#### (19) **日本国特許庁(JP)**

# (12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第6658512号 (P6658512)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

| (51) Int.Cl. |         |           | F I  |         |   |          |          |
|--------------|---------|-----------|------|---------|---|----------|----------|
| HO1M         | 10/052  | (2010.01) | HO1M | 10/052  |   |          |          |
| HO1M         | 4/38    | (2006.01) | HO1M | 4/38    | Z |          |          |
| HO1M         | 10/0569 | (2010.01) | HO1M | 10/0569 |   |          |          |
| HO1M         | 10/0568 | (2010.01) | HO1M | 10/0568 |   |          |          |
| HO1M         | 4/13    | (2010.01) | HO1M | 4/13    |   |          |          |
|              |         |           |      |         |   | 講求項の数 16 | (全 32 百) |

請求項の数 16 (全 32 貝)

(21) 出願番号 特願2016-515850 (P2016-515850)

(86) (22) 出願日 平成27年4月10日 (2015.4.10)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/002030

(87) 国際公開番号 W02015/166636

(87) 国際公開日 平成27年11月5日 (2015.11.5) 審査請求日 平成29年10月11日 (2017.10.11)

(31) 優先権主張番号 特願2014-95184 (P2014-95184) (32) 優先日 平成26年5月2日 (2014.5.2)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

日本国 (JP)

||(73)特許権者 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市東神足1丁目1〇番1号

||(74)代理人 100082762

弁理士 杉浦 正知

||(74)代理人 100123973

弁理士 杉浦 拓真

||(72)発明者 福島 和明

東京都港区港南1丁目7番1号

ソニー株式会社内

(72) 発明者 武志 一正

東京都港区港南1丁目7番1号

ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電解液、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力システム

# (57)【特許請求の範囲】

#### 【請求項1】

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と

を備え、

上記電解液は、

<u>Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が10mM以下である</u>液状錯体および液状塩のうちの少なくと も1種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

上記電解液中の L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、10 m M 以上400 m M 以下の範囲内である電池。

#### 【請求頃2】

上記電解液は、<u>Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が10mM以下である</u>他の溶媒をさらに含んでいる請求項1に記載の電池。

### 【請求項3】

上記液状錯体は、グライム・リチウム塩錯体であり、

上記液状塩は、イオン液体である請求項1または2に記載の電池。

#### 【請求項4】

上記溶媒は、エーテル系溶媒およびスルホン系溶媒のうちの少なくとも 1 種を含んでいる請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池。

(2)

#### 【請求項5】

上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種と上記溶媒との体積比[(上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種):(上記溶媒)]は、95:5~50:50の範囲内である請求項1から4のいずれかに記載の電池。

#### 【 請 求 項 6 】

<u>リ</u>チウム塩を溶解した状態における上記溶媒の $Li_2S_8$ の飽和硫黄濃度は、400mM以上である請求項1から5のいずれかに記載の電池。

#### 【請求項7】

上記他の溶媒は、フッ素化エーテルおよび芳香族系化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる請求項 2 に記載の電池。

#### 【請求項8】

上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種および上記他の溶媒と、上記溶媒との体積比[(上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種および上記他の溶媒):(上記溶媒)]は、95:5~50:50の範囲内である請求項2または7に記載の電池。

#### 【請求項9】

上記正極の面密度は、1.0 mg/cm<sup>2</sup>以上である請求項1<u>から8のいずれか</u>に記載の電池。

# 【請求項10】

L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度が 1 0 m M 以下である</u>液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

LiっS。の飽和硫黄濃度が、10mM以上400mM以下の範囲内である電解液。

#### 【請求項11】

請求項1から9のいずれかに記載の上記電池を備える電池パック。

#### 【請求項12】

請求項1から9のいずれかに記載の上記電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

# 【請求項13】

請求項1から9のいずれかに記載の上記電池と、

上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と を備える電動車両。

#### 【請求項14】

請求項1から9のいずれかに記載の上記電池を備え、

上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

#### 【請求項15】

他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、

上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う請求項1/4に記載の蓄電装置。

#### 【請求項16】

請求項1から9のいずれかに記載の上記電池を備え、

上記電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

# [0001]

本技術は、電解液、電池、電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力シス

10

20

00

30

40

テムに関する。詳しくは、硫黄を含む正極を備える電池に関する。

#### 【背景技術】

#### [0002]

リチウムイオン電池に比べて蓄電性能の大幅な向上が期待される二次電池として、正極活物質として硫黄を用いたリチウム硫黄電池が注目されている。一般的なリチウム硫黄電池においては、正極に硫黄、負極にリチウム金属、電解液にリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)を含む非水電解液が用いられている。現在提案されているリチウム硫黄電池の多くは、硫黄正極活物質が電解液に溶解した状態で作動する、いわゆるカソライトタイプの電池である

[0003]

10

しかしながら、カソライトタイプのリチウム硫黄電池においては、充放電の過程で、正極に含まれる硫黄が電解液中のリチウムイオンと反応し、ポリスルフィド(Li₂Sχ)として徐々に電解液中に溶出するため、レドックシャトルが起こり、サイクル安定性が悪いという問題がある。

#### [0004]

そこで、正極に含まれる硫黄の電解液への溶出を抑制する技術が検討されている。例えば特許文献 1 では、グライムとアルカリ金属塩とが錯体を形成している電解液を用いることで、ポリスルフィド(Li $_2$  S  $_x$ )の溶出を抑制した非カソライトタイプのリチウム硫黄電池が提案されている。

【先行技術文献】

20

#### 【特許文献】

[0005]

【特許文献1】特開2012-109223号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

しかしながら、上記電解液を用いると、正極に含まれる硫黄と電解液中のリチウムイオンとの反応が低下し、容量が低下し、サイクル特性が安定しなくなる虞がある。特に、このような特性の低下は、高面密度の正極を用いた場合に著しい。

[0007]

30

したがって、本技術の目的は、高容量で、かつサイクル安定性が得られる電解液および その電解液を備える電池、ならびにその電池を備える電池パック、電子機器、電動車両、 蓄電装置ならびに電力システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0008]

上述の課題を解決するために、第1の技術は、

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

雷解液と

を備え、

40

50

電解液は、

L i  $_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度が 1 0 m M 以下である液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

電解液中の L  $i_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電池である。

[0009]

第2の技術は、

Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が10mM以下である液状錯体および液状塩のうちの少なくと

#### も 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、10mM以上400mM以下の範囲内である電解液である

[0010]

第3の技術は、第1の技術の電池を備える電池パックである。

[0011]

第4の技術は、

第1の技術の電池を備え、

電池から電力の供給を受ける電子機器である。

[0012]

第5の技術は、

第1の技術の電池と、

電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

を備える電動車両である。

[0013]

この電動車両において、変換装置は、典型的には、二次電池から電力の供給を受けてモータを回転させ、駆動力を発生させる。このモータは、回生エネルギーを利用することもできる。また、制御装置は、例えば、二次電池の電池残量に基づいて車両制御に関する情報処理を行う。この電動車両は、例えば、電気自動車、電動バイク、電動自転車、鉄道車両などのほか、いわゆるハイブリッド車も含む。

[0014]

第6の技術は、第1の技術の電池を備え、

電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置である。

[0015]

この蓄電装置の用途は問わず、基本的にはどのような電力システムまたは電力装置にも 用いることができるが、例えば、スマートグリッドに用いることができる。

[0016]

第7の技術は、

第1の技術の電池を備え、

電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から電池に電力が供給される電力システムである。

[0017]

この電力システムは、およそ電力を使用するものである限り、どのようなものであって もよく、単なる電力装置も含む。この電力システムは、例えば、スマートグリッド、家庭 用エネルギー管理システム(HEMS)、車両など含み、蓄電も可能である。

【発明の効果】

[0018]

以上説明したように、本技術によれば、高容量で、かつサイクル安定性が得られる。

【図面の簡単な説明】

[0019]

【図1】本技術の第1の実施形態に係る二次電池の一構成例を示す断面図である。

【図2】図1に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本技術の第2の実施形態に係る二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。

【図4】図3のIV-IV線に沿った巻回電極体の断面図である。

【図5】本技術の第3の実施形態に係る電子パックおよび電子機器の一構成例を示すブロック図である。

【図6】本技術の第4の実施形態に係る蓄電システムの一構成例を示す概略図である。

10

20

30

40

- 【図7】本技術の第5の実施形態に係る電動車両の一構成を示す概略図である。
- 【図8】図8A~図8Cはそれぞれ、比較例1-1、実施例1-2、1-3のコインセルのサイクル特性を示す図である。
- 【図9】図9A、図9Bはそれぞれ、実施例1-4、比較例1-2のコインセルのサイクル特性を示す図である。
- 【図 1 0 】実施例 1 2、比較例 1 1、 1 3、 1 4 のコインセルのサイクル特性を示す図である。

# 【発明を実施するための形態】

# [0020]

本技術の実施形態について以下の順序で説明する。

- 1.第1の実施形態(円筒型電池の例)
- 2. 第2の実施形態(扁平型電池の例)
- 3. 第3の実施形態(電池パックおよび電子機器の例)
- 4. 第4の実施形態(蓄電システムの例)
- 5.第5の実施形態(電動車両の例)

#### [0021]

< 1 . 第 1 の実施形態 >

#### [電池の構成]

図1は、本技術の第1の実施形態に係る二次電池の一構成例を示す断面図である。この二次電池は、非水電解質二次電池、より具体的にはリチウム硫黄電池である。この二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、一対の帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して積層され、巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、ニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、電解液が注入され、セパレータ23に含浸されている。また、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一対の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

#### [0022]

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、封口ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。封口ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

# [0023]

巻回電極体20の中心には例えばセンターピン24が挿入されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

#### [0024]

図2は、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表す断面図である。以下、図2を参照しながら、二次電池を構成する正極21、負極22、セパレータ23、および電解液について順次説明する。

#### [0025]

# (正極)

正極 2 1 は、例えば、正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられた構造を有している。なお、正極集電体 2 1 A の片面のみに正極活物質層 2 1 B を設けるように

10

20

30

40

してもよい。正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 2 1 B は、例えば、正極活物質として硫黄を含んでおり、必要に応じて導電助剤および結着剤を含んで構成されている。

#### [0026]

導電助剤としては、例えば、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素材料が挙げられ、それらを 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。炭素繊維としては、例えば、気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF)などを用いることができる。カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどを用いることができる。カーボンナノチューブとしては、例えば、シングルウォールカーボンナノチューブ(SWCNT)、ダブルウォールカーボンナノチューブ(DWCNT)などのマルチウォールカーボンナノチューブ(MWCNT)などを用いることができる。また、導電性が良好な材料であれば、炭素材料以外の材料を用いることもでき、例えば、Ni粉末のような金属材料、または導電性高分子材料などを用いてもよい。

#### [0027]

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素系樹脂、ポリビニルアルコール(PVA)系樹脂、スチレン・ブタジエン共重合ゴム(SBR)系樹脂などの高分子樹脂を用いることができる。また、結着剤として導電性高分子を用いてもよい。導電性高分子としては、例えば、置換または無置換のポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、およびこれらから選ばれる1種または2種からなる(共)重合体などを用いることができる。

#### [0028]

正極活物質層 2 1 Bの面密度が高い、すなわち硫黄充填量が高いことが好ましい。正極活物質層 2 1 Bの面密度は、好ましくは 1 . 0 mg / c m²以上、より好ましくは 1 . 5 mg / c m²以上である。特許文献 1 に記載の二次電池では、このような面密度の正極活物質層を用いた場合、容量の低下が特に著しい。これに対して、第 1 の実施形態に係る二次電池は、このような著しい容量の低下を抑制することができる。正極活物質層 2 1 Bの面密度の上限値は、例えば 3 0 mg / c m²以下に設定することができるが、正極活物質層 2 1 Bの面密度の上限値はこの値に特に限定されるものではない。

### [0029]

#### (負極)

負極22は、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されている。負極22は、必要に応じて正極活物質層21Bと同様の結着剤を含んで構成されていてもよい。

# [0030]

リチウムイオンを吸蔵放出する材料としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金を用いることができる。リチウム合金としては、例えば、アルミニウム、シリコン、スズ、マグネシウム、インジウムまたはカルシウムなどとリチウムとの合金が挙げられる。

# [0031]

#### (セパレータ)

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータ23としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜を単層で、またはそれらを複数積層したもの用いることができる。特に、セパレータ23としては、ポリオレフィン製の多孔質膜が好ましい。ショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるからである。また、セパレータ23としては、ポリオレフィンなどの微多孔膜上に、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、またはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの多孔性の樹脂層を形成したものを用いてもよい。

# [0032]

10

20

30

40

#### (電解液)

電解液は、ポリスルフィド(L i  $_2$  S  $_x$ )が不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、ポリスルフィドが可溶な溶媒(以下「可溶性溶媒」という。)とを含んでいる。電解液は、ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な溶媒(以下「不溶性溶媒」という。」をさらに含んでいることが好ましい。電解液は、リチウム塩をさらに含んでいることが好ましい。特に、電解液が液状塩を含む場合には、電解液は、リチウム塩をさらに含んでいることが好ましい。

#### [0033]

#### [0034]

液状錯体および液状塩の少なくとも 1 種と可溶性溶媒との体積比 [ (液状錯体および液状塩の少なくとも 1 種): (可溶性溶媒) ] は、95:5~50:50、好ましくは95:5~70:30の範囲内であることが好ましい。なお、上記体積比の範囲には、95:5、50:50および70:30の数値を境界値として含むものとする。液状錯体および液状塩の少なくとも 1 種の体積比が 95を超えると、容量が低下する。液状錯体および液状塩の少なくとも 1 種の体積比が 50未満であると、サイクル安定性が悪くなる。ここで、体積比は、電池の初期状態におけるものである。

#### [0035]

電解液が不溶性溶媒をさらに含む場合、液状錯体および液状塩の少なくとも1種および不溶性溶媒の総和と、可溶性溶媒との体積比[(液状錯体および液状塩の少なくとも1種および不溶性溶媒の総和):(可溶性溶媒)]は、95:5~50:50、好ましくは95:5~70:30の範囲内であることが好ましい。なお、上記体積比の範囲には、95:5、50:50および70:30の数値を境界値として含むものとする。上記総和の体積比が95を超えると、容量が低下する。上記総和が50未満であると、サイクル安定性が悪くなる。ここで、体積比は、電池の初期状態におけるものである。

# [0036]

液状錯体および液状塩は、正極 2 1 で生成するポリスルフィドの溶解性が低く、ポリスルフィドの電解液への溶出を抑制する作用を有する。液状錯体および液状塩の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度は、好ましくは 1 0 m M 以下である。

#### [0037]

Li塩を溶解した状態において可溶性溶媒は、正極 2 1 で生成するポリスルフィドの溶解性が高く、ポリスルフィドを電解液へ溶出させる作用を有する。リチウム塩を溶解した状態における可溶性溶媒の Li<sub>2</sub> S<sub>8</sub>の飽和硫黄濃度は、好ましくは 4 0 0 m M 以上、より好ましくは 4 0 0 m M 以上 1 3 0 0 m M 以下である。なお、エーテル系溶媒やスルホン系溶媒などの可溶性溶媒は、リチウム塩を溶解すると、ポリスルフィドの溶解性が高くなる性質を有している。このため、上記可溶性溶媒の濃度は、リチウム塩を溶解した状態における濃度としている。

# [0038]

不溶性溶媒は、正極 2 1 で生成するポリスルフィドの溶解性が低く、ポリスルフィドの電解液への溶出を抑制する作用を有する。不溶性溶媒の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度は、 1 0 m M 以下であることが好ましい。

# [0039]

#### (液状錯体)

液状錯体は、例えば、エーテル化合物とリチウム塩との錯体である。エーテル化合物と

10

20

30

40

リチウム塩との錯体は、室温で液体のイオン伝導性を示す塩であることが好ましい。エーテル化合物としては、例えば、トリグライム(G3)またはテトラグライム(G4)などを用いることができる。リチウム塩としては、例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)などを用いることができる。

#### [0040]

液状錯体としては、例えば、グライム・リチウム(Li)塩錯体を用いることができる。グライム・Li塩錯体としては、例えば、グライム・LiTFSI錯体およびグライム・LiTFSA錯体などから群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。グライム・LiTFSI錯体としては、例えば、トリグライム・LiTFSI錯体([Li(G3))[TFSI])およびテトラグライム・LiTFSI錯体([Li(G4))[TFSI])などからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

10

#### [0041]

# (液状塩)

液状塩は、例えばイオン液体である。イオン液体にリチウム溶解されていることが好ましい。イオン液体としては、例えば、ピロリジニウム系イオン液体、ピペリジニウム系イオン液体、四級アンモニウム系イオン液体、四級ホスホニウム系イオン液体、またはジメチルイミダゾリウム系イオン液体などの融点が100 以下のイオン液体を用いることができる。

[0042]

20

ピロリジニウム系イオン液体としては、例えば、N-メチル-N-プロピルピロリジニ ウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(「P13]「TFSA])、N-メチル - N - プロピルピロリジニウムテトラフルオロボラート(「P13] BF』)、  $F_{s}$ ) 、N - メチル - N - プロピルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホナート ( [ P 1 3 ] [ T f O ] ) 、N - メチル - N - プロピルピロリジニウムビス(ペンタフルオロ エチルスルフォニル)アミド([P13][BETI])、N-メチル-N-プロピルピ ロリジニウムビス(フルオロスルフォニル)アミド(「P131「FSA1)、N-ブチ ル - N - メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド([P1] 4 ] [ T F S A ] ) 、 N - ブチル - N - メチルピロリジニウムテトラフルオロボラート ( [P14]  $BF_{\alpha}$ ) N -  $\vec{J}$   $\vec{J}$ -ト  $( [ P 1 4 ] P F_{6} )$   $\setminus N -$ ブチル - N -メチルピロリジニウムトリフルオロメタ ンスルホナート([P14][TfO])、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス (ペンタフルオロエチルスルフォニル)アミド([P14][BETI])、N-ブチル - N - メチルピロリジニウムビス(フルオロスルフォニル)アミド([ P 1 4 ][ F S A ])などが挙げられる。

30

# [0043]

40

10

20

30

40

50

どが挙げられる。

#### [0044]

四級アンモニウム系イオン液体としては、例えば、N,N-ジエチル-N-メチル-N - ( 2 - メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド ([DEME][TFSA])、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエ チル)アンモニウムテトラフルオロボラート(「DEME] BF,)、N,N-ジエチ ル - N - メチル - N - (2 - メトキシエチル)アンモニウムヘキサフルオロホスファート ([DEME] PF6)、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル ) アンモニウムトリフルオロメタンスルホナート([DEME][TfO])、N,N-ジエチル - N - メチル - N - ( 2 - メトキシエチル)アンモニウムビス(ペンタフルオロ エチルスルフォニル)アミド( [ D E M E ] [ B E T I ] ) 、N , N - ジエチル - N - メ チル - N - ( 2 - メトキシエチル)アンモニウムビス(フルオロスルフォニル)アミド( [ D E M E ] [ F S A ] ) 、 N , N , N - トリメチル - N - プロピルアンモニウムビス ( トリフルオロメタンスルフォニル) アミド([TMPA][TFSA])、N,N,N-トリメチル・N・プロピルアンモニウムテトラフルオロボラート(「TMPA 1 BF。 )、N , N , N - トリメチル - N - メチル - N - プロピルアンモニウムヘキサフルオロホ スファート([TMPA] P F 。 ) 、 N , N , N - トリメチル- N - メチル- N - プロ ピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート([TMPA][TfO])、N, N,N - トリメチル - N - プロピルアンモニウムビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル ) アミド([TMPA][BETI])、N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモ ニウムビス(フルオロスルフォニル)アミド(「TMPAl「FSA])などが挙げられ る。

#### [0045]

四級ホスホニウム系イオン液体としては、例えば、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド([P2225][TFSA])、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムテトラフルオロボラート([P2225]BF $_4$ )、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムヘキサフルオロホスファート([P2225]PF $_6$ )、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムトリフルオロメタンスルホナート([P2225][FS][TfO])、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)アミド([P2225][BETI])、トリエチル・ペンチル・ホスホニウムビス(フルオロスルフォニル)アミド([P2225][FSA])などが挙げられる。

#### [0046]

ジメチルイミダゾリウム系イオン液体としては、例えば、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド([ C 4 d m i m ] [ T F S A ])、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート([ C 4 d m i m ] B F  $_4$ )、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムへキサフルオロホスファート([ C 4 d m i m ] P F  $_6$ )、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホナート([ C 4 d m i m ] [ T f O ])、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)アミド([ C 4 d m i m ] [ B E T I ])、 1 - ブチル - 2 , 3 - ジメチルイミダゾリウムビス(フルオロスルフォニル)アミド([ C 4 d m i m ] [ F S A ])などが挙げられる。

#### [0047]

上記イオン液体は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合物の形態で使用してもよい。電解液が上記イオン液体を含有すると、硫黄(S)および硫黄の還元生成物が電解液に溶出することを抑制し、充放電サイクルを繰り返しても容量が低下しにくく、クーロン効率を向上させることができる。また、これらイオン液体の熱分解温度は350以上であり、熱安定が高い。さらに、これらイオン液体の融点は、100以下であるので、イオン液体の融点以上の温度で(好ましくは常温)で作動可能であり、電池の安全性も向上する。

#### [0048]

#### (可溶性溶媒)

可溶性溶媒としては、例えば、エーテル系溶媒およびスルホン系溶媒などからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることができる。エーテル系溶媒としては、例えば、1,2・ジメトキシエタン(DME)などの鎖状エーテル、1,3・ジオキソラン(DOL)などの環状エーテル、トリグライム(G3)、テトラグライム(G4)などのグライム類などを単独または2種以上混合して用いることができる。スルホン系溶媒としては、例えば、エチルメチルスルホン(EMS)などの鎖状スルホン、スルホラン(SL)などの環状スルホンなどを単独または2種以上混合して用いることができる。

#### [0049]

(不溶性溶媒)

不溶性溶媒は、電解液の粘度、イオン導電率およびポリスルフィドの溶解量などを調整するための溶媒である。不溶解性溶媒としては、例えば、フッ素化エーテルおよび芳香族系化合物などからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。フッ素化エーテルとしては、例えば、ハイドロフルオロエーテル(HFE)などを用いることができる。

#### [0050]

ハイドロフルオロエーテルは、例えば、Rd - O - Re(式中、RdおよびReは、それぞれ独立にアルキル基または含フッ素アルキル基であり、RdおよびReの少なくとも一方が含フッ素アルキル基である。また、RdおよびReに含まれる水素原子の数の合計は1個以上であり、かつRdおよびReに含まれる炭素原子の数の合計は7~10である。)で表される化合物であり、例えば、1H,1H,2 'H,3H-デカフルオロジプロピルエーテル(CAS番号:65064-78-0)、1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(CAS番号:16627-68-2)、2-トリフルオロメチル-3-エトキシドデカフルオロヘキサン、1-メチル-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル(1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル)エーテルなどが挙げられる。

#### [0051]

芳香族系化合物としては、例えば、トルエン(TOL)、フルオロベンゼン(FBz)などを単独または2種以上混合して用いることができる。

#### [0052]

# (電解質塩)

電解質塩としては、例えばリチウム塩が挙げられ、 1 種を単独で用いてもよく、 2 種以上を混合して用いてもよい。リチウム塩としては、例えば、LiSCN、LiBr、Li I、LiClO $_4$ 、LiASF $_6$ 、LiSО $_3$ СF $_3$ 、LiSО $_3$ С Р $_3$ 、LiN(SО $_2$ С Р $_3$ ) $_2$ (LiTFSI)などが挙げられる。

#### [0053]

電解液には、電池特性の改善のために、必要に応じて上記以外の各種の材料を添加することができる。これらの材料としては、例えば、イミド塩、スルホン化化合物、芳香族化合物、これらのハロゲン置換体などを挙げることができる。

#### [0054]

#### 「リチウム硫黄電池の動作 ]

上述の構成を有する二次電池においては、充電時には、リチウムイオン(Li<sup>+</sup>)が正極 2 1 から電解液を通って負極 2 2 に移動することにより電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄電する。放電時には、負極 2 2 から電解液を通って正極 2 1 にリチウムイオンが戻ることにより電気エネルギーを発生させる。

# [0055]

# [電池の製造方法]

次に、本技術の第1の実施形態に係る二次電池の製造方法の一例について説明する。

10

20

30

40

まず、例えば、正極活物質と、導電助剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル・2・ピロリドン(NMP)などの溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーを作製する。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し溶剤を乾燥させ、ロールプレス機などにより圧縮成型することにより、正極活物質層21Bを形成する。これにより、正極21が得られる。

#### [0056]

次に、正極集電体 2 1 Aに正極リード 2 5 を溶接などにより取り付けるとともに、負極 2 2 に負極リード 2 6 を溶接などにより取り付ける。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して巻回する。次に、正極リード 2 5 の先端部を安全弁機構 1 5 に溶接するとともに、負極リード 2 6 の先端部を電池缶 1 1 に溶接して、巻回した正極 2 1 および負極 2 2 を一対の絶縁板 1 2、 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。次に、正極 2 1 および負極 2 2 を電池缶 1 1 の内部に収納したのち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させる。次に、電池缶 1 1 の開口端部に電池蓋 1 4、安全弁機構 1 5 および熱感抵抗素子 1 6 を封口ガスケット 1 7 を介してかしめることにより固定する。これにより、図 1 に示した二次電池が得られる。

#### [0057]

#### 「効果)

第1の実施形態に係る電池では、電解液は、ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも1種と、ポリスルフィドが可溶な溶媒とを含んでいる。この電解液の組成は、 $Li_2S_8$ の飽和硫黄濃度( $S_8$ 換算濃度)が10 m M 以 L400 m M 以下の範囲内になるように調製されている。したがって、高容量で、かつ高いサイクル安定性が得られる。

#### [0058]

< 2 . 第 2 の実施形態 >

#### 「電池の構成]

図3は、本技術の第2の実施形態に係る二次電池の一構成例を示す分解斜視図である。この二次電池は、正極リード31および負極リード32が取り付けられた巻回電極体30をフィルム状の外装部材40の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

### [0059]

正極リード31および負極リード32は、それぞれ、外装部材40の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード31および負極リード32は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルまたはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

#### [0060]

外装部材40は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材40は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体30とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材40と正極リード31および負極リード32との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム41が挿入されている。密着フィルム41は、正極リード31および負極リード32に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンまたは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

# [0061]

なお、外装部材 4 0 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムまたは金属フィルムにより 構成するようにしてもよい。

#### [0062]

図4は、図3に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。巻回電極体30は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質層33を介して積層し、巻回し

10

20

30

40

たものであり、最外周部を保護テープ(図示せず)により保護するようにしてもよい。電解質層33は、正極21とセパレータ23との間に設けられるとともに、負極22とセパレータ23との間に設けられている。第2の実施形態において第1の実施形態と同様の箇所には同一の符号を付して説明を省略する。

#### [0063]

電解質層33は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質層33は高いイオン伝導率を得ることができるとともに、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液の組成は、第1の実施形態に係る二次電池と同様である。高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリキサイド、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン・ブタジエンゴム、ニトリル・ブタジエンゴム、ポリスチレンまたはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的な安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。

#### [0064]

#### 「電池の製造方法]

次に、本技術の第2の実施形態に係る二次電池の製造方法の一例について説明する。まず、正極21および負極22のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層33を形成する。次に、正極集電体21Aの端部に正極リード31を溶接により取り付けるとともに、負極22の端部に負極リード32を溶接により取り付ける。次に、正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを接着して巻回電極体30を形成する。最後に、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図3に示した二次電池が得られる。

# [0065]

また、本技術の第2の実施形態に係る二次電池を、次のようにして作製してもよい。まず、正極21および負極22に正極リード31および負極リード32を取り付ける。次に、正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープを接着して、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。次に、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材40の内部に収納する。次に、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材40の内部に注入する。

#### [0066]

次に、電解質用組成物を外装部材 4 0 内に注入したのち、外装部材 4 0 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 3 3 を形成する。以上により、図 3 に示した二次電池が得られる。

# [0067]

この第2の実施形態に係る二次電池の作用および効果は、第1の実施形態に係る二次電池と同様である。

#### [0068]

# < 3 . 第 3 の実施形態 >

第3の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る二次電池を備える電池パックおよび電子機器について説明する。

10

20

30

#### [0069]

以下、図5を参照して、本技術の第3の実施形態に係る電池パック300および電子機器400の構成の一例について説明する。電子機器400は、電子機器本体の電子回路401と、電池パック300とを備える。電池パック300は、正極端子331aおよび負極端子331bを介して電子回路401に対して電気的に接続されている。電子機器400は、例えば、ユーザにより電池パック300を着脱自在な構成を有している。なお、電子機器400の構成はこれに限定されるものではなく、ユーザにより電池パック300を電子機器400内に内蔵されている構成を有していてもよい。

#### [0070]

電池パック300の充電時には、電池パック300の正極端子331a、負極端子331bがそれぞれ、充電器(図示せず)の正極端子、負極端子に接続される。一方、電池パック300の放電時(電子機器400の使用時)には、電池パック300の正極端子331a、負極端子331bがそれぞれ、電子回路401の正極端子、負極端子に接続される

#### [0071]

電子機器400としては、例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット型コンピュータ、携帯電話(例えばスマートフォンなど)、携帯情報端末(Personal Digital Assistants: PDA)、撮像装置(例えばデジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラなど)、オーディオ機器(例えばポータブルオーディオプレイヤー)、ゲーム機器、コードレスフォン子機、電子書籍、電子辞書、ラジオ、ヘッドホン、ナビゲーションシステム、メモリーカード、ペースメーカー、補聴器、電動工具、電気シェーバー、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、照明機器、玩具、医療機器、ロボット、ロードコンディショナー、信号機などが挙げられるが、これに限定されるものでなない。

#### [0072]

# (電子回路)

電子回路401は、例えば、CPU、周辺ロジック部、インターフェース部および記憶部などを備え、電子機器400の全体を制御する。

### [0073]

#### (電池パック)

電池パック300は、組電池301と、充放電回路302とを備える。組電池301は、複数の二次電池301aを直列および/または並列に接続して構成されている。複数の二次電池301aは、例えばn並列m直列(n、mは正の整数)に接続される。なお、図5では、6つの二次電池301aが2並列3直列(2P3S)に接続された例が示されている。二次電池301aとしては、第1または第2の実施形態に係る二次電池が用いられる。

#### [0074]

充電時には、充放電回路 3 0 2 は、組電池 3 0 1 に対する充電を制御する。一方、放電時(すなわち電子機器 4 0 0 の使用時)には、充放電回路 3 0 2 は、電子機器 4 0 0 に対する放電を制御する。

#### [0075]

#### < 4 . 第4の実施形態>

第4の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る二次電池を蓄電装置に備える蓄電システムについて説明する。

# [0076]

#### 「蓄電システムの構成]

以下、図6を参照して、第4の実施形態に係る蓄電システム(電力システム)100の 構成例について説明する。この蓄電システム100は、住宅用の蓄電システムであり、火 力発電102a、原子力発電102b、水力発電102cなどの集中型電力系統102か 10

20

30

40

10

20

30

40

50

ら電力網109、情報網112、スマートメータ107、パワーハブ108などを介し、電力が蓄電装置103に供給される。これと共に、家庭内発電装置104などの独立電源から電力が蓄電装置103に供給される。蓄電装置103に供給された電力が蓄電される。蓄電装置103を使用して、住宅101で使用する電力が給電される。住宅101に限らずビルに関しても同様の蓄電システムを使用できる。

#### [0077]

住宅101には、家庭内発電装置104、電力消費装置105、蓄電装置103、各装置を制御する制御装置110、スマートメータ107、パワーハブ108、各種情報を取得するセンサ111が設けられている。各装置は、電力網109および情報網112によって接続されている。家庭内発電装置104として、太陽電池、燃料電池などが利用され、発電した電力が電力消費装置105および/または蓄電装置103に供給される。電力消費装置105は、冷蔵庫105a、空調装置105b、テレビジョン受信機105c、風呂105dなどである。さらに、電力消費装置105には、電動車両106が含まれる。電動車両106は、電気自動車106a、ハイブリッドカー106b、電気バイク106cである。

#### [0078]

蓄電装置103は、第1または第2の実施形態に係る二次電池を備えている。スマートメータ107は、商用電力の使用量を測定し、測定された使用量を、電力会社に送信する機能を備えている。電力網109は、直流給電、交流給電、非接触給電の何れか一つまたは複数の組み合わせであってもよい。

#### [0079]

各種のセンサ 1 1 1 は、例えば人感センサ、照度センサ、物体検知センサ、消費電力センサ、振動センサ、接触センサ、温度センサ、赤外線センサなどである。各種のセンサ 1 1 により取得された情報は、制御装置 1 1 0 に送信される。センサ 1 1 1 からの情報によって、気象の状態、人の状態などが把握されて電力消費装置 1 0 5 を自動的に制御してエネルギー消費を最小とすることができる。さらに、制御装置 1 1 0 は、住宅 1 0 1 に関する情報をインターネットを介して外部の電力会社などに送信することができる。

#### [0800]

パワーハブ108によって、電力線の分岐、直流交流変換などの処理がなされる。制御装置110と接続される情報網112の通信方式としては、UART(Universal Asynchronous Receiver-Transceiver:非同期シリアル通信用送受信回路)などの通信インターフェースを使う方法、Bluetooth(登録商標)、ZigBee、Wi-Fiなどの無線通信規格によるセンサーネットワークを利用する方法がある。Bluetooth(登録商標)方式は、マルチメディア通信に適用され、一対多接続の通信を行うことができる。ZigBeeは、IEEE(Institute of Electrical and Electronics Engineers)802.15.4の物理層を使用するものである。IEEE802.15.4は、PAN(Personal Area Network)またはW(Wireless)PANと呼ばれる短距離無線ネットワーク規格の名称である。

# [0081]

制御装置110は、外部のサーバ113と接続されている。このサーバ113は、住宅101、電力会社、およびサービスプロバイダーのいずれかによって管理されていてもよい。サーバ113が送受信する情報は、たとえば、消費電力情報、生活パターン情報、電力料金、天気情報、天災情報、電力取引に関する情報である。これらの情報は、家庭内の電力消費装置(たとえばテレビジョン受信機)から送受信してもよいが、家庭外の装置(たとえば、携帯電話機など)から送受信してもよい。これらの情報は、表示機能を持つ機器、たとえば、テレビジョン受信機、携帯電話機、PDA (Personal Digital Assistants)などに、表示されてもよい。

# [0082]

各部を制御する制御装置110は、CPU (Central Processing Unit )、RAM (Random Access Memory)、ROM (Read Only Memory) などで構成され、この例では、蓄電

装置103に格納されている。制御装置110は、蓄電装置103、家庭内発電装置104、電力消費装置105、各種のセンサ111、サーバ113と情報網112により接続され、例えば、商用電力の使用量と、発電量とを調整する機能を有している。なお、その他にも、電力市場で電力取引を行う機能などを備えていてもよい。

#### [0083]

以上のように、電力が火力発電102a、原子力発電102b、水力発電102cなどの集中型電力系統102のみならず、家庭内発電装置104(太陽光発電、風力発電)の発電電力を蓄電装置103に蓄えることができる。したがって、家庭内発電装置104の発電電力が変動しても、外部に送出する電力量を一定にしたり、または、必要なだけ放電するといった制御を行うことができる。例えば、太陽光発電で得られた電力を蓄電装置103に蓄えると共に、夜間は料金が安い深夜電力を蓄電装置103に蓄え、昼間の料金が高い時間帯に蓄電装置103によって蓄電した電力を放電して利用するといった使い方もできる。

# [0084]

なお、この例では、制御装置110が蓄電装置103内に格納される例を説明したが、スマートメータ107内に格納されてもよいし、単独で構成されていてもよい。さらに、蓄電システム100は、集合住宅における複数の家庭を対象として用いられてもよいし、複数の戸建て住宅を対象として用いられてもよい。

#### [0085]

< 5 . 第5の実施形態>

第5の実施形態では、第1または第2の実施形態に係る二次電池を備える電動車両について説明する。

#### [0086]

図7を参照して、本技術の第5の実施形態に係る電動車両の一構成について説明する。このハイブリッド車両200は、シリーズハイブリッドシステムを採用するハイブリッド車両である。シリーズハイブリッドシステムは、エンジンで動かす発電機で発電された電力、あるいはそれをバッテリーに一旦貯めておいた電力を用いて、電力駆動力変換装置203で走行する車である。

#### [0087]

このハイブリッド車両200には、エンジン201、発電機202、電力駆動力変換装置203、駆動輪204a、駆動輪204b、車輪205a、車輪205b、バッテリー208、車両制御装置209、各種センサ210、充電口211が搭載されている。バッテリー208としては、第1または第2の実施形態に係る二次電池が用いられる。

#### [0088]

ハイブリッド車両200は、電力駆動力変換装置203を動力源として走行する。電力駆動力変換装置203の一例は、モータである。バッテリー208の電力によって電力駆動力変換装置203が作動し、この電力駆動力変換装置203の回転力が駆動輪204a、204bに伝達される。なお、必要な個所に直流・交流(DC・AC)あるいは逆変換(AC・DC変換)を用いることによって、電力駆動力変換装置203が交流モータでも直流モータでも適用可能である。各種センサ210は、車両制御装置209を介してエンジン回転数を制御したり、図示しないスロットルバルブの開度(スロットル開度)を制御したりする。各種センサ210には、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどが含まれる。

# [0089]

エンジン 2 0 1 の回転力は発電機 2 0 2 に伝えられ、その回転力によって発電機 2 0 2 により生成された電力をバッテリー 2 0 8 に蓄積することが可能である。

#### [0090]

図示しない制動機構によりハイブリッド車両200が減速すると、その減速時の抵抗力が電力駆動力変換装置203に回転力として加わり、この回転力によって電力駆動力変換装置203により生成された回生電力がバッテリー208に蓄積される。

10

20

30

40

#### [0091]

バッテリー208は、充電口211を介してハイブリッド車両200の外部の電源に接続されることで、その外部電源から充電口211を入力口として電力供給を受け、受けた電力を蓄積することも可能である。

# [0092]

図示しないが、二次電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行なう情報処理装置を備えていてもよい。このような情報処理装置としては、例えば、電池の残量に関する情報に基づき、電池残量表示を行う情報処理装置などがある。

#### [0093]

なお、以上は、エンジンで動かす発電機で発電された電力、またはそれをバッテリーに 一旦貯めておいた電力を用いて、モータで走行するシリーズハイブリッド車を例として説 明した。しかしながら、エンジンとモータの出力をいずれも駆動源とし、エンジンのみで 走行、モータのみで走行、エンジンとモータ走行という3つの方式を適宜切り替えて使用 するパラレルハイブリッド車に対しても本技術は有効に適用可能である。さらに、エンジンを用いず駆動モータのみによる駆動で走行する所謂、電動車両に対しても本技術は有効 に適用可能である。

#### 【実施例】

#### [0094]

以下、実施例により本技術を具体的に説明するが、本技術はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0095]

本実施例について以下の順序で説明する。

- i.ポリスルフィドの溶解性 初期容量、サイクル特性の関係
- ii. 希釈溶媒の種類
- iii. イオン液体の種類

# [0096]

< i . ポリスルフィドの溶解性 - 初期容量、サイクル特性の関係 >

(実施例1-1~1-4、比較例1-1~1-4)

正極を以下のようにして作製した。まず、正極活物質としての不溶性硫黄60質量%と、導電助剤としての顆粒状の多孔質カーボン(ライオン株式会社製、ケッチェンブラック Κ B - 6 0 0 J D ) 3 0 質量%と、結着剤としてのポリビニルアルコール(P V A ) 1 0 質量%とを、N - メチル - 2 - ピロリドン(N M P ) と混錬し、正極合剤スラリーを調製した。次に、調製した正極合剤スラリーを厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔(正極集電体)上に塗布、乾燥し、正極活物質層をアルミニウム箔上に形成することにより、正極を得た。次に、この正極を直径 1 5 m m の円形状に打ち抜いたのち、プレス機により圧縮した。これにより、面密度 1 . 5 m g / c m²、厚さ 1 0 ~ 2 0 μ m の正極活物質層を有する正極が得られた。

#### [0097]

電解液を以下のようにして調製した。液状錯体(グライム - Li錯体)としての[Li(G4)\_1][TFSI]と、可溶性溶媒(エーテル系溶媒)としてのDME - DOL混合溶媒と、不溶性溶媒(フッ素化エーテル)として1H,1H,2 'H,3H-デカフルオロジプロピルエーテル(CAS番号:65064-78-0)とを、表1に示す体積比(vol%)で混合して、 $L_2S_8$ の溶解度、すなわち飽和硫黄濃度( $S_8$ 換算濃度)が異なる電解液を調製した。なお、DME - DOL混合溶媒としては、1,2 - ジメトキシエタン(DME)と1,3 - ジオキソラン(DOL)とを重量比(w/w)1:1 で混合したものを用いた。なお、上記表記"(G4)<sub>1</sub>"においてテトラグライム(G4)の右下の添え字は、LiTFSIに対するテトラグライムの当量を示している。

#### [0098]

上記正極および電解液を用いて、2016サイズ(直径20mm、高さ1.6mmのサイズ)のコイン型のリチウム硫黄電池(以下「コインセル」と適宜称する。)を以下のよ

10

20

30

40

うにして作製した。まず、直径15.5mm、厚さ800μmの円形状のリチウムメタル (負極)上に、直径19mm、厚さ20μmの円形状のセパレータ(東燃製、20BMU )をのせたのち、このセパレータに上記電解液を40μ L 滴下した。

#### [0099]

次に、セパレータ上に正極をのせることにより、積層体を得た。次に、この積層体を外 装カップおよび外装缶の内部に収容したのち、外装カップおよび外装缶の外周部をガスケットを介してかしめた。これにより、目的とするコインセルを得た。

#### [0100]

(初期容量およびサイクル特性の評価)

上述のようにして得られた実施例1-1-4、比較例1-1-4のコインセルに対して以下の条件にて充放電試験を行い、初期容量(初期放電容量)およびサイクル特性を調べた。その結果を表1、図8A~図8C、図9A、図9B、図10に示す。

1.5 V - 3.3 V C C - C V (Constant Current-Constant Voltage) (カット条件:設定電流値の1/10)

 $100 \, \text{mA/cm}^2 \, (10 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{J} \, \text{h}) \quad 50 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 200 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 500 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{f} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2 \, (3 \, \text{H} \, \text{h}) \quad 100 \, \text{mA/cm}^2$ 

# [0101]

なお、表1に示した容量維持率は以下の式により求めた。

容量維持率(%) = [(50サイクル目の放電容量)/(2サイクル目の放電容量)] ×100

#### [0102]

表 1 は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4のコインセルの構成および評価 結果を示す。 10

10

20

30

40

# 【表1】

|                   |                       |                             |           |                 |             | 1   |                 |  |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------|-----------------|-------------|---|-----------------|--|
|                   | 正極<br>面密度<br>[mg/cm²] | glyme-Li錯体                  | 可溶性溶媒     | 不溶性溶媒           | 組成<br>(体積比) | Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> の<br>飽和硫黄濃度<br>(S <sub>8</sub> 換算)<br>[mM] | 初期容量<br>[mAh/g] | 容量維持率<br>(50cycle)<br>[%]                          |
| 実施例1-1            |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | DME, DOL  | D2              | 30/2/62     | 10  | 770             | 85   |
| 実施例1-2            |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | DME, DOL  | D2              | 30/12/55    | 70  | 686             | 91   |
| 実施例1-3            | <u></u>               | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | DME, DOL  | D2              | 25/30/45    | 220   | 1104            | 85   |
| 実施例1-4            | . <del>.</del>        | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | DME, DOL  | D2              | 28/40/32    | 400   | 1129            | 74   |
| 比較例1-1            |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | -         | D2              | 32/0/68     | 1~4   | 353             | サイクル安定せず終了   |
| 比較例1-2            |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | DME, DOL  | D2              | 8/75/17     | 850   | 1088            | 充電不良発生   |
| 比較例1-3            | 0.5                   | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | -         | D2              | 32/0/68     | 1~4   | 848             | 89   |
| 比較例1-4            | 1.0                   | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI  | Финастира | D2              | 35/0/88     | 1~4   | 756             | 06   |
| G4: テトラグライム       | 7)                    |                             |           | DOL:1, 3ージオキソラン | オキソラン       |   |                 |  |
| TFSI:ビス(トリ        | フルオロメダン               | TFSI:ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド |           | D2:1, 1, 2, 2   | ーテトラフル      | オロエチル2, 2,  | 3, 3ーテトラ        | D2:1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエチル2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロピルエーテル |
| DME:1, 2ージ*トキシエタン | ジャキシェタン               |                             |           |                 |             |   |                 |  |

[0103]

上記評価の結果から以下のことがわかった。

電解液中の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度( $S_8$  換算濃度)が  $1 \sim 4$  m M と低い比較例 1 - 1 、 1 - 3 、 1 - 4 では、電池のエネルギー密度を上げるために、正極の面面密を上げるほど容量が低下する(図 1 0 参照)。また、面密度が 1 . 5 m g / c m  $^2$  に達するとサイクル特性が安定しなくなる(図 8 A、図 1 0 参照)。

電解液中の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度( $S_8$  換算濃度)が 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下に調整された実施例 1 - 1 - 4 では、電池のエネルギー密度を上げるために、正極の面面密を 1 . 5 m g / c  $m^2$  に上げても、高い容量が得られる(図 1 0 参照)。また、面密度が 1 . 5 m g / c  $m^2$  と高くても、良好なサイクル安定性が得られる(図 8 B 、図 8 C 、図 9 A 、図 1 0 参照)。

電解液中の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度(  $S_8$  換算濃度)が 4 0 0 m M を超える比較例 1 - 2 では、高い容量が得られるが、レドックスシャトルが発生し、サイクル安定性が悪い(図 9 B 参照)。

したがって、正極を1.0 mg/c m $^2$ 以上に高密度化した場合であっても、電解液中の Li $_2$ S $_8$ の飽和硫黄濃度(S $_8$ 換算濃度)が10 mM以上400 mM以下となるように電解液の組成を調製すれば、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

#### [0104]

液状錯体(グライム - L i 錯体)および不溶性溶媒(フッ素化エーテル)の総和 A と可溶性溶媒(エーテル系溶媒) B との体積比(A:B)が 9 5:5 ~ 5 0:5 0となるように電解液の組成を調製することで、電解液中の L i  $_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度(S  $_8$  換算濃度)を 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下に設定することができる。したがって、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

# [0105]

なお、上記結果から、液状錯体(グライム - Li錯体)と可溶性溶媒(エーテル系溶媒)とを含む電解液を用い場合には、液状錯体(グライム - Li錯体)Cと可溶性溶媒(エーテル系溶媒)Bとの体積比(C:B)について以下のことが推測される。すなわち、体積比(C:B)を95:5~50:50となるように電解液の組成を調製すれば、上記体積比(A:B)の場合と同様に、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

# [0106]

< ii . 希釈溶媒の種類 >

# (実施例2-1~2-5)

正極活物質層の面密度1.0mg/cm $^2$ とすること、および以下のようにして調製した電解液を用いること以外は実施例1-1と同様にしてコインセルを得た。液状錯体(グライム-Li錯体)としての[Li(G4) $_1$ ][TFSI]と、可溶性溶媒としてのエーテル系溶媒またはスルホン系溶媒とを、表2に示す体積比(vol%)で混合して電解液を調製した。この際、エーテル系溶媒としては、表2に示すように、1,2-ジメトキシエタン(DME)、トリグライム(G3)、テトラグライム(G4)を用いた。また、スルホン系溶媒としては、表2に示すように、エチルメチルスルホン(EMS)またはスルホラン(SL)を用いた。

# [0107]

#### (実施例2-6~2-9)

正極活物質層の面密度1.0mg/cm²とすること、および以下のようにして調製した電解液を用いること以外は実施例1-1と同様にしてコインセルを得た。液状錯体(グライム-Li錯体)としての[Li(G4) $_1$ ][TFSI]と、可溶性溶媒としてのエーテル系溶媒またはスルホン系溶媒と、不溶性溶媒としてのフッ素化エーテルまたは芳香族系化合物とを、表2に示す体積比(vol%)で混合して電解液を調製した。この際、エーテル系溶媒としては、表2に示すように、テトラグライム(G4)を用い、スルホン系溶媒としては、表2に示すように、エチルメチルスルホン(EMS)を用いた。また、フッ素化エーテルとしては、表2に示すように、1,1,2,2-テトラフルオロエチル

10

20

30

40

2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルエーテル(CAS番号: 16627-68-2)、1H , 1H ,  $2^{3}H$  , 3H - デカフルオロジプロピルエーテル(CAS番号: 65064-78-0)を用い、芳香族系化合物としては、表 2 に示すように、トルエン(TOL)、フルオロベンゼン(FBz)を用いた。

# [0108]

(初期容量およびサイクル特性の評価)

上述のようにして得られた実施例 2 - 1 ~ 2 - 9 のコインセルの初期容量(初期放電容量)およびサイクル特性を、実施例 1 - 1 と同様にして調べた。その結果を表 2 に示す。

# [0109]

表2は、実施例2-1~2-9のコインセルの構成および評価結果を示す。

# 【表2】

|                | 正極<br>面密度<br>[mg/cm²] | glyme-Li錯体                 | 可溶性溶媒 | 不溶性溶媒                                   | 組成<br>(体積比) | Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> の<br>飽和硫黄濃度<br>(S <sub>8</sub> 換算)<br>[mM] | 初期容量<br>[mAh/g] | 容量維持率<br>(50cycle)<br>[%]                          |
|----------------|-----------------------|----------------------------|-------|---|-------------|---|-----------------|--|
| 実施例2-1         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | DME   | *************************************** | 80/20/0     | 250   | 905             | 75   |
| 実施例2-2         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | G3    | *************************************** | 0/08/04     | 180   | 887             | 82   |
| 実施例2-3         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | G4    |   | 0/08/04     | 200   | 821             | 85   |
| 実施例2-4         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | EMS   | 1                                       | 70/30/0     | 200   | 805             | 85   |
| 実施例2-5         | 1.0                   | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | SL    |   | 0/08/04     | 230   | 772             | 87   |
| 実施例2-6         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | G4    | D1                                      | 30/15/55    | 50  | 856             | 96   |
| 実施例27          |                       | [Li(G4),]TFSI              | G4    | TOL                                     | 30/12/55    | 09  | 873             | 85   |
| 実施例2-8         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | G4    | FBz                                     | 30/15/55    | 09  | 068             | 86   |
| 実施例2-9         |                       | [Li(G4) <sub>1</sub> ]TFSI | EMS   | D2                                      | 30/15/55    | 50  | 668             | 87   |
| TFSI: ĽA (Þ.   | ノフルオロメタン              | TFSI:ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド |       | SL:スルホラン                                |             |   |                 |  |
| G3:トリグライム      | 7                     |                            |       | DI: 1H, 1H,                             | 2' H, 3H—   | D1:1H, 1H, 2' H, 3Hーデカフルオロジプロピルエーテル                                       | ピルエーテル          |  |
| G4: テトラグライム    | 44                    |                            |       | D2:1, 1, 2, 2                           | 2ーテトラフル     | オロエチル2, 2, 3  | 3, 3ーテトラ        | D2:1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエチル2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロピルエーテル |
| DME:1, 2—3     | DME:1, 2ージメトキシエタン     |                            |       | TOL: FJUIL                              |             |   |                 |  |
| EMS:エチルメチルスルホン | チルスルホン                |                            |       | FBz:フルオロベンゼン                            | くンがソ        |   |                 |  |
|                |                       |                            |       |   |             |   |                 |  |
|                |                       | 40                         | 30    |   | 20          | 20  |                 | 10   |
|                |                       | )                          | )     |   | J           | 1   |                 | )  |

[0110]

上記評価の結果から以下のことがわかった。

可溶性溶媒として 1 , 2 - ジメトキシエタン( D M E )、トリグライム( G 3 )またはテトラグライム( G 4 )などのエーテル系溶媒を単独で用いた場合にも、電解液中の L i  $_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度( S  $_8$  換算濃度)が 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内となるように電解液の組成を調製することで、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

可溶性溶媒としてエチルメチルスルホン(EMS)またはスルホラン(SL)などのスルホン系溶媒を単独で用いた場合にも、電解液中のLi $_2$ S $_8$ の飽和硫黄濃度を10mM以上400mM以下の範囲内にすることで、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

フッ素化エーテルまたは芳香族系化合物などの不溶性溶媒を用いて電解液を希釈した場合にも、電解液中の L i  $_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度を 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内にすることで、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる。

#### [0111]

< i i i . イオン液体の種類 >

#### (実施例3-1)

正極活物質層の面密度1.0mg/cm²とすること、および以下のようにして調製した電解液を用いること以外は実施例1-1と同様にしてコインセルを得た。まず、液状塩(イオン液体)としてのN・メチル・N・プロピル・ピペリジニウム(PP13)に、リチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を1Mの濃度となるように溶解した。次に、LiTFSIを溶解したPP13と、可溶性溶媒としての1,2-ジメトキシエタン(DME)とを、表3に示す体積比(vo1%)で混合して、電解液を調製した。

#### [0112]

# (実施例3-2)

LiTFSIを溶解したPP13と、1,2-ジメトキシエタン(DME)と、不溶性溶媒としての1H,1H,2'H,3H-デカフルオロジプロピルエーテル(CAS番号:65064-78-0)とを、表3に示す体積比(vol%)で混合して、電解液を調製する以外は実施例3-1と同様にしてコインセルを得た。

### [0113]

(実施例3-3、3-4)

液状塩(イオン液体)として、N-メチル-N-プロピル-ピペリジニウム(PP13)に代えて、N-メチル-N-プロピル-ピロリジニウム(P13)を用いる以外は実施例3-1、3-2と同様にしてコインセルを得た。

# [0114]

#### (比較例3-1)

LiTFSIを溶解したPP13と、1,2-ジメトキシエタン(DME)との体積比(vol%)を、表3に示すように変更する以外は実施例3-1と同様にしてコインセルを得た。

#### [0115]

# (比較例3-2)

LiTFSIを溶解したP13と、1,2-ジメトキシエタン(DME)との体積比( $vol_{M}$ )を、表3に示すように変更する以外は実施例3-2と同様にしてコインセルを得た。

#### [0116]

# (初期容量およびサイクル特性の評価)

上述のようにして得られた実施例3-1~3-4、比較例3-1、3-2のコインセルの初期容量(初期放電容量)およびサイクル特性を、実施例1-1と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

# [0117]

10

20

表 3 は、実施例 3 - 1 ~ 3 - 4 、比較例 3 - 1 、 3 - 2 のコインセルの構成および評価 結果を示す。

10

20

30

40

# 【表3】

[0118]

|           | 正極<br>面密度<br>[mg/cm²] | イオン液体(に塩添加)                   | 高溶解性溶媒  | 不溶性溶媒                                   | 組成<br>(体積比)  | Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub> の<br>飽和硫黄濃度<br>(S <sub>8</sub> 換算)<br>[mM] | 初期容量<br>[mAh/g] | 容量維持率<br>(50cycle)<br>[%]                          |
|-----------|-----------------------|-------------------------------|---------|---|--------------|---|-----------------|--|
| 実施例3-1    |                       | PP13, LiTFSI                  | DME     |   | 80/50/0      | 220   | 662             | 08   |
| 実施例3-2    |                       | PP13, LITFSI                  | DME     | D2                                      | 30/12/55     | 100   | 853             | 86   |
| 実施例3-3    | Ç                     | P13, LiTFSI                   | DME     |   | 0/07/08      | 300   | 824             | 74   |
| 実施例3-4    | <u> </u>              | P13, LiTFSI                   | DME     | D2                                      | 30/12/22     | 120   | 871             | 79   |
| 比較例3-1    |                       | PP13, LiTFSI                  | DME     | ı                                       | 0/08/04      | 450   | 810             | 充電不良発生   |
| 比較例3-2    |                       | P13, LiTFSI                   | DME     | *************************************** | 0/08/04      | 009   | 730             | 充電不良発生   |
| P13:N−メチ, | ルーハープロ                | PP13:NーメチルーNープロピルーピペリジニウム     | 7       | DME:1, 2ージ外キシエタン                        | <b>外キシェダ</b> | •   |                 |  |
| 13:Nーメチル  | レートープロビ               | シ13:NーメチルーNープロピルーピロリジニウム      |         | D2:1, 1, 2, 2                           | ーテトラフル       | オロエチル2, 2,  | 3, 3ーテトラ        | D2:1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエチル2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロピルエーテル |
| ユクチリ∶Jチウム | ムビス(トリフ)              | iTFSI:リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イ | ニル) イミド |   |              |   |                 |  |

上記評価の結果から以下のことがわかった。

電解液の成分として液状塩(イオン液体)を用いた場合にも、電解液の成分として液状 錯体(グライム・Li錯体)を用いた場合と同様に、電解液中のLiゥSゥの飽和硫黄濃度 (S<sub>8</sub>換算濃度)が10mM以上400mM以下の範囲内となるように電解液の組成を調 製することで、正極を高密度化しても、高容量で、かつ良好なサイクル安定性が得られる

以上、本技術の実施形態について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態に限 定されるものではなく、本技術の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

#### [0120]

例えば、上述の実施形態において挙げた構成、方法、工程、形状、材料および数値など はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる構成、方法、工程、形状、材料およ び数値などを用いてもよい。

# [0121]

また、上述の実施形態の構成、方法、工程、形状、材料および数値などは、本技術の主 旨を逸脱しない限り、互いに組み合わせることが可能である。

#### [0122]

また、上述の実施形態では、巻回構造を有する電池に対して本技術を適用した例につい て説明したが、電池の構造はこれに限定されるものではなく、正極および負極を折り畳ん だ構造、または積み重ねた構造を有する電池などに対しても本技術は適用可能である。

#### [0123]

また、上述の実施形態では、円筒型または扁平型を有する電池に対して本技術を適用し た例について説明したが、電池の形状はこれに限定されるものではなく、コイン型、ボタ ン型、または角型などの電池に対しても本技術は適用可能である。

#### [0124]

また、上述の実施形態では、正極が正極集電体と正極活物質層とを備える構成を例とし て説明したが、正極の構成はこれに限定されるもではない。例えば、正極が正極活物質層 のみからなる構成としてもよい。

#### [0125]

また、本技術は以下の構成を採用することもできる。

#### (1)

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

# 電解液と

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも1種 と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

#### を含み、

上記電解液中のLi₂S8の飽和硫黄濃度が、10mM以上400mM以下の範囲内であ る電池。

#### (2)

上記電解液は、ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な他の溶媒をさらに含んでいる( 1)に記載の電池。

# (3)

上記液状錯体は、グライム・リチウム塩錯体であり、

上記液状塩は、イオン液体である(1)または(2)に記載の電池。

# (4)

上記溶媒は、エーテル系溶媒およびスルホン系溶媒のうちの少なくとも1種を含んでい

10

20

30

40

る(1)から(3)のいずれかに記載の電池。

(5)

上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種と上記溶媒との体積比[(上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも1種):(上記溶媒)]は、95:5~50:50の範囲内である(1)から(4)のいずれかに記載の電池。

(6)

上記液状錯体および上記液状塩の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度は、 1 0 m M 以下であり、 リチウム塩を溶解した状態における上記溶媒の L  $i_2$   $S_8$  の飽和硫黄濃度は、 4 0 0 m M 以上である( 1 ) から( 5 ) のいずれかに記載の電池。

(7)

上記他の溶媒は、フッ素化エーテルおよび芳香族系化合物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる(2)に記載の電池。

(8)

上記他の溶媒の L  $i_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度は、 1 0 m M 以下である( 2 )または( 7 )に記載の電池。

(9)

上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも 1 種および上記他の溶媒と、上記溶媒との体積比 [ (上記液状錯体および上記液状塩の少なくとも 1 種および上記他の溶媒): (上記溶媒)]は、95:5~50:50の範囲内である(2)、(7)または(8)に記載の電池。

(10)

上記正極の面密度は、1.0 m g / c m  $^2$ 以上である(1)から(9)のいずれかに記載の電池。

(11)

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

Li₂S₂の飽和硫黄濃度が、10mM以上400mM以下の範囲内である電解液。

(12)

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と、

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み

上記電解液中の L  $i_2$  S  $_8$  の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電池を備える電池パック。

(13)

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と、

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

10

20

\_ .

を含み、

上記電解液中の L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(14)

電池と、

上記電池から電力の供給を受けて車両の駆動力に変換する変換装置と、

上記電池に関する情報に基づいて車両制御に関する情報処理を行う制御装置と

を備え、

上記電池は、

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と、

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

上記電解液中の L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電動車両。

(15)

硫黄を含む正極と、

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と、

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

上記電解液中の L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電池を備え、

上記電池に接続される電子機器に電力を供給する蓄電装置。

(16)

他の機器とネットワークを介して信号を送受信する電力情報制御装置を備え、

上記電力情報制御装置が受信した情報に基づき、上記電池の充放電制御を行う(15)に記載の蓄電装置。

(17)

硫黄を含む正極と、

40

10

20

30

リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、

電解液と、

を備え、

上記電解液は、

ポリスルフィドが不溶または殆ど不溶な液状錯体および液状塩のうちの少なくとも 1 種と、

ポリスルフィドが可溶な溶媒と

を含み、

上記電解液中の L i <sub>2</sub> S <sub>8</sub>の飽和硫黄濃度が、 1 0 m M 以上 4 0 0 m M 以下の範囲内である電池を備え、

上記電池から電力の供給を受け、または、発電装置もしくは電力網から上記電池に電力が供給される電力システム。

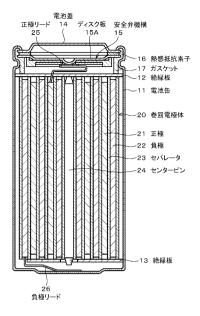
# 【符号の説明】

# [0126]

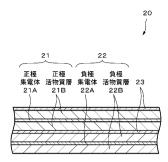
- 1 1 電池缶
- 12、13 絶縁板
- 1 4 電池蓋
- 15 安全弁機構
- 15 A ディスク板
- 16 熱感抵抗素子
- 17 ガスケット
- 20、30 巻回電極体
- 2 1、3 3 正極
- 2 1 A、3 3 A 正極集電体
- 2 1 B 、 3 3 B 正極活物質層
- 2 2 、 3 4 負極
- 2 2 A 、 3 4 A 負極集電体
- 2 2 B、3 4 B 負極活物質層
- 23、35 セパレータ
- 24 センターピン
- 25、31 正極リード
- 26、32 負極リード
- 36 電解質層
- 3 7 保護テープ
- 40 外装部材
- 4.1 密着フィルム

10

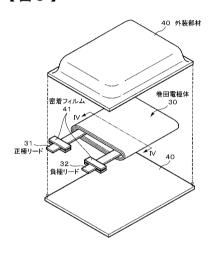
# 【図1】



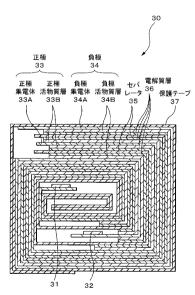
【図2】



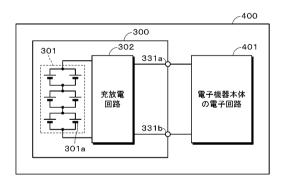
【図3】

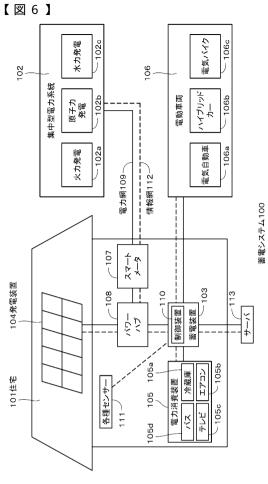


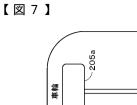
【図4】

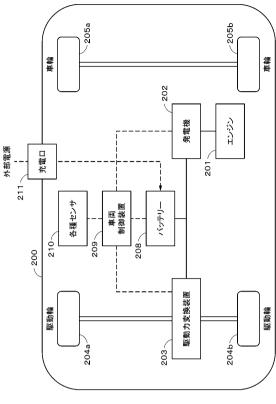


【図5】

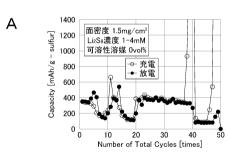




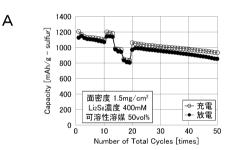


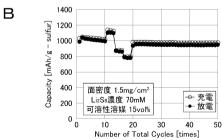


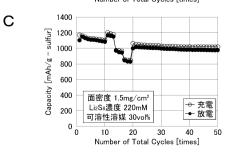
【図8】

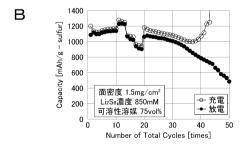




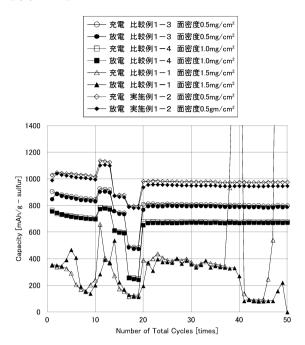








# 【図10】



# フロントページの続き

# (72)発明者 窪田 忠彦

東京都港区港南1丁目7番1号

ソニー株式会社内

審査官 小森 重樹

# (56)参考文献 特開2014-017111(JP,A)

特開2012-109223(JP,A)

特開2015-118749(JP,A)

国際公開第2013/030321(WO,A1)

特開2014-112526(JP,A)

特開2005-158313(JP,A)

# (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01M 10/052

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 3 8

H01M 10/0568

H01M 10/0569