

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第6992692号
(P6992692)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月13日(2021.12.13)

(51)Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/70 (2006.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/134

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/70

Z

A

請求項の数 12 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-136110(P2018-136110)	(73)特許権者	000005267
(22)出願日	平成30年7月19日(2018.7.19)		ブラザー工業株式会社
(65)公開番号	特開2020-13731(P2020-13731A)		愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
(43)公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)	(74)代理人	100114557
審査請求日	令和3年2月12日(2021.2.12)		弁理士 河野 英仁
		(74)代理人	100078868
			弁理士 河野 登夫
		(72)発明者	坂野 雄治
			愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
			ブラザー工業株式会社内
		(72)発明者	飯島 竜太
			愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
			ブラザー工業株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

平板状の第1集電体、
該第1集電体の各平面上に設けられ、同一の極性を有する2つの第1電極、並びに
前記第1集電体及び前記第1電極を収容する袋状の陽イオン交換膜
を有する第1電極材と、
平板状の第2集電体、及び
前記陽イオン交換膜を介して前記第1電極に対向する前記第2集電体の平面上に設けられ
、前記第1電極とは極性が異なる第2電極
を有する第2電極材と
備え、
前記第1電極及び前記第2電極のうちの一方は硫黄を含む活物質を有する正極であり、他
方はリチウムを含む活物質を有する負極であるリチウム硫黄電池。

【請求項2】

前記第2電極材は、前記第2集電体の両平面上に2つの前記第2電極を有し、
前記第1電極材と前記第2電極材とが積層されている請求項1に記載のリチウム硫黄電池
。

【請求項3】

前記陽イオン交換膜と、該陽イオン交換膜と隣り合う前記負極との間に多孔質のセパレー
タを有する請求項1又は2に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記第 2 電極は負極であり、

前記第 2 電極材は、前記第 2 集電体及び前記第 2 電極を収容する袋状の前記多孔質のセパレータを備える請求項 3 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記セパレータは、合成樹脂製である請求項 3 又は 4 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記セパレータの平面面積は、前記陽イオン交換膜の平面面積よりも小さく、前記負極の平面面積よりも大きい請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 7】

陽イオン交換膜は、フッ素系陽イオン交換膜である請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 8】

前記陽イオン交換膜の端部は熱溶着により封止され、

前記陽イオン交換膜の厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 9】

前記第 1 集電体又は前記第 2 集電体は、複数の貫通孔を有する請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 10】

前記第 1 集電体又は前記第 2 集電体は、網目構造を有する請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 11】

前記第 1 電極材は、前記第 1 集電体の周縁の一部から突出したタブが前記陽イオン交換膜の周縁の一部から突出しており、該タブは前記陽イオン交換膜に接着層を介して接着されている請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 12】

硫黄を含む活物質を有する正極と、リチウムを含む活物質を有する負極とを有するリチウム硫黄電池の製造方法であって、

平板状の第 1 集電体の各平面上に同一の極性を有する 2 つの第 1 電極を設け、

前記第 1 電極が設けられた前記第 1 集電体を陽イオン交換膜により覆い、該陽イオン交換膜の端部を接着して第 1 電極材を作製し、

平板状の第 2 集電体の平面上に前記第 1 電極とは極性が異なる第 2 電極を設けて第 2 電極材を作製し、

前記第 1 電極材及び前記第 2 電極材を、前記第 1 電極と前記第 2 電極とが対向するように配置し、

前記第 1 電極材及び前記第 2 電極材を外装体により覆うリチウム硫黄電池の製造方法。

【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、及びリチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、デジタル家電製品、電気自動車、ハイブリッド自動車及び太陽光発電設備等に広く用いられている。この二次電池としてリチウム二次電池が挙げられ、リチウム二次電池の中で、近年リチウム硫黄電池（例えば特許文献 1 等）が注目されている。リチウム硫黄電池は、硫黄を含む活物質及び集電体を有する正極の電極材と、リチウムを含む活物質及び集電体を有する負極の電極材を、正極及び負極がセパレータを介して対向する状態で複数並設し、外装体に収容することにより構成される。このリチウム硫黄電池は、さらにケースに収容されることもある。セパレータをリチウムイオンが通過する。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-114920号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウム硫黄電池の正極では、硫黄とリチウムとが多段階で反応する途中で多硫化リチウムが生成するが、多硫化リチウム (Li_2S_x , $1 \leq x \leq 8$) は電解液に溶出し易く、溶出した多硫化リチウムは陰イオンとして拡散する。特許文献1においては、セパレータを高

10

【0005】

本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであり、正極と負極とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制するリチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池の製造方法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】

【0006】

本発明に係るリチウム硫黄電池は、平板状の第1集電体、該第1集電体の各平面上に設けられ、同一の極性を有する2つの第1電極、並びに前記第1集電体及び前記第1電極を收容する袋状の陽イオン交換膜を有する第1電極材と、平板状の第2集電体、及び前記陽イオン交換膜を介して前記第1電極に対向する前記第2集電体の平面上に設けられ、前記第1電極とは極性が異なる第2電極を有する第2電極材と備え、前記第1電極及び前記第2電極のうちの一方は硫黄を含む活物質を有する正極であり、他方はリチウムを含む活物質を有する負極である。

20

【0007】

本発明に係るリチウム硫黄電池の製造方法は、硫黄を含む活物質を有する正極と、リチウムを含む活物質を有する負極とを有するリチウム硫黄電池の製造方法であって、平板状の第1集電体の各平面上に同一の極性を有する2つの第1電極を設け、前記第1電極が設けられた前記第1集電体を陽イオン交換膜により覆い、該陽イオン交換膜の端部を接着して第1電極材を作製し、平板状の第2集電体の平面上に前記第1電極とは極性が異なる第2電極を設けて第2電極材を作製し、前記第1電極材及び前記第2電極材を、前記第1電極と前記第2電極とが対向するように配置し、前記第1電極材及び前記第2電極材を外装体により覆う。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、第1電極材の第1電極がイオン交換膜により覆われているので、正極と負極とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の実施の形態1に係るリチウム硫黄電池を示す模式的平面図である。

【図2】図1のII-II線模式的断面図である。

【図3】電極材の模式的平面図である。

【図4】図3のIV-IV線断面図である。

【図5】実施の形態2に係る電池を示す模式的断面図である。

【図6】実施の形態3に係る電池を示す模式的断面図である。

【図7】実施の形態4に係る電池を示す模式的断面図である。

【図8】実施の形態5に係る電池を示す模式的断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて詳述する。

実施の形態1.

図1及び図2に示すように、実施の形態1に係るリチウム硫黄電池1（以下、電池1という）は、外装体2と、正の電極材5、5と、負の電極材6、7、7とを備える。外装体2の周縁部の一部から正極端子3及び負極端子4が突出している。この電池1単体、又は該電池1と他の電池1とを組み合わせるケース（不図示）に収容してもよい。

【0011】

正極の電極材5は、集電体51、電極52、及び陽イオン交換膜（以下、イオン交換膜という）53を有する。 10

集電体51は矩形板状をなし、両平面には角型平板状の電極52が設けられている。イオン交換膜53は、電極52の側面及び平面、並びに集電体51の側面及び平面の露出部分を覆う。

【0012】

図3は電極材5の模式的平面図、図4は図3のIV-IV線断面図である。

図2～図4に示すように、イオン交換膜53は袋状をなし、袋の内部に集電体51、電極52を収容する。イオン交換膜53は、シート状の2枚のイオン交換膜の周縁部を接着することで袋状をなす。イオン交換膜53は、一枚の矩形状のイオン交換膜を長手方向の中央部で折り曲げて端部を合わせることで袋状をなしてもよい。 20

集電体51の周縁の一部からタブ51aが突出している。タブ51aはイオン交換膜53の周縁の一部から突出し、イオン交換膜53に接着層54を介して接着されている。イオン交換膜53のタブ51aが突出している部分以外の周縁部は熱溶着により接着されている。集電体51とタブ51aとは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。

【0013】

電極52は、硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、カーボン、及びバインダを有する。

硫黄としては、結晶性硫黄、不溶性硫黄、カーボンと複合化しているもの等が挙げられる。活物質はリチウムを含んでもよい。

カーボンとしては、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンファイバー（CNF）等が挙げられる。 30

バインダとしては、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HEP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

電極52上に保液層として多孔質ポリオレフィンフィルム又はガラスセパレータを設けてもよい。

集電体51としては、アルミニウム箔、カーボンでコートされたアルミ箔、ステンレス箔等やそれらに孔が開いた開孔箔、アルミメッシュ、ステンレスメッシュが挙げられる。 40

電極52、52及び集電体51は、袋状のイオン交換膜53内に収容されている。

【0014】

イオン交換膜53はフッ素系の陽イオン交換膜であるのが好ましい。フッ素系の陽イオン交換膜として、「ナフィオン」（登録商標、パーフルオロカーボンスルホン酸（PFSA）膜、デュポン社製）、「F-1850」（FuMA-Tech社製）等が挙げられる。

イオン交換膜53の厚みは、5～100 μ mであるのが好ましい。イオン交換膜53として厚み50 μ mの「ナフィオン」を用いた場合、180℃で、イオン交換膜53の端部同士を熱溶着できる。イオン交換膜53として厚み50 μ mの「F-1850」を用いた場合、200℃で、イオン交換膜53の端部同士を熱溶着できる。

イオン交換膜53のタブ51aが突出している部分の接着層54は、アンカー効果、物理 50

的相互作用、化学的相互作用等により、タブ51aをイオン交換膜53に接着可能な物質からなる。例えばアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂を用いることができる。

【0015】

袋状のイオン交換膜53内には電解液が注入されている。電解液として、リチウムイオンを伝導させるリチウム塩を溶解させた有機溶媒を使用する。正極側の電解液には、多硫化リチウムを溶解させた溶液を用いてもよい。Li塩としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(フルオロスルホン)イミド(LIFSI)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、テトラフルオロボロ酸リチウム(LiBF₄)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド(LIBETI)、過塩素酸リチウム等が挙げられる。有機溶媒としては、グライム系(エチレングリコールジメチルエーテル(モノグライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(エチルジグライム)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(ブチルジグライム))、テトラヒドロフラン(THF)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、炭酸エチレン(EC)、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸エチルメチル(EMC)、炭酸プロピレン(PC)、1,3-ジオキソラン(DOL)、炭酸フルオロエチレン(FEC)、炭酸ビニレン(VC)若しくはそれらいずれかの混合液等が挙げられる。

【0016】

負極の電極材6は、矩形板状の集電体61と、集電体61の両平面に設けられた角型平板状の電極62とを備える。

負極の電極材7は、矩形板状の集電体71と、集電体71の一平面に設けられた角型平板状の電極72とを備える。

電極62、72は金属リチウムからなる。

又は、電極62、72は、グラファイト、Si、SiO、Siと炭素との複合物、又はグラファイトとSi若しくはSiOとの混合物と、バインダと、カーボンとを有する。この場合、事前にリチウムをプレドープしてもよい。バインダとしては、SBR、CMC、フッ素系樹脂(PVDF、PVDF-HEP、PTFE)、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

電極62、72上に保液層として多孔質ポリオレフィンフィルム又はガラスセパレータを設けてもよい。

集電体61、71としては、銅箔、カーボンでコートされた銅箔やステンレス箔等やそれらに孔が開いた開孔箔が挙げられる。電極62、72が金属リチウムからなる場合、集電体61、71として、ステンレスメッシュを用いてもよい。

集電体61の周縁の一部からタブ61aが突出している。集電体61とタブ61aとは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。集電体71の周縁の一部からタブ71aが突出している。集電体71とタブ71aとは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。

【0017】

図2に示すように、図2の左側から順に電極材7、電極材5、電極材6、電極材5、電極材7が配置されている。電極72とイオン交換膜53との間には多孔質のセパレータ73が介在し、電極62とイオン交換膜53との間には多孔質のセパレータ63が介在する。セパレータ63、73としては、PP(ポリプロピレン)、PE(ポリエチレン)等の合成樹脂製のセパレータ、及びガラスセパレータ等が挙げられる。膨張及び収縮するときの柔軟性が良好であるという観点から合成樹脂製のセパレータが好ましい。

セパレータ63、73の平面面積は電極62、72の平面面積より大きく、イオン交換膜53の平面面積より小さいのが好ましい。これにより、例えばイオン交換膜53がPFSAからなる場合、PFSA内のPTFE骨格が電極62、72と接触して還元分解し、脱フッ素化が生じるのが防止される。

イオン交換膜 5 3 と一側面に対向するセパレータ 6 3、イオン交換膜 5 3 と他側面に対向するセパレータ 7 3 は、一体化されていてもよい。

【0018】

一方の電極材 5 のタブ 5 1 a は上側に延び、他方の電極材 5 のタブ 5 1 a は上側に延びた後、屈曲して一方の電極材 5 側に延び、端部が重ね合わされた状態で、正極端子 3 に接合されている。正極端子 3 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、正極端子 3 は外装体 2 に接着層 3 0 を介して接着されている。正極端子 3 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

電極材 6 のタブ 6 1 a は下側に延び、電極材 7、7 のタブ 7 1 a、7 1 a は下側に延びた後、屈曲して電極材 6 側に延び、それぞれの端部が重ね合わされた状態で、負極端子 4 に接合されている。負極端子 4 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、負極端子 4 は外装体 2 に接着層 4 0 を介して接着されている。負極端子 4 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

【0019】

外装体 2 は電解液非透過性の絶縁フィルムである。外装体 2 は、合成樹脂層、金属層、及び合成樹脂層の 3 層構造からなるラミネートシートからなるのが好ましい。外装体 2 は、2 枚のラミネートシートを合わせてなる。一枚のラミネートシートを長手方向の中央部で折り曲げて端部を合わせることにしてもよい。

合成樹脂層の材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン 6、ナイロン 6 6 等のポリアミド等が挙げられる。金属層の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、鉄、ステンレス、チタン、チタン合金等が挙げられる。

外装体 2 の厚みは特に限定されないが、15~250 μm であるのが好ましい。厚みが 15~250 μm である場合、十分な強度を有するとともに、電池の体積エネルギー密度が向上する。

外装体 2 内には、電解液が注入されている。

【0020】

以下、本実施の形態に係る電池 1 の製造方法について説明する。

正極の活物質、カーボン、バインダ、必要に応じ潤滑剤を混練して混練物を得る。該混練物を集電体 5 1 の両平面に、平面の延びる方向に等間隔に設ける。隣り合う混練物の間で集電体 5 1 を切断して乾燥させ、両平面に電極 5 2 を有する電極材を得る。電極材を、集電体 5 1 のタブ 5 1 a が周縁部から突出する状態で、2 枚のシート状のイオン交換膜により挟み、タブ 5 1 a が突出した部分以外の部分を熱溶着により接着して袋状のイオン交換膜 5 3 を得る。タブ 5 1 a が突出した部分は接着剤により接着層 5 4 を設けて接着する。これにより、電極 5 2 の側面及び平面、並びに集電体 5 1 の側面及び平面の露出部分がイオン交換膜 5 3 により覆われた電極材 5 が得られる。イオン交換膜 5 3 の全周を接着する前に、一部を残して、この部分から電解液を注入する。

【0021】

集電体 6 1 の両平面に、平面の延びる方向に等間隔で金属リチウム、又はグラファイト、Si、SiO、Si と炭素との複合物、又はグラファイトと Si 若しくは SiO の混合物と、バインダと、カーボンとを有する混練物を等間隔に設ける。隣り合う混練物の間で集電体 6 1 を切断して乾燥させ、両平面に電極 6 2 を有する電極材 6 を得る。同様に、集電体 7 1 の一平面に電極 7 2 が設けられた電極材 7 を得る。リチウムが含まれていない電極材を用いる場合は、事前に電極材 6、7 と金属リチウム箔を貼り合わせもよい。

【0022】

電極 7 2 とイオン交換膜 5 3 との間にセパレータ 7 3 が介在し、電極 6 2 とイオン交換膜 5 3 との間にはセパレータ 6 3 が介在する状態で、電極材 7、電極材 5、電極材 6、電極材 5、電極材 7 を配置する。

電極材 7、電極材 5、電極材 6、電極材 5、電極材 7 をシート状の 2 枚のラミネートフィルムで挟み、周縁部の一部を残して熱溶着により接着し、袋状の外装体 2 を形成する。正極端子 3 及び負極端子 4 の突出部分は接着層 3 0、4 0 を介して接着する。前記周縁部の

10

20

30

40

50

残した部分から電解液を注入した後、該部分を封止する。

以上のようにして電池 1 が製造される。

【0023】

以上のように構成された電池 1 は、電極材 5 の電極 5 2 がイオン交換膜 5 3 により覆われているので、電極 5 2 と電極 7 2、電極 5 2 と電極 6 2 とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制することができる。

【0024】

実施の形態 2.

実施の形態 2 に係る電池 10 は、負極の電極材 8 の構成が負極の電極材 6 の構成と異なること以外は、実施の形態 1 に係る電池 1 と同様の構成を有する。

10

図 5 は、電池 10 を示す模式的断面図である。図 5 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電極材 8 は、矩形板状の集電体 8 1 と、集電体 8 1 の両平面に設けられた角型平板状の電極 8 2 と、セパレータ 8 3 とを備える。集電体 8 1、電極 8 2、セパレータ 8 3 の材質は、集電体 6 1、電極 6 2、セパレータ 6 3 の材質と同様である。

セパレータ 8 3 は、電極 8 2 の側面及び平面、並びに集電体 8 1 の側面及び平面の露出部分を覆う。セパレータ 8 3 は袋状をなし、袋状の内部に集電体 8 1、電極 8 2 を収容する。セパレータ 8 3 は、シート状の 2 枚のセパレータの周縁部を接着することで袋状をなす。セパレータ 8 3 は、一枚の矩形状のセパレータを長手方向の中央部で折り曲げて端部を合わせることで袋状をなしてもよい。

20

【0025】

集電体 8 1 の周縁の一部からタブ 8 1 a が突出している。タブ 8 1 a はセパレータ 8 3 の周縁の一部から突出しており、セパレータ 8 3 に接着層 8 4 を介して接着されている。セパレータ 8 3 のタブ 8 1 a が突出している部分以外の端部同士は接着層 8 4 により接着されている。接着層 8 4 の材質としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。セパレータがポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂の場合、セパレータ同士を熱溶着してもよい。この場合、接着層 8 4 はなくてもよい。

電極材 8 のタブ 8 1 a は下側に延び、電極材 7、7 のタブ 7 1 a、7 1 a は下側に延びた後、屈曲して電極材 8 側に延び、それぞれの端部が重ね合わされた状態で、負極端子 4 に接合されている。負極端子 4 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、負極端子 4 は外装体 2 に接着層 4 0 を介して接着されている。負極端子 4 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。集電体 8 1 とタブ 8 1 a とは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。

30

【0026】

本実施の形態においては、正極の電極材 5 とともに、負極の電極材 8 も袋化されているので、電極材 5、8、5 を積層するときの組み立て性が良好である。

なお、セパレータ 8 3 を陽イオン交換膜で覆うことにしてもよい。そして、イオン交換膜をセパレータ 8 3 と一体化してもよい。この場合、イオン交換膜の平面面積をセパレータ 8 3 の平面面積より大きくし、イオン交換膜の端部同士を熱溶着して袋化する。

【0027】

40

実施の形態 3.

実施の形態 3 に係る電池 12 は、集電体の構成が異なり、プレードプ用のリチウム供給部材 9 を有すること以外は、実施の形態 1 に係る電池 1 と同様の構成を有する。

図 6 は、電池 12 を示す模式的断面図である。図 6 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

正極の電極材 5 の集電体 5 5 は電極 5 2 に対向する部分において複数の貫通孔 5 5 a を有する。負極の電極材 6、7 の集電体 6 4、7 4 は電極 6 2、7 2 に対向する部分において複数の貫通孔 6 4 a、7 4 a を有する。

【0028】

一方の電極材 5 のタブ 5 5 b は上側に延び、他方の電極材 5 のタブ 5 5 b は上側に延びた

50

後、屈曲して一方の電極材 5 側に延び、端部が重ね合わされた状態で、正極端子 3 に接合されている。電極材 6 のタブ 6 4 b は下側に延び、電極材 7、7 のタブ 7 4 b、7 4 b は下側に延びた後、屈曲して電極材 6 側に延び、それぞれの端部が重ね合わされた状態で、負極端子 4 に接合されている。

電池 1 2 においては、電極材 7 にリチウム供給部材 9 を隣接させている。リチウム供給部材 9 は、銅箔又はステンレス箔からなる導電材 9 1 と、リチウム箔 9 2 と、セパレータ 9 3 とを有する。導電材 9 1 の周縁の一部から突出した端子 9 1 a は、下側に延び、外装体 2 の周縁の一部から突出しており、端子 9 1 a の端部は外装体 2 に接着層 9 4 を介して接着されている。端子 9 1 a の端部は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

10

リチウム箔 9 2 と、電極材 7 の集電体 7 4 との間にセパレータ 9 3 が介在する。セパレータ 9 3 の材質としては、セパレータ 7 3 の材質と同様のものを用いることができる。

【0029】

本実施の形態によれば、負極の活物質がグラファイト、Si、SiO、Si と炭素との複合物、又はグラファイトと Si 若しくは SiO の混合物等からなる場合、リチウム箔 9 2 と電極 7 2 とを短絡させることによりリチウムのプレドープを容易に行うことができる。リチウム箔 9 2 から電子が電極 7 2 へ流れるとともに、リチウムイオンが電解液中に放出され、リチウムイオンが、集電体 5 5、6 4、7 4 の貫通孔 5 5 a、6 4 a、7 4 a を通過して拡散し、負極の電極 6 2、7 2 にドープされる。

なお、集電体 5 5、6 4、7 4 は網目構造を有するものであってもよい。集電体 5 5、6 4、7 4 が網目構造を有する場合として、エキスパンドメタル及び金網状のものが挙げられる。リチウム供給部材 9 は再封止時に、取り出してもよい。

20

【0030】

実施の形態 4.

実施の形態 4 に係る電池 1 3 は、電極材の積層の構成が実施の形態 1 に係る電池 1 と異なる。

図 7 は、電池 1 3 を示す模式的断面図である。図 7 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電池 1 3 は、正極の電極材 5 と、負極の電極材 7、7、とを備える。電極材 5 及び電極材 7 の構成は実施の形態 1 に係る電極材 5 及び電極材 7 の構成と同様である。

30

電池 1 3 において、図 7 の左側から順に電極材 7、電極材 5、電極材 7 が配置されている。

電極材 5 のタブ 5 1 a は上側に延び、正極端子 3 に接合されている。正極端子 3 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、正極端子 3 は外装体 2 に接着層 3 0 を介して接着されている。正極端子 3 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

一方の電極材 7 のタブ 7 1 a は下側に延び、他方の電極材 7 のタブ 7 1 a は下側に延びた後、屈曲して一方の電極材 7 側に延び、端部が重ね合わされた状態で、負極端子 4 に接合されている。負極端子 4 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、負極端子 4 は外装体 2 に接着層 4 0 を介して接着されている。負極端子 4 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

40

以上のように構成された電池 1 3 は、正極の電極材 5 の電極 5 2 がイオン交換膜 5 3 により覆われているので、電極 5 2 と電極 7 2 とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制することができる。

【0031】

実施の形態 5.

実施の形態 5 に係る電池 1 6 は、負極の電極材 1 1 が袋状のイオン交換膜 1 1 3 を有すること以外は、実施の形態 1 に係る電池 1 と同様の構成を有する。

図 8 は、電池 1 6 を示す模式的断面図である。図 8 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。電池 1 6 においては、正極の電極材 1 4、負極の電極材 1 1、

50

正極の電極材 1 5、電極材 1 1、及び電極材 1 4 が、この順に配置されている。

【0032】

負極の電極材 1 1 は、集電体 1 1 1、電極 1 1 2、イオン交換膜 1 1 3、及びセパレータ 1 1 4 を有する。

集電体 1 1 1 は矩形板状をなし、両平面に角型平板状の電極 1 1 2 が設けられている。イオン交換膜 1 1 3 は、電極 1 1 2 の側面及び平面、並びに集電体 1 1 1 の側面及び平面の露出部分を覆う。イオン交換膜 1 1 3 は、シート状の 2 枚のイオン交換膜の周縁部を接着することで袋状をなす。イオン交換膜 1 1 3 は、一枚の矩形形状のイオン交換膜を長手方向の中央部で折り曲げて端部を合わせることで袋状をなしてもよい。電極 1 1 2 の外面とイオン交換膜 1 1 3 との間にセパレータ 1 1 4 が介在する。セパレータ 1 1 4 の平面面積は電極 1 1 2 の平面面積より大きく、イオン交換膜 1 1 3 の平面面積より小さい。集電体 1 1 1、電極 1 1 2、イオン交換膜 1 1 3、及びセパレータ 1 1 4 の材質は、集電体 6 1、電極 6 2、イオン交換膜 5 3、及びセパレータ 6 3 の材質と同様である。イオン交換膜 1 1 3 とセパレータ 1 1 4 とは一体化されていてもよい。

10

【0033】

正極の電極材 1 4 は、矩形板状の集電体 1 4 1 と、集電体 1 4 1 の一平面に設けられた角型平板状の電極 1 4 2 とを備える。

正極の電極材 1 5 は、矩形板状の集電体 1 5 1 と、集電体 1 5 1 の両平面に設けられた角型平板状の電極 1 5 2 とを備える。

電極材 1 4、1 5 の部材の材質は、電極材 5 の部材の材質と同様である。

20

【0034】

集電体 1 1 1 の周縁の一部からタブ 1 1 1 a が突出している。タブ 1 1 1 a はイオン交換膜 1 1 3 の周縁の一部から突出しており、イオン交換膜 1 1 3 に接着層 1 1 5 を介して接着されている。イオン交換膜 1 1 3 のタブ 1 1 1 a が突出している部分以外の端部同士は熱溶着により接着されている。接着層 1 1 5 の材質としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂等が挙げられる。集電体 1 1 1 とタブ 1 1 1 a とは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。

一方の電極材 1 1 のタブ 1 1 1 a は上側に延び、他方の電極材 1 1 のタブ 1 1 1 a は上側に延びた後、屈曲して一方の電極材 1 1 側に延び、端部が重ね合わされた状態で、負極端子 4 に接合されている。負極端子 4 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、負極端子 4 は外装体 2 に接着層 4 0 を介して接着されている。負極端子 4 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。

30

電極材 1 4、1 5 の集電体 1 4 1、1 5 1 の周縁の一部からタブ 1 4 1 a、1 5 1 a が突出している。電極材 1 5 のタブ 1 5 1 a は下側に延び、電極材 1 4、1 4 のタブ 1 4 1 a、1 4 1 a は下側に延びた後、屈曲して電極材 1 5 側に延び、それぞれの端部が重ね合わされた状態で、正極端子 3 に接合されている。正極端子 3 は外装体 2 の周縁の一部から突出しており、正極端子 3 は外装体 2 に接着層 3 0 を介して接着されている。正極端子 3 は、中央部がシーラントに覆われた状態で、外装体 2 に接着されてもよい。集電体 1 4 1、1 5 1 とタブ 1 4 1 a、1 5 1 a とは一体で形成されていてもよいし、別体で形成されていてもよい。

40

【0035】

以上のように構成された電池 1 6 は、負極の電極材 1 1 の電極 1 1 2 がイオン交換膜 1 1 3 により覆われているので、電極 1 1 2 と電極 1 4 2、電極 1 1 2 と電極 1 5 2 とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制することができる。

イオン交換膜 1 1 3 の内面にセパレータ 1 1 4 を配置しているので、イオン交換膜 1 1 3 と電極 1 1 2 とが直接接触してイオン交換膜 1 1 3 が分解するのが抑制されている。セパレータ 1 1 4 の平面面積は電極 1 1 2 の平面面積より大きく、イオン交換膜 1 1 3 の平面面積より小さいので、上述の分解を良好に抑制するとともに、イオン交換膜 1 1 3 の端部同士を熱溶着することができる。

【0036】

50

本発明に係る電池は、適宜の数の正極の電極材と、負極の電極材とを組みあわせて積層することができる。正極及び負極の電極材は、集電体の一平面に電極が設けられているものと、集電体の両平面に電極が設けられているものとを組み合わせることができる。複数の正極の電極材と、負極の電極材とを積層して、電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【0037】

以上のように、本発明の一態様に係るリチウム硫黄電池は、平板状の第1集電体、該第1集電体の各平面上に設けられ、同一の極性を有する2つの第1電極、並びに前記第1集電体及び前記第1電極を収容する袋状の陽イオン交換膜を有する第1電極材と、平板状の第2集電体、及び前記陽イオン交換膜を介して前記第1電極に対向する前記第2集電体の平面上に設けられ、前記第1電極とは極性が異なる第2電極を有する第2電極材と備え、前記第1電極及び前記第2電極のうちの一方は硫黄を含む活物質を有する正極であり、他方はリチウムを含む活物質を有する負極である。

10

【0038】

上記構成によれば、第1電極材の第1電極がイオン交換膜により覆われているので、正極と負極とが良好に分離され、充放電容量及び充放電効率の低下を抑制することができる。

【0039】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第2電極材は、前記第2集電体の両平面上に2つの前記第2電極を有し、前記第1電極材と前記第2電極材とが積層されていてもよい。

【0040】

上記構成によれば、複数の正極及び負極を積層して、エネルギー密度を高めることができる。

20

【0041】

上述のリチウム硫黄電池において、前記陽イオン交換膜と、該陽イオン交換膜と隣り合う前記負極との間に多孔質のセパレータを有してもよい。

【0042】

上記構成によれば、陽イオン交換膜と負極とが直接接触して、陽イオン交換膜が分解するのが防止される。

【0043】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第2電極は負極であり、前記第2電極材は、前記第2集電体及び前記第2電極を収容する袋状の前記多孔質のセパレータを備えてもよい。

30

【0044】

上記構成によれば、陽イオン交換膜と負極とが直接接触して、陽イオン交換膜が分解するのが良好に防止される。そして、第1電極材と第2電極材とを積層するときの組み立て性が良好である。

【0045】

上述のリチウム硫黄電池において、前記セパレータは、合成樹脂製であってもよい。

【0046】

上記構成によれば、膨張又は収縮するときの柔軟性が良好である。

【0047】

上述のリチウム硫黄電池において、前記セパレータの平面面積は、前記陽イオン交換膜の平面面積よりも小さく、前記負極の平面面積よりも大きいてもよい。

40

【0048】

上記構成によれば、陽イオン交換膜の周縁部を熱溶着により接着することができる。容易に確実に陽イオン交換膜を袋化できる。そして、陽イオン交換膜と負極との接触が良好に防止される。

【0049】

上述のリチウム硫黄電池において、陽イオン交換膜は、フッ素系陽イオン交換膜であってもよい。

【0050】

50

上記構成によれば、物理的、化学的に安定である。

【0051】

上述のリチウム硫黄電池において、前記陽イオン交換膜の端部は熱溶着により封止され、前記陽イオン交換膜の厚みは、5～100 μ mであってもよい。

【0052】

上記構成によれば、陽イオン交換膜の端部同士を熱溶着により容易に接着することができる。

【0053】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体又は前記第2集電体は、複数の貫通孔を有してもよい。

【0054】

上記構成によれば、容易に負極にリチウムのプレドープを行うことができる。

【0055】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体又は前記第2集電体は、網目構造を有してもよい。

【0056】

上記構成によれば、容易に負極にリチウムのプレドープを行うことができる。

【0057】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1電極材は、前記第1集電体の周縁の一部から突出したタブが前記陽イオン交換膜の周縁の一部から突出しており、該タブは前記陽イオン交換膜に接着層を介して接着されてもよい。

【0058】

陽イオン交換膜とタブとは直接接着することはできない。上記構成によれば、陽イオン交換膜とタブとは接着層により接着される。

【0059】

本発明の一態様に係るリチウム硫黄電池の製造方法は、硫黄を含む活物質を有する正極と、リチウムを含む活物質を有する負極とを有するリチウム硫黄電池の製造方法であって、平板状の第1集電体の各平面上に同一の極性を有する2つの第1電極を設け、前記第1電極が設けられた前記第1集電体を陽イオン交換膜により覆い、該陽イオン交換膜の端部を接着して第1電極材を作製し、平板状の第2集電体の平面上に前記第1電極とは極性が異なる第2電極を設けて第2電極材を作製し、前記第1電極材及び前記第2電極材を、前記第1電極と前記第2電極とが対向するように配置し、前記第1電極材及び前記第2電極材を外装体により覆う。

【0060】

上記構成によれば、粘着剤及びシーラントを用いることなく、イオン交換膜により正極と負極とを良好に分離することができ、良好な充放電容量及び充放電効率を有するリチウム硫黄電池が得られる。

【0061】

本発明は上述した実施の形態の内容に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。即ち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態も本発明の技術的範囲に含まれる。

各電極材の材質、構成、及び個数、電極の極性、並びにイオン交換膜及び外装体の接着方法等も実施の形態1～5において説明した場合に限定されるものではない。

【0062】

第1電極材と第2電極材とを積層して電池を構成する場合には限定されない。集電体の平面に間欠的に正極を複数設けて正極の電極材を得、集電体の平面に間欠的に負極を複数設けて負極の電極材を得、2つの電極材間に、各電極材の各電極が対向する状態でイオン交換膜を介在させ、2つの電極材及びイオン交換膜の端部を接着して電極ユニットを得る。この電極ユニットを、電極が一方向に並ぶように、つづら折りに折り畳むことにより、集電体を挟んで2つの正極が対向した状態でイオン交換膜により袋状に覆われる構成にして

10

20

30

40

50

もよい。同様に、集電体を挟んで2つの負極が対向した状態でイオン交換膜により袋状に覆われる。電極ユニットをつづら折りに折り畳む代わりに、巻回することにより、上述の構成を得ることにしてもよい。

【符号の説明】

【0063】

1、10、12、13、16 リチウム硫黄電池

2 外装体

3 正極端子

4 負極端子

5、6、7、8、11、14、15 電極材

10

51、55、61、64、71、74、81、111、141、151 集電体

51a、55b、61a、64b、71a、74b、81a、111a、141a、15

1a タブ

52、62、72、82、112、142、152 電極

53、113 イオン交換膜

54、84、115 接着層

63、73、83、114 セパレータ

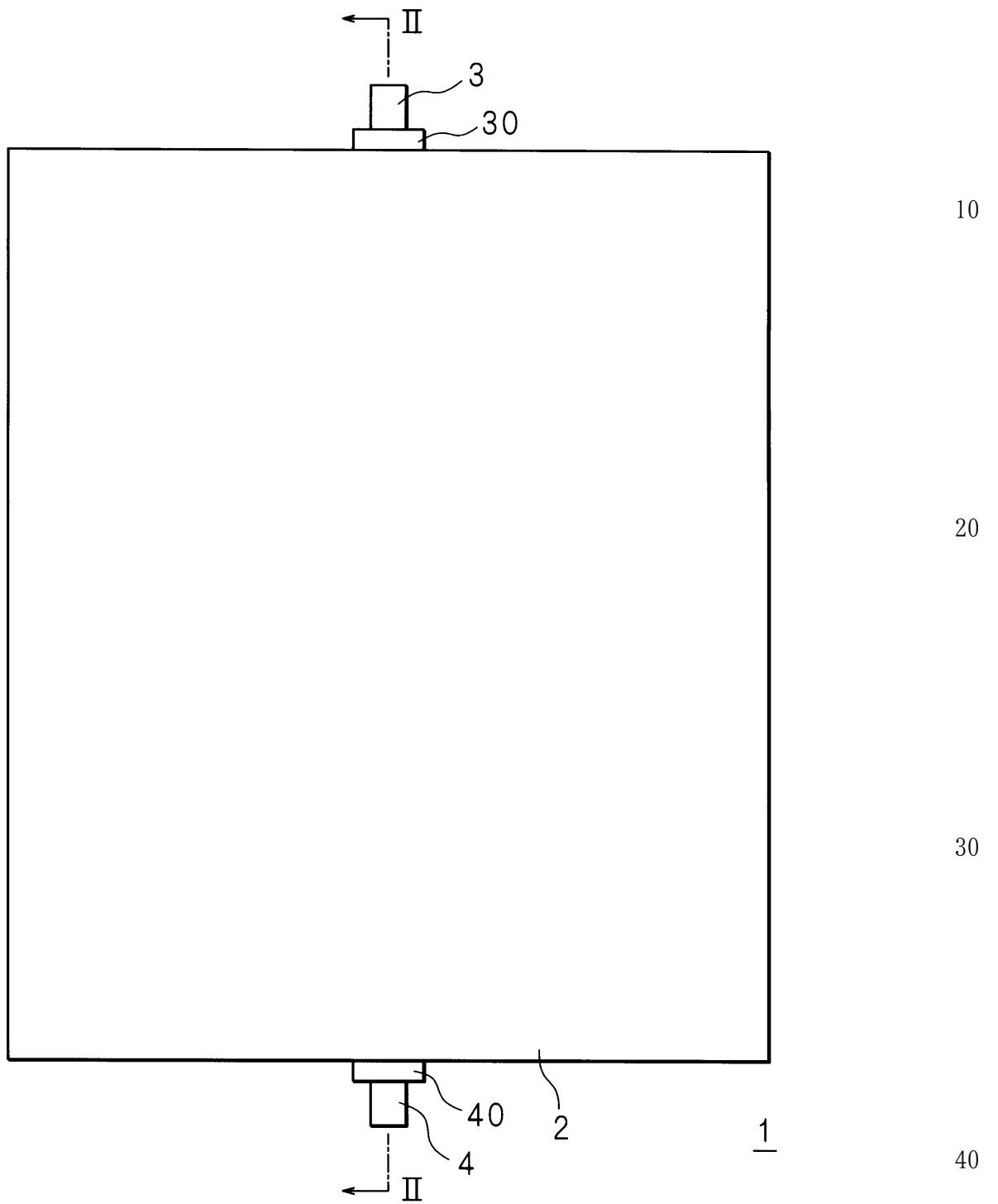
20

30

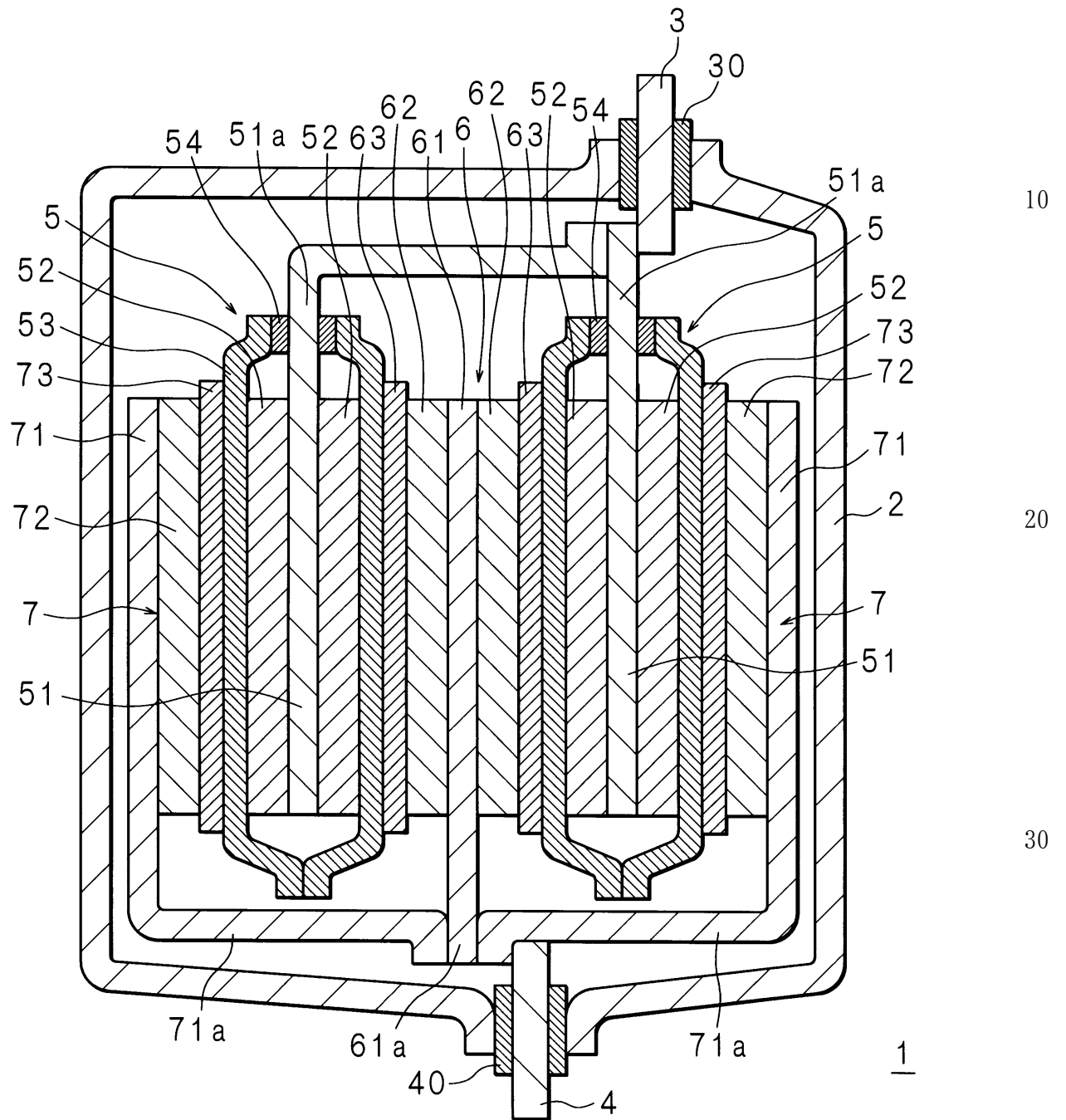
40

50

【図 1】



【図2】



10

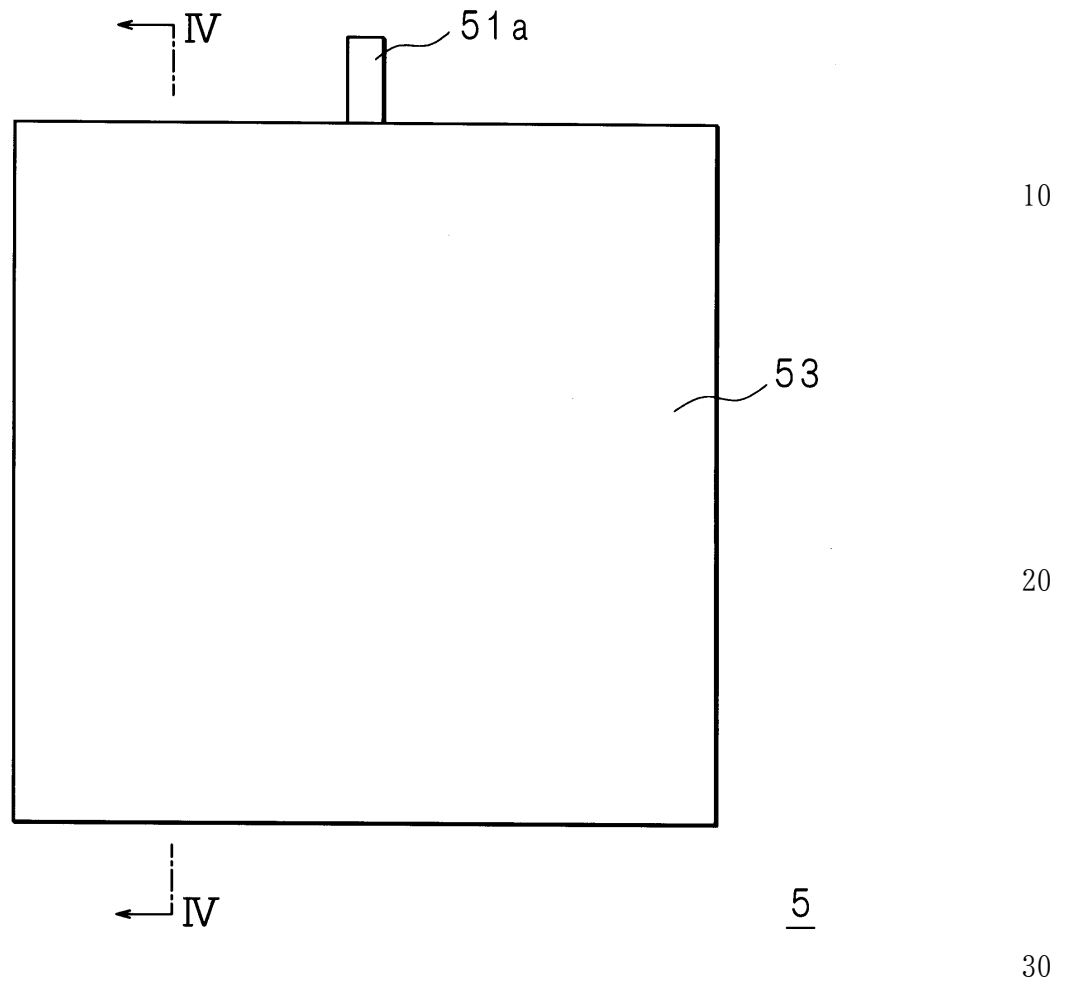
20

30

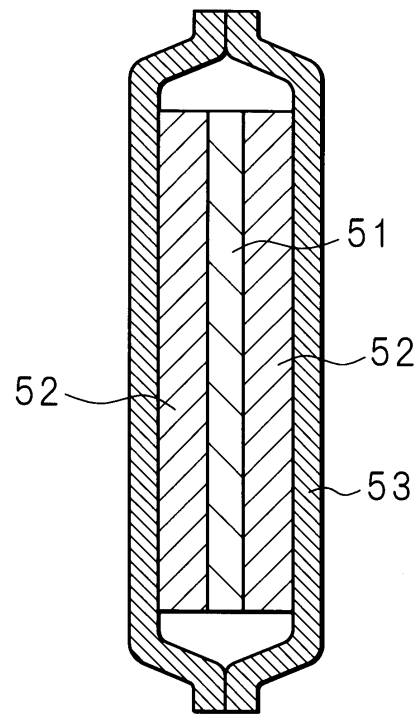
40

50

【図3】



【図4】

5

10

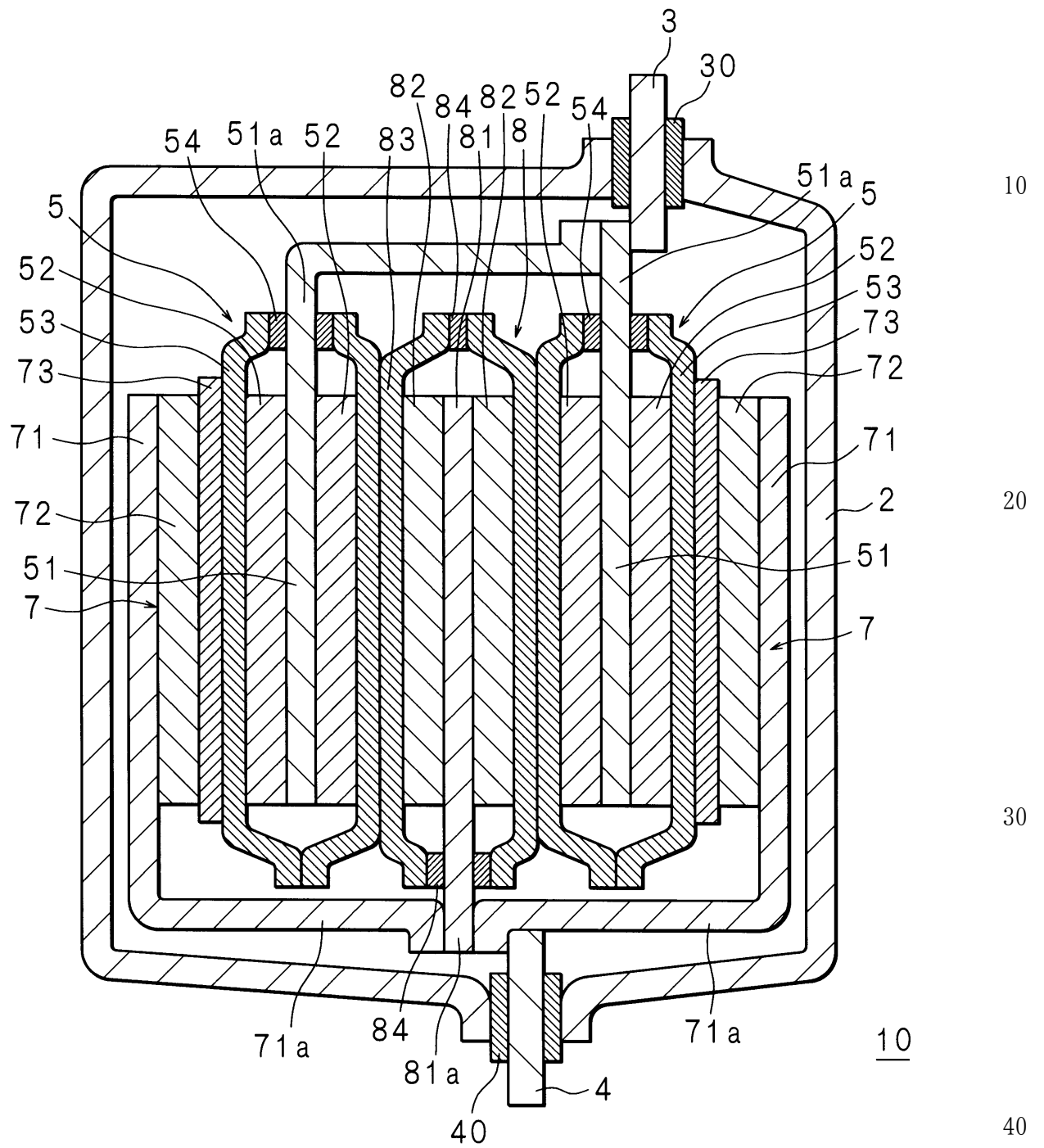
20

30

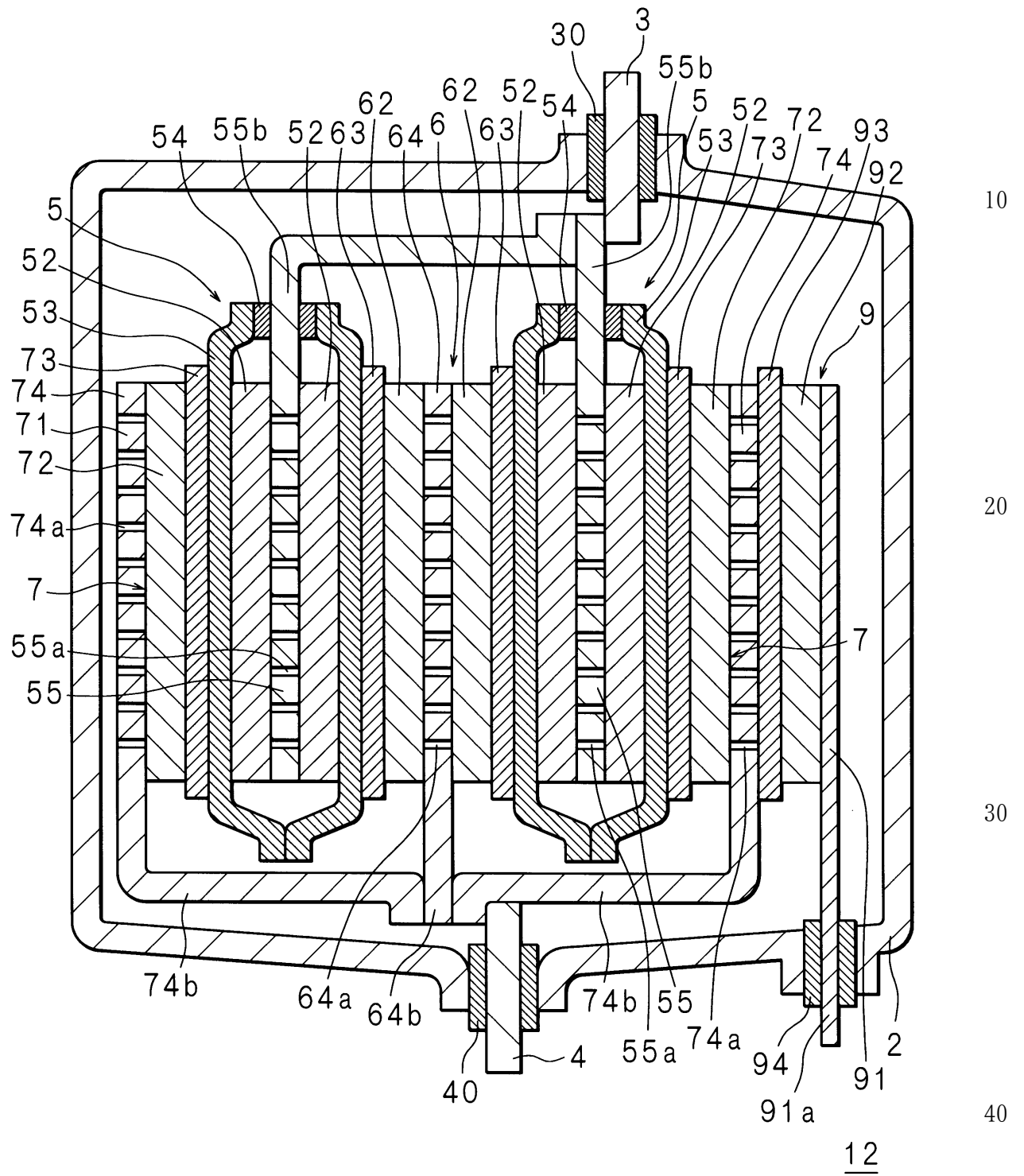
40

50

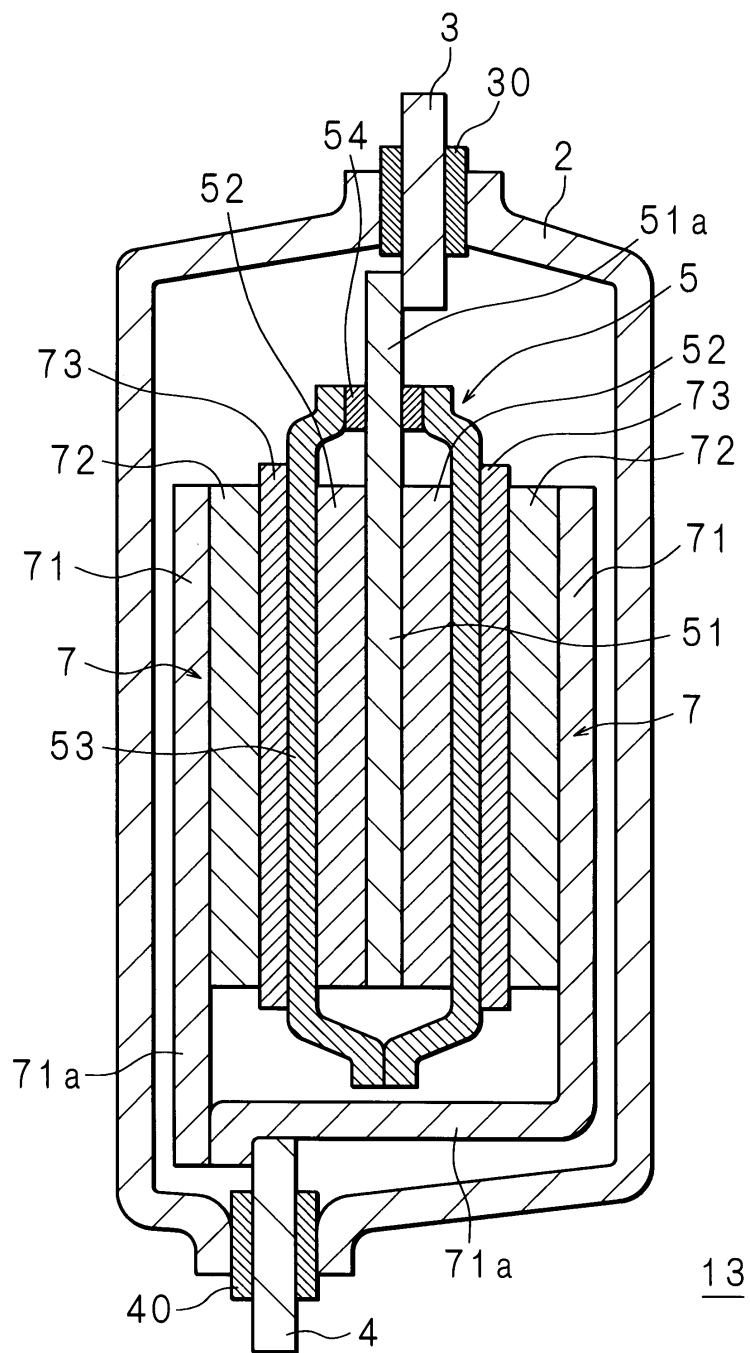
【図5】



【図6】



【図7】



10

20

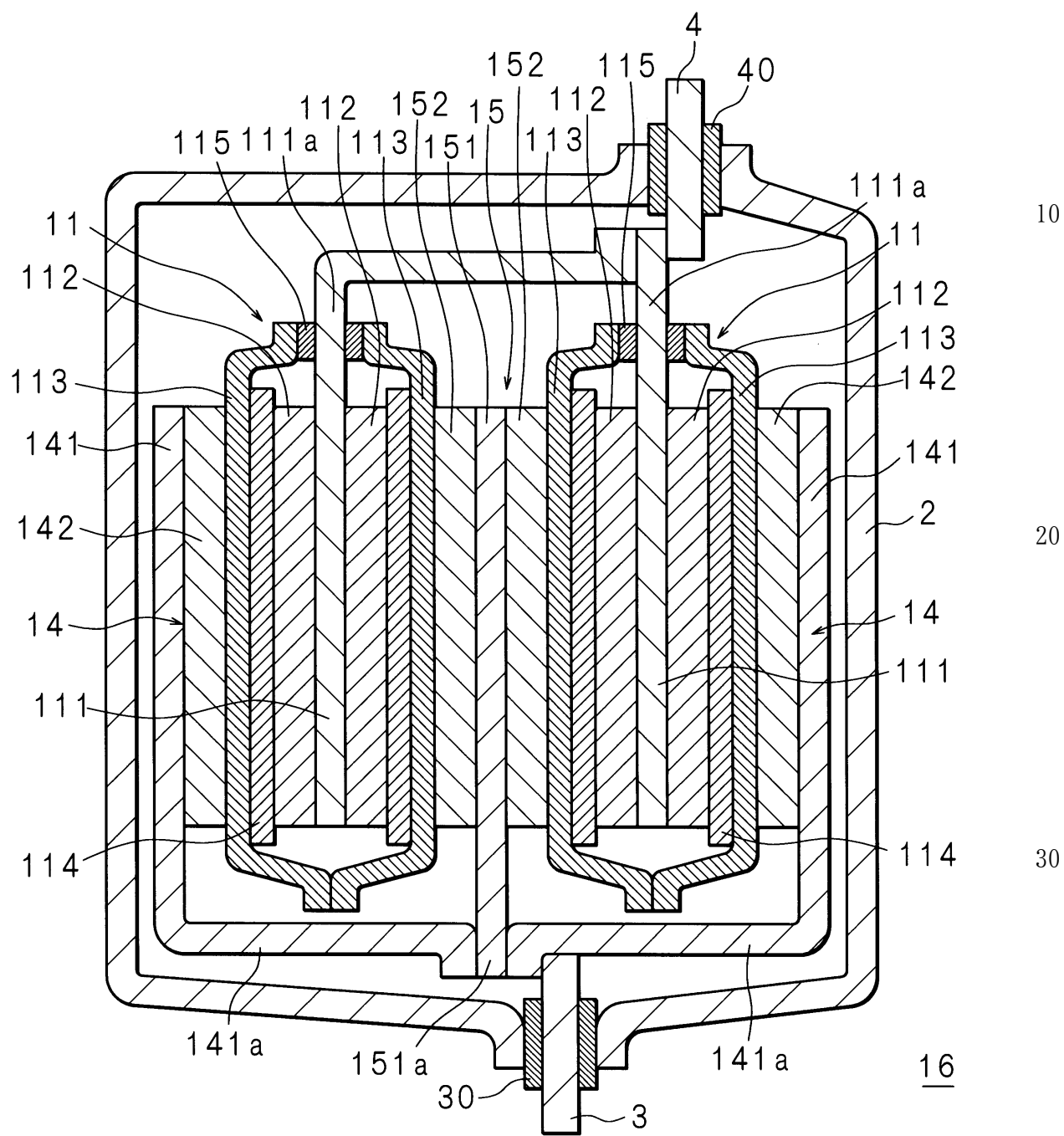
30

13

40

50

【図8】



10

20

30

40

50

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/74</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/74</i> A
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0585</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/74</i> C
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/414</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0585</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/426</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/414</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/46</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/426</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/466</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/46</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>50/489</i>	<i>(2021.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>50/466</i>
			<i>H 0 1 M</i>	<i>50/489</i>

- (72)発明者 桜庭 孝仁
愛知県名古屋市長区瑞穂区苗代町１５番１号 ブラザー工業株式会社内
- (72)発明者 大田 卓
愛知県名古屋市長区瑞穂区苗代町１５番１号 ブラザー工業株式会社内

審査官 立木 林

- (56)参考文献 国際公開第２０１５／０８３３１４ (WO, A1)
国際公開第２０１７／０６４８４２ (WO, A1)
特表２０１７－５３５０３６ (JP, A)
特表２０１５－５３１９７８ (JP, A)
特表２０１８－５１８０２６ (JP, A)
特開２０１５－６０６２６ (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------|----------------------------------|
| <i>H 0 1 M</i> | <i>5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4 / 0 0 - 4 / 6 2</i> |
| <i>H 0 1 M</i> | <i>4 / 6 4 - 4 / 8 4</i> |