用途は、携帯電話等の携帯機器
、電動工具、電気自動車等の電源として大きく拡大している。非水電解質二次電池は、こ
れらの電源として、更なる高エネルギー密度化、長寿命化等が求められている。

【0003】

現在、次世代電池の一つとして、高エネルギー密度化のため、リチウム硫黄電池が注目さ
れている。このようなリチウム硫黄電池は、正極と負極との間でリチウムイオンを移動さ
せて充放電を行う。正極は、例えば、硫黄及び／又は硫黄化合物からなる正極活物質、導

電助剤、及びバインダを含む硫黄合材層と、硫黄合材層を担持する正極集電体を備える。負極は、例えば、リチウム金属と、リチウム金属を担持する負極集電体を備える。正極と負極との間には、セパレータが介在されている。正極、負極及びセパレータを含む極板群は、電池容器内に非水電解質とともに収容されている。非水電解質は、一般的には、非水溶媒にリチウム塩等の電解質を溶解した非水電解液が使用されている。

【0004】

しかしながら、現状、リチウム硫黄電池は、十分な充放電サイクル特性が得られず、早期寿命を迎える問題がある。この原因の具体的な一つには、レドックスシャトル効果と呼ばれる現象が挙げられる。このような現象では、充放電の繰り返しにより、正極側での反応中間生成物であるリチウムポリスルフィド (Li_2S_8 、 Li_2S_6 等) が電解液に溶解及び拡散する。拡散したリチウムポリスルフィドは、充電時に電気泳動して負極上で還元され、更に拡散して正極側で酸化される。この電気化学反応は、リチウムポリスルフィドが Li_2S になるまで進行し、電池の自己放電を生じさせる。リチウム硫黄電池の充放電サイクル特性を向上するには、レドックスシャトル効果を抑制することが必要である。

【0005】

このような問題を解決するため、非特許文献1に記載されるように、リチウム硫黄電池の硫黄合材層の表面において、グラファイト/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 二重層を形成することが検討されている。この二重層は、電解液に溶解したポリスルフィドを、その内部に捕捉して、負極表面への拡散を抑制する役割を有している。その結果、レドックスシャトル効果を抑制して、充放電サイクル特性を改善することができる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Jun Ming 他, ACS Nano, 2016, Vol. 10, p. 6037-6044

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、非特許文献1に開示されたりチウム硫黄電池では、二重層の存在により非水電解液からのリチウムイオンの供給が妨げられ、硫黄合材層内のイオン伝導性が低下して、電池の内部抵抗が増加する問題があった。この内部抵抗の増加は、高電流印加時において、放電容量が低下する一因となる。このため、この電池では、硫黄合材層の内部抵抗を低減して放電容量の低下を抑制し、かつ更なる充放電サイクル特性の改善が要求されていた。

【0008】

本発明は上記課題を解決し、特に高電流印加時の放電容量の増加と充放電サイクル特性の向上とを同時に実現することが可能な、リチウム硫黄電池用正極及びリチウム硫黄電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を解決するために、一つの実施形態によると、正極集電体と、硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を含む硫黄合材層と、セラミックス粉末及びバインダを含むセラミックス層とを備え、前記硫黄合材層は前記集電体の表面に積層され、前記セラミックス層は前記硫黄合材層の表面に積層されるリチウム硫黄電池用正極であって、前記リチウム含有酸化物の含有量は、前記硫黄合材層の重量に対して、1重量%以上20重量%以下であることを特徴とするリチウム硫黄電池用正極が提供される。

【0010】

上記の課題を解決するために、一つの実施形態によると、上述するリチウム硫黄電池用正極、負極、及び非水電解液を含浸したセパレータを備えることを特徴とするリチウム硫黄電池が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、特に高電流印加時の放電容量の増加と充放電サイクル特性の向上とを同時に実現することが可能な、リチウム硫黄電池用正極及びリチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施形態に係るリチウム硫黄電池の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

以下、実施形態に係るリチウム硫黄電池用正極を詳細に説明する。

【0014】

<正極>

正極は、正極集電体と、硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を含む硫黄合材層と、セラミックス粉末及びバインダを含むセラミックス層とを備えている。硫黄合材層は正極集電体の表面に積層され、セラミックス層は硫黄合材層の表面に積層されている。リチウム含有酸化物の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、1重量%以上20重量%以下である。

このような実施形態に係るリチウム硫黄電池用正極によれば、放電容量の増加と充放電サイクル特性の向上とを同時に実現することができる。

20

【0015】

セラミックス層が硫黄合材層の表面に積層されていることによって、充放電の繰り返しにより発生する、正極側での反応中間生成物であるリチウムポリスルフィドを、セラミックス層内部に効率的に捕捉でき、レッドクスシャトル効果を抑制して電池の充放電サイクル特性を改善することができる。

【0016】

また、硫黄合材層が硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を共に含み、リチウム含有酸化物の含有量を上記範囲に規定することによって、硫黄合材層内のイオン伝導性を向上させ、内部抵抗を低下させることができる。これは、リチウム含有酸化物が、充放電の繰り返し時に、硫黄合材層内にリチウムイオンを伝導させるためである。これにより、当該正極が組み込まれる電池の内部抵抗を低減でき、特に高電流印加時における放電容量を改善することができる。

30

【0017】

いくつかの実施形態において、正極は、正極集電体と、正極集電体の一方又は両方の面に形成された硫黄合材層と、硫黄合材層の表面に積層されるセラミックス層とを備えている。

【0018】

正極集電体は、特に限定されるものではなく、公知又は市販のものを使用できる。例えば、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる圧延箔、電解箔、金属メッシュ、金属多孔質体、エキスパンドメタル、パンチングメタル等を使用できる。正極集電体には、硫黄合材層との間の電気伝導性を良好にすることや、合材層と集電体の密着性を向上するため、カーボンコートアルミ箔を使用することが好ましい。

40

【0019】

硫黄合材層は、上述するように、硫黄及び／又は硫黄化合物、バインダ及びリチウム含有酸化物を含んでいる。導電助剤を含むこともある。

【0020】

硫黄及び／又は硫黄化合物は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な正極活物質である。硫黄及び／又は硫黄化合物としては、例えば、結晶状硫黄、粒状硫黄、コロイド状硫黄、硫化リチウム、多硫化リチウム (Li_2S_x 、 $x=4\sim 8$)、有機硫黄化合物又は炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ 、 $x=2.5\sim 50$ 、 $n\geq 2$) 等が挙げられる。

50

。硫黄及び／又は硫黄化合物は、これらの単体又は複数の混合物であってよく、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。硫黄及び／又は硫黄化合物は、好ましくは粒状硫黄、より好ましくはコロイド状硫黄である。

【0021】

導電助剤は、硫黄合材層の電子伝導性を向上できる材料であれば特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。導電助剤としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、人造黒鉛、天然黒鉛、活性炭等のカーボン系導電助剤が挙げられる。導電助剤は、これらの単体又は複数の混合物であってよく、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。

10

【0022】

硫黄及び／又は硫黄化合物の一部または全部は、カーボンブラック等のカーボン系導電助剤の一部又は全部と複合化して、硫黄カーボン複合材料として配合することが好ましい。硫黄カーボン複合材料の作製方法としては、溶融合侵法、電解析出法、蒸着法、浸漬法、メカニカルミキシング法等が挙げられる。硫黄カーボン複合材料にすることにより、硫黄及び／又は硫黄化合物の電子伝導性を改善することができる。硫黄カーボン複合材料は、例えば、硫黄（S）と、ケッチェンブラック（KB）とを重量比70：30で混合して、12時間熱処理して作製されるS／KB複合材料であり得る。また、硫黄及び／又は硫黄化合物と硫黄カーボン複合材料は併用してもよい。さらに、複合化されたカーボン系導電助剤は、導電助剤と同様のものを使用しても良い。

20

【0023】

さらに、硫黄及び／又は硫黄化合物の一部または全部に硫黄変性ポリアクロニトリル又はその誘導体を含むことが好ましい。硫黄変性ポリアクロニトリルは、セラミック粉末と同様に、リチウムポリスルフィドを吸着する性質を持ち、レドックスシャトル現象を抑制することができる。

【0024】

バインダは、硫黄合材層が含む材料を相互に結着する材料であれば特に限定されるものではなく、公知又は市販のものを使用することができる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体（PVDF-HFP）、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸リチウム（PAA Li）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリエチレングリコール（PEG）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、アクリル樹脂等が挙げられる。バインダは、これらの単体又は複数の混合物であってよく、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。バインダは、好ましくは、PVDF、SBR、及びCMCである。

30

【0025】

リチウム含有酸化物は、硫黄合材層内にリチウムイオンを供給して、硫黄合材層内のイオン伝導性を向上させる。リチウム含有酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ （ $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y \leq 3$ ）等のリチウムチタン系複合酸化物、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiNiCoMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMPO_4 （ $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 等の遷移金属）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ （ $0 < x < 1$ ）、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ $0 < x, y, z < 1$ ）、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。リチウム含有酸化物は、これらの単体又は複数の混合物であってよく、その組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。

40

【0026】

50

リチウム含有酸化物は、高いリチウムイオン伝導性を有するため、好ましくはリチウムチタン系複合酸化物であり、更に好ましくは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。

【0027】

硫黄合材層中のリチウムチタン系複合酸化物は、セラミックス層と同様に、充放電の繰り返しにより、正極側での反応中間生成物であるリチウムポリスルフィドをその内部に効率的に捕捉でき、レッドクスシャトル効果を抑制して電池の充放電サイクル特性を改善することができる。リチウム含有酸化物としてリチウムチタン系複合酸化物を使用することによって、当該正極を組み込んだ電池の充放電サイクル特性を更に改善することができる。

【0028】

リチウムチタン系複合酸化物は、 1.0 V (vs. Li/Li^+) より大きく 3.0 V (vs. Li/Li^+) 未満の電位範囲内で充放電する化合物（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）である場合、リチウム含有酸化物がリチウムを吸蔵及び放出することが可能な副正極活物質として機能することができる。これにより、電池の放電容量を増加することができる、電池の重量エネルギー密度を向上することができる。

【0029】

リチウム含有酸化物の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、1重量%以上20重量%以下である。硫黄合材層がリチウム含有酸化物を上記含有量で含むことによって、その高いイオン伝導性により硫黄合材層の内部抵抗を低下させ、特に高電流印加時における放電容量を改善することができる。

【0030】

リチウム含有酸化物が1重量%未満であると、硫黄合材層の内部抵抗が高くなり、正極活物質の利用効率が低下して、電池の放電容量が低下する虞がある。一方、リチウム含有酸化物が20重量%を超えると、硫黄合材層中の正極活物質の含有量が相対的に低下して、電池の重量エネルギー密度が低下する虞がある。

リチウム含有酸化物の含有量は、好ましくは、5重量%以上10重量%以下である。

【0031】

硫黄及び／又は硫黄化合物の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、好ましくは、50重量%以上であり、より好ましくは55～90重量%であり、更に好ましくは55～65重量%である。硫黄及び／又は硫黄化合物が50重量%未満であると、硫黄合材層中の正極活物質の含有量が低くなるため、電池の重量エネルギー密度が低下する虞があるため好ましくない。

【0032】

硫黄合材層は、硫黄及び／又は硫黄化合物が60～90重量%、導電助剤が0～25重量%、かつバインダが3～5重量%、リチウム含有酸化物が1～20重量%の範囲で含むことが好ましい。より好ましくは導電助剤が4～25重量%である。

【0033】

硫黄合剤層の厚みは、一般的な厚みであればよく、例えば、製品として流通できる状態である、初期活性化を終えた、SOC0%の電池から取り出した電極の値で $20\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0034】

セラミックス層は、上述するように、セラミックス粉末及びバインダを含んでいる。導電助剤を含むこともある。

セラミックス粉末は、リチウムポリスルフィドをその内部に捕捉できる化合物である。セラミックス粉末としては、例えば、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiNb_2O_7 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti, Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$)、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 等の酸化チタン又はチタン系複合酸化物、 Al_2O_3 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiNiCoMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiMPO_4 (M=Ma、Fe、Co、Ni等の遷移金属)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、Li

10

20

30

40

50

$\text{La}_{0.35}\text{TiO}_3$ 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

【0035】

セラミックス粉末は、好ましくは、 1.0 V (vs. Li/Li^+) より大きく 3.0 V (vs. Li/Li^+) 未満の電位範囲内で充放電する化合物からなる。

【0036】

セラミックス粉末に上記電位範囲で充放電する化合物を使用することにより、セラミックス粉末がリチウムを吸蔵及び放出することが可能な副正極活物質として機能することができる。正極の主正極活物質である硫黄及び／又は硫黄化合物は、一般的には、 $2.4 \sim 1.8\text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲内で充放電するので、セラミックス粉末も同時に充放電できるためである。これにより、電池の放電容量を著しく増加することができ、電池の重量エネルギー密度を向上することができる。

【0037】

セラミックス粉末が上記電位範囲で充放電する化合物からなり、かつ硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層されていることによって、放電中に硫黄合材層から溶解した硫黄化合物がセラミックス粉末上に捕捉、さらにはセラミック粉末上で硫黄化合物は還元される。セラミックス粉末の還元中に硫黄化合物も同時に十分に還元された（放電された）状態になるまで放電を続行でき、硫黄の利用効率を向上させ、当該正極を組み込んだ電池の放電容量を改善することができる。

【0038】

上記電位範囲で充放電する化合物としては、例えば、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiNb_2O_7 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) 等の酸化チタン又はチタン系複合酸化物が挙げられ、好ましくは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。

【0039】

セラミックス粉末は、より好ましくは、 1.8 V (vs. Li/Li^+) よりも低い電位で還元反応する化合物からなる。例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、約 1.55 V (vs. Li/Li^+) の電位で放電する化合物である。

【0040】

バインダは、セラミックス層が含む材料を相互に結着する材料であれば特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。バインダとしては、例えば、硫黄合材層のバインダとして挙げたものと同様のものを使用することができる。

【0041】

セラミックス層は、電子伝導性を向上させるため、好ましくは導電助剤を含む。導電助剤は、セラミックス層の電子伝導性を向上できる材料であれば特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。導電助剤としては、例えば、硫黄合材層の導電助剤として挙げたものと同様のものを使用することができる。

【0042】

セラミックス粉末の含有量は、セラミックス層の重量に対して、 80 重量%以上 98 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 85 重量%以上 95 重量%以下である。

【0043】

セラミックス層がセラミックス粉末を上記含有量で含むことで、充放電の繰り返しによって生成される、正極側での反応中間生成物であるリチウムポリスルフィドを、セラミックス層に効率的に捕捉でき、レッドクスシャトル効果を抑制して電池の充放電特性を改善することができる。セラミックス粉末が 80% 未満であると、イオン／電子伝導性が低下し、かつリチウムポリスルフィドをその内部に捕捉できない虞があるため好ましくない。

【0044】

セラミックス層は、セラミックス粉末が $80 \sim 98$ 重量%、導電助剤が $0 \sim 10$ 重量%、

かつバインダが1～10重量%の範囲で含むことが好ましい。

【0045】

セラミックス層の厚みは、一般的な厚みであればよく、例えば、製品として流通できる状態である、初期活性化を終えた、SOC0%の電池から取り出した電極の値で $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。

【0046】

なお、正極は、例えば以下の方法で作製することができる。最初に、前述した正極活物質、導電助剤及びバインダを溶剤に分散させて、硫黄合材層スラリーを調製する。次に、正極集電体の一方又は両方の面に硫黄合材層スラリーを塗布した後、乾燥して硫黄合材層を得る。次に、前述したセラミックス材、導電助剤及びバインダを溶剤に分散させて、セラミックス層用スラリーを調製する。次に、硫黄合材層上にセラミックス層用スラリーを塗布した後、乾燥してセラミックス層を得る。これにより、硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層された正極を作製することができる。硫黄合材層スラリー及びセラミックス層用のスラリーの調製に使用される溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）又は水が挙げられる。

【0047】

<リチウム硫黄電池>

いくつかの実施形態において、リチウム硫黄電池は、上述するリチウム硫黄電池用正極、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる負極、及び非水電解液を含浸したセパレータを備える。

【0048】

<負極>

いくつかの実施形態において、負極は、負極活物質を含む。負極集電体を含むこともある。

【0049】

負極集電体は、特に限定されるものではなく、公知のものを使用できる。例えば、銅又は銅合金からなる圧延箔、電解箔等を使用できる。具体的に、銅、アルミニウム、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金およびこれらの組み合わせからなる群から選ぶことができる。ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、合金としては、アルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。その他にも、負極集電体としては、焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子等を使用することができる。

【0050】

例えば、負極活物質は、金属リチウム、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等の金属材料、また、例えば天然黒鉛、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、ソフトカーボン及びハードカーボン等の炭素材料、さらにはチタン酸リチウムなどの酸化物材料などから選ばれる。前記負極活物質は1つまたは2つ以上を用いることができる。2つ以上を用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。負極活物質としては、好ましくは、金属リチウム又はリチウム合金である。

【0051】

また、負極は、負極活物質と共に、電子が負極内で円滑に移動するようにするための導電助剤を更に含んでもよい。

【0052】

導電助剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェン、還元型酸化グラフェンのような炭素系物質、またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような伝導性高分子を用いることができる。導電助剤は、負極活物質層の全重量に対して、0～20質量%含まれることが好ましい。また、導電助剤の含有量が20質量%を超えると、負極活物質の含有量が相対的に少なくなり、電池の容量特性が低下するおそれがある。

【0053】

また、負極は、負極活物質のペースト化、活物質間または活物質と負極集電体と間の決着力の向上、活物質の膨張および収縮に対する緩衝効果などの役割を果たすことのできるバインダを更に含んでもよい。具体的には、硫黄合剤層に用いるバインダと同じものをバインダとして使用することができる。

【0054】

いくつかの実施形態において、負極は、別途の負極集電体を備えず、リチウム金属又はリチウム合金からなる圧延箔のみからなる。

【0055】

＜非水電解液＞

いくつかの実施形態において、非水電解液は、電解質と、非水溶媒とを含む。

【0056】

電解質は、例えば、6フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、臭化リチウム (LiBr)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムビスオキサレートボラート ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、硝酸リチウム (LiNO_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド (LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI)等の群から選ばれる1つまたは2つ以上の混合物が挙げられる。混合物を用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。

【0057】

いくつかの実施形態では、非水溶媒は、環状エーテル及び鎖状エーテルを主成分として含む。環状エーテルとしては、例えば、1, 3-ジオキソラン (DOL)等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシエタン (DME)等が挙げられる。非水溶媒は、例えば、DOLとDMEとを体積比で、1:1で混合したものであり得る。

【0058】

いくつかの実施形態では、非水溶媒は、スルホラン (SL)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルスルホン等を主成分として含む。

【0059】

いくつかの実施形態では、非水溶媒は、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、スルホラン、オキソラン、テトラグライム、トリグライム、フルオロエチレンカーボネート、及びイオン液体等が挙げられる。イオン液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホナート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホナート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムメチルスルファート、メチルイミダゾリウムクロリド、メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルファート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルファート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムハイドロジェンスルファート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミナート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミナート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセタート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセタート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルスルファート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメチルスルファート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムエチルスルファート、1-ブチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1-メチル-1-

10

20

30

40

50

プロピルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、１－ブチル－１－メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、テトラブチルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリブチルドデシルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、メチルトリブチルアンモニウムメチルサルフェート、ブチルトリメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリメチルヘキシルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等を含む。非水溶媒は、上記の群から選ばれる１つまたは２つ以上の混合物を用いることができ、混合物を用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。

【００６０】

10

<セパレータ>

セパレータは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂の微多孔膜または不織布を用いることができるが、これらに限定されるものではない。微多孔膜または不織布等は単層であっても、多層構造であってもよい。また、枚葉であっても、つづら折りのようなその他の形状でもよい。

【００６１】

<充放電条件>

いくつかの実施形態では、リチウム硫黄電池は、充電カットオフ電圧を $2.4 \sim 3.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) とし、かつ放電カットオフ電圧を $1.5 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) として充放電することが好ましい。

20

【００６２】

充電カットオフ電圧が上記範囲内であることにより、セラミックス粉末が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の 1.0 V (vs. Li/Li^+) より大きく 3.0 V (vs. Li/Li^+) 未満の電位範囲内で充放電する化合物である場合、リチウムを吸蔵及び放出する副正極活物質として機能することができる。なお、正極の主正極活物質である硫黄及び／又は硫黄化合物は、一般的には、 $2.4 \sim 1.8 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の電位範囲内で充放電する。これにより、副正極活物質は、硫黄合材層の主正極活物質である硫黄及び／又は硫黄化合物と同時に充放電するため、電池の放電容量を増加することができる。

【００６３】

放電カットオフ電圧が $1.5 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+) の範囲内であることにより、放電時、硫黄及び／又は硫黄化合物が長く反応し、硫黄が還元される。これにより、正極活物質としての硫黄の利用効率を向上させ、主正極活物質が十分に放電された状態になるまで放電を続行でき、当該正極を組み込んだ電池の放電容量を改善することができる。

30

【００６４】

リチウム硫黄電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、角形、扁平型等が挙げられる。

【００６５】

以下、図面を参照して、実施形態に係るリチウム硫黄電池を説明する。

【００６６】

40

リチウム硫黄電池１は、正極２と、負極３と、それら正極２及び負極３の間に配置されたセパレータ４とを備える。これら正極２、負極３及びセパレータ４は、外装体（図示せず）内に収納されている。

【００６７】

正極２は、正極集電体２１と、そのセパレータ４と対向する面に設けられた硫黄合材層２２と、硫黄合材層２２の表面に積層されたセラミックス層２３とから構成されている。負極３は、負極集電体３１と、そのセパレータ４と対向する面に設けられた負極層３２とから構成されている。セパレータ４は、例えば非水電解液を含浸している。

【００６８】

なお、本発明の実施形態について、具体的に説明したが、本発明はこれらの実施の形態及

50

び実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく種々の変更が可能である。

【0069】

以下、実施例及び比較例により本発明をより詳細に説明する。

【0070】

〔実施例及び比較例〕

〔実施例1の正極の作製〕

硫黄（S）と、ケッチェンブラック（KB）とを重量比70：30で混合した。次に、得られた混合物を不活性ガス雰囲気下で、155℃で12時間熱処理して、硫黄をケッチェンブラックの細孔内に浸透させて、硫黄カーボン複合材料（S／KB複合材料）を作製した。

10

【0071】

硫黄カーボン複合材料（S／KB複合材料）と、導電助剤であるアセチレンブラック（AB）及びカーボンナノチューブ（CNT）と、バインダであるカルボキシメチルセルロース（CMC）と、リチウム含有酸化物である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とを、溶剤である超純水に加えて混合して分散させ、正極スラリーを調製した。

【0072】

次に、調製した正極スラリーを、正極集電体であるカーボンコートアルミ箔上に塗工機によって塗工して乾燥して硫黄合材層を形成した。乾燥は、80℃で10分間真空乾燥した。硫黄合材層の組成（重量比）は、S／KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝91：1：2：5：1であった。リチウム含有酸化物の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、1重量%である。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、64重量%である。

20

【0073】

次に、セラミックス粉末である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末と、ABと、バインダであるCMCとを、溶剤である超純水に加えて混合して分散させ、セラミックス層用スラリーを調製した。次に、調製したセラミックス層用スラリーを、乾燥した硫黄合材層上に塗工機によって塗工して乾燥して、セラミックス層を形成した。乾燥は、80℃で一晩真空乾燥した。セラミックス層の組成（重量比）は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：AB：バインダ＝90：5：5であった。次に、プレス加工して、打ち抜き成形をした。

30

以上の工程により、硫黄合材層と、硫黄合材層表面に積層されたセラミックス層とを備える実施例1の正極を作製した。

【0074】

〔実施例2の正極の作製〕

実施例2の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、それぞれ5重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S／KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝87：1：2：5：5であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、61重量%である。

40

【0075】

〔実施例3の正極の作製〕

実施例3の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、それぞれ10重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S／KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝82：1：2：5：10であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、57重量%である。

【0076】

〔実施例4の正極の作製〕

実施例4の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、それぞれ20重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

50

硫黄合材層の組成（重量比）は、S/KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝72：1：2：5：20であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、50重量%である。

【0077】

〔実施例5の正極の作製〕

実施例5の正極は、セラミックス層を構成するセラミックス粉末をアルミナ（ Al_2O_3 ）に変更すること以外は、上記実施例2の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、61重量%である。

【0078】

〔実施例6の正極の作製〕

実施例5の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物を $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ にし、その含有量を5重量%に変更すること以外は、上記実施例2の正極と同様の作製方法により作製した。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、61重量%である。

【0079】

〔実施例7の正極の作製〕

実施例7の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を5重量%、かつ硫黄合材層中の硫黄変性ポリアクリロニトリルの含有量を5重量%とすること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S/KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：硫黄変性ポリアクリロニトリル＝82：1：2：5：5：5であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、57重量%である。

【0080】

〔比較例1の正極の作製〕

比較例1の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、それぞれ0重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S/KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝92：1：2：5：0であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、64重量%である。

【0081】

〔比較例2の正極の作製〕

比較例2の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、0.5重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S/KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝91.5：1：2：5：0.5であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、64重量%である。

【0082】

〔比較例3の正極の作製〕

比較例3の正極は、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量を、それぞれ25重量%に変更すること以外は、上記実施例1の正極と同様の作製方法により作製した。

硫黄合材層の組成（重量比）は、S/KB複合材料：AB：CNT：バインダ： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ＝67：1：2：5：25であった。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、47重量%である。

【0083】

〔比較例4の正極の作製〕

比較例4の正極は、セラミックス層を設置しないこと以外は、上記実施例2の正極と同様の作製方法により作製した。硫黄の含有量は、硫黄合材層の重量に対して、61重量%である。

【0084】

〔非水電解液の調製〕

非水電解液は、非水溶媒に、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド（ Li

10

20

30

40

50

TFSI)である電解質を 1 mol/dm^3 混合して調製した。非水溶媒には、1,3-ジオキソラン(DOL)とジメトキシエタン(DME)を1:1の体積比で混合したものを使用した。

【0085】

〔試験セルの組立て〕

作製した実施例1～7及び比較例1～4の正極、負極を使用して、コイン型試験セルを作製した。負極には、負極集電体である銅箔上に、負極活物質であるリチウム金属を蒸着したものを使用した。外装体内には、各正極と負極とをそれらの間に電解液を含浸したセパレータを介在させて配置した。各正極の電極面積は、 1.583 cm^2 である。セパレータには、Celgard社製のPPセパレータを使用し、調製した非水電解液を含浸させた。

10

【0086】

以下の表1には、実施例1～6及び比較例1～4の硫黄合材層に含まれるリチウム含有酸化物、セラミックス層に含まれるセラミックス粉末、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量、下記放電容量の評価試験1の結果、及び下記充放電サイクル試験結果を示す。

【0087】

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	硫黄合材層 に含まれる リチウム含有酸化物	セラミックス層 に含まれる セラミックス粉末	硫黄合材層中の リチウム含有酸化物の 含有量〔重量％〕	放電容量 〔mAhg ⁻¹ 〕	100 サイクル目 放電容量 〔mAhg ⁻¹ 〕
実施例 1	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1	546	342
実施例 2	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	5	615	381
実施例 3	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	10	641	391
実施例 4	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	20	526	365
実施例 5	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Al ₂ O ₃	5	501	304
実施例 6	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	5	616	320
比較例 1	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0	371	249
比較例 2	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	0.5	468	292
比較例 3	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	25	255	202
比較例 4	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	セラミックス層なし	5	320	153

【0088】

以下の表 2 には、実施例 3 及び 7 の硫黄合材層に含まれるリチウム含有酸化物／硫黄変性

ポリアクリロニトリル（SPAN）、その含有量、及び下記放電容量評価試験２の結果を示す。

【0089】

【表2】

表 2

	硫黄合材層に含まれる リチウム含有酸化物/SPAN	含有量 [重量%]	放電容量[mAhg ⁻¹]		
			1.0C	2.0C	3.0C
実施例 3	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	10	641	397	256
実施例 7	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	5	661	529	372
	硫黄変性 ポリアクリロニトリル	5			

【0090】

＜放電容量の評価試験１＞

実施例１～６及び比較例１～４の各評価セルに対して、放電容量の評価試験を行った。試験は雰囲気温度６０℃の環境下で行った。

まず、各試験セルは、１．０Ｃにて１．０Ｖに到達するまで、定電流放電を行った。次に、各試験セルは、同じ電流密度で３．０Ｖに到達するまで定電流充電を行った。放電容量は、正極の単位重量あたりの容量が５００mAhg⁻¹以上を示すとき優れた特性である

と評価した。この結果を表1に示す。

【0091】

表1の結果より、実施例1～6の試験セルでは、特に、硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層され、かつ硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量が、1重量%以上20重量%以下であることによって、500 mA h g⁻¹以上の良好な放電容量が得られた。

【0092】

一方、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量が1重量%未満である比較例1～2では、硫黄合材層内のイオン伝導性が低く内部抵抗が高いことによって、良好な放電容量が得られなかった。

【0093】

また、硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量が25重量%である比較例3では、硫黄合材層中の正極活物質の含有量が相対的に低下することによって、良好な放電容量が得られなかった。

【0094】

表1の結果より、硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層され、かつ硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量が1重量%以上20重量%以下である実施例1～5では、硫黄合材層内のイオン伝導性が高いことによって、優れた放電容量が得られることが確認された。

【0095】

＜充放電サイクル試験＞

実施例1～6及び比較例1～4の各評価セルに対して、充放電サイクル試験を行った。試験は、雰囲気温度60℃の環境下で行った。

【0096】

まず、各試験セルは、1.0℃にて1.0Vに到達するまで、定電流放電を行った。次に、各試験セルは、同じ電流密度で3.0Vに到達するまで定電流充電を行った。この充放電を1サイクルとして、充放電を100サイクル繰り返した。この結果を表1に示す。

【0097】

表1の結果より、実施例の試験セルは、硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層され、かつ硫黄合材層中のリチウム含有酸化物の含有量が1重量%以上20重量%以下であることによって、300 mA h g⁻¹以上の高い放電容量を示した。

【0098】

なお、リチウム含有酸化物がLi₄Ti₅O₁₂である実施例2では、Li₇La₃Zr₂O₁₂である実施例6よりも、高いリチウムイオン伝導性を有することによって、更に良好な放電容量が得られた。また、セラミックス粉末がLi₄Ti₅O₁₂である実施例2では、Al₂O₃である実施例5よりも、セラミックス粉末が酸化還元反応をすることで、更に良好な放電容量が得られた。

【0099】

＜放電容量の評価試験2＞

実施例3及び7の各評価セルに対して、異なる電流密度で放電容量の評価試験を行った。試験は雰囲気温度60℃の環境下で行った。

まず、各試験セルは、1.0℃、2.0℃、及び3.0℃にて1.0Vに到達するまで、定電流放電を行った。次に、各試験セルは、同じ電流密度で3.0Vに到達するまで定電流充電を行った。各電流密度での正極あたりの放電容量を比較した。この結果を表2に示す。

【0100】

表2の結果より、実施例3の試験セルは、1.0℃による試験では、硫黄変性ポリアクリロニトリルを添加した実施例7の試験セルとほぼ同等の放電容量を示したが、3.0℃による試験では100 mA h g⁻¹以上の差で実施例7の試験セルより劣る結果となった。これは、実施例3では、硫黄変性ポリアクリロニトリルによるリチウムポリスルフィドの吸着効果が得られなかったことによると考えられる。

10

20

30

40

50

【0101】

よって、硫黄変性ポリアクリロニトリルを添加すると、より良い電池性能をもったリチウム硫黄電池が得られることがわかった。

【0102】

以上より、本発明の構成によれば、特に高電流印加時の放電容量の増加と充放電サイクル特性の向上とを同時に実現することが可能な、リチウム硫黄電池用正極及びリチウム硫黄電池を提供できる。

【符号の説明】

【0103】

1…リチウム硫黄電池、2…正極、21…正極集電体、22…硫黄合材層、23…セラミックス層、3…負極、31…負極集電体、32…負極層、4…セパレータ

10

20

30

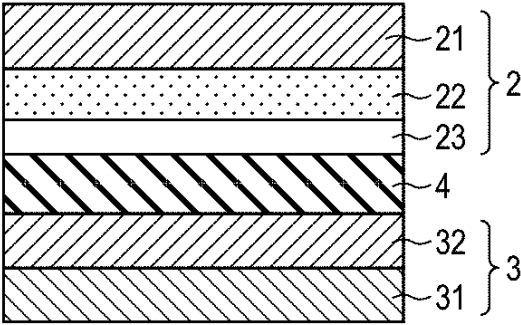
40

50

【図 1】

図 1

1



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 英俊

東京都八王子市南大沢一丁目 1 番地 株式会社 A B R I 内

F ターム(参考) 5H050 AA07 BA15 CA11 CB03 CB08 CB09 CB12 DA09 EA12 EA23

HA01 HA02 HA18