

(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2010-192385

(P2010-192385A)

(43) 公開日 平成22年9月2日(2010.9.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 10/0565 (2010.01)</b>	H01M 10/00 110	5H029
<b>H01M 10/052 (2010.01)</b>	H01M 10/00 102	5H050
<b>H01M 10/054 (2010.01)</b>	H01M 10/00 104	
<b>H01M 4/58 (2010.01)</b>	H01M 4/58 101	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-37969 (P2009-37969)	(71) 出願人	000003609
(22) 出願日	平成21年2月20日 (2009.2.20)		株式会社豊田中央研究所
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
		(74) 代理人	110000017
			特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	坂田 二郎
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	津坂 恭子
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	星川 尚弘
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

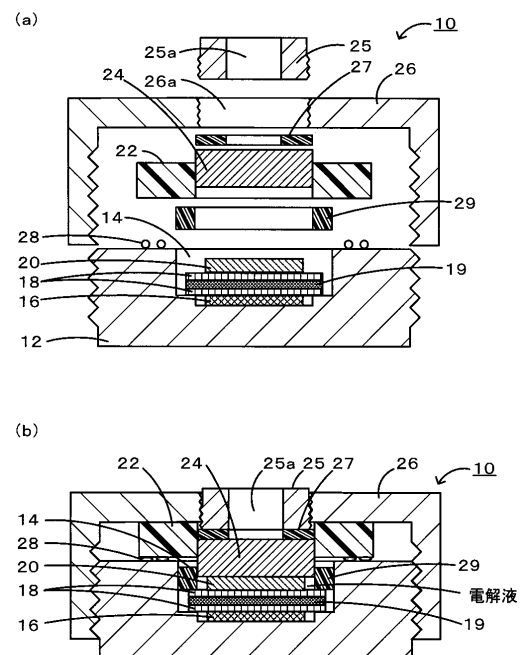
(54) 【発明の名称】 硫黄電池

## (57) 【要約】

【課題】硫黄電池において硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量を向上させる。

【解決手段】この評価セル10は、硫黄を含む正極20と、アルカリ金属を含む負極16と、正極20と負極16との間に配置された固体電解質膜19と、少なくとも正極20と固体電解質膜19との間に介在する電解液とを備えている。本発明の第1の形態においては固体電解質膜19はイミドを持つポリマーの結合体を有するものである。ここで、結合体とは共重合体又は架橋体を示す。架橋は共有結合によるものでも、多価のカチオンを用いてイミド塩を形成するものでもよい。また、本発明の第2の形態においては固体電解質膜19はホウ素を持つポリマーを有するものである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫黄を含む正極と、  
アルカリ金属を含む負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、イミドを持つポリマーの結合体を有する固体電解質膜と、  
少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、  
を備えた硫黄電池。

## 【請求項 2】

前記固体電解質膜は、前記結合体がポリスルホン構造とパーフルオロアルキレンスルホンイミド構造の共重合体である、請求項 1 に記載の硫黄電池。

10

## 【請求項 3】

前記固体電解質膜は、前記結合体が多価のカチオンで架橋されている、請求項 1 又は 2 に記載の硫黄電池。

## 【請求項 4】

硫黄を含む正極と、  
アルカリ金属を含む負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、ホウ素を持つポリマーを有する固体電解質膜と、  
少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、  
を備えた硫黄電池。

20

## 【請求項 5】

前記固体電解質膜は、ホウ酸エステルを持つポリマーである、請求項 4 に記載の硫黄電池。

## 【請求項 6】

前記電解液は、ポリ硫化物イオンを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硫黄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

本発明は、硫黄電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、硫黄を正極活物質として使用する硫黄電池が知られている。硫黄は  $1675 \text{ mAh/g}$  という極めて高い理論容量密度を有するために、高容量電池として期待できる。しかし、電解液系の硫黄電池では、充放電時に硫黄分子やポリ硫化物イオン等が電解液中へ溶解して拡散することがあり、これが負極金属と反応して自己放電を生じ、保存特性や充放電効率を劣化させることがあった。また、全固体電解質系の電池では、硫黄が絶縁体であるために導電性の確保が難しく、硫黄の有効利用率が低下することがあり、硫黄電池に期待される高容量が得られないことがあった。

40

## 【0003】

そこで、例えば特許文献 1 では、セル構成や電解質を適切に選択することで、硫黄の有効利用率を高めること即ち単位硫黄量あたりの電池容量を理論容量に近づけることが提案されている。また、例えば特許文献 2 では、電解液系と全固体電解質系の中間として、負極金属上に保護層としての無機固体電解質膜を形成して、負極を保護することを提案している。さらに、例えば特許文献 3 では、リチウムを負極とする非水電解質リチウム硫黄電池において、正極としてポリマー電解質で被覆された硫黄を含むものを使用し、正極とセパレータの間又は負極とセパレータの間にポリマー電解質を配置することで、正極で生成したリチウム多硫化物が負極へ拡散して生じる自己放電を抑制し、充放電サイクル特性を高めることが提案されている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特表2001-520447号公報

【特許文献2】特表2002-513991号公報

【特許文献3】特開2003-242964号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、この特許文献1の電池では、負極側への硫黄等の拡散を抑制するものではないため、自己放電や充放電効率低下の抑制に十分ではなかった。また、特許文献2の電池では、脆い無機固体電解質膜を使用するため、電解質膜に割れが生じるとか、効率的なセル構成とできないといった問題があった。また、特許文献3に記載された電池では、柔軟性を有するポリマー電解質を用いてリチウム多硫化物が負極へ拡散するのを抑制しているが、それでも十分でなく、例えば充放電サイクルを行った後であっても電池容量がより高いことが望まれていた。

10

## 【0006】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量がより良好な硫黄電池を提供することを主目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、イミドを持つポリマーの結合体を有する固体電解質膜又は、ホウ素を持つポリマーを有する固体電解質膜を電解液系の硫黄電池の負極と正極との間に配置し、少なくとも正極と固体電解質との間に電解液を介在させることで硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量をより良好にできることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0008】

即ち、本発明の第1の形態の硫黄電池は、  
硫黄を含む正極と、  
アルカリ金属を含む負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、イミドを持つポリマーの結合体を有する固体電解質膜と、  
少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、  
を備えたものである。

30

## 【0009】

また、本発明の第2の形態の硫黄電池は、  
硫黄を含む正極と、  
アルカリ金属を含む負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、ホウ素を持つポリマーを有する固体電解質膜と、  
、  
少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、  
を備えたものである。

40

## 【発明の効果】

## 【0010】

この硫黄電池では、硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量をより良好にできる。このような効果が得られる理由は定かではないが、以下のように推察される。即ち、正極と固体電解質膜との間に電解液が存在することにより、正極で生成された硫黄分子やポリ硫化物イオンが電解液中に溶解するため、固体電解質のみを使用する場合と比較して活物質供給の効率がより良好になる。このため、硫黄の高効率利用

50

が可能となる。また、本発明の固体電解質膜は、カチオン交換性の膜であるためアニオンであるポリ硫化物イオンの遮断能力があり、固体膜であるため中性分子である硫黄分子（通常 8 量体）の透過を抑制する能力もある。これにより、充放電によって正極に形成されるポリ硫化物イオンや硫黄分子の負極側への拡散が防止できるため、負極上での自己放電を抑制でき、充電後の保存特性や充放電効率、電池容量が良好となる。したがって、電解液と本発明の固体電解質膜を組み合わせることにより、硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量をより良好にできると推察される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】評価セル 10 の構成の概略を表す断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の第 1 の形態の硫黄電池は、硫黄を含む正極と、アルカリ金属を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、イミドを持つポリマーの結合体を有する固体電解質膜と、少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、を備えたものである。また、本発明の第 2 の形態の硫黄電池は、硫黄を含む正極と、アルカリ金属を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、ホウ素を持つポリマーを有する固体電解質膜と、少なくとも前記正極と前記固体電解質膜との間に介在する電解液と、を備えたものである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム及びカリウムなどが挙げられ、このうち理論容量密度が高いリチウムが好ましい。説明の便宜のため、以下リチウムを用いて説明する。即ちリチウム硫黄電池について説明する。

20

【0013】

本発明の硫黄電池において、正極は、硫黄を正極活物質として含むものであれば特に限定されるものではない。硫黄は硫黄単体であってもよいし、金属ポリ硫化物などの硫黄化合物であってもよい。この正極は、例えば正極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものでよい。ここで、導電材としては、導電性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、ケッチェンブラックやアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類でもよいし、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛や人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類でもよいし、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類でもよいし、銅や銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属粉末類でもよいし、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料でもよい。また、これらを単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。結着材としては、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などが挙げられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE 樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体などが挙げられる。これらの材料は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。集電体としては、ステンレス鋼やアルミニウム、銅、ニッケルなどの金属板や金属メッシュを用いることもできる。

30

40

【0014】

本発明の硫黄電池において、負極は、リチウムを吸蔵放出する材料を含むものとしても

50

よい。ここで、リチウムを吸蔵放出する材料としては、例えば金属リチウムやリチウム合金のほか、金属酸化物、金属硫化物、リチウムを吸蔵放出する炭素質物質などが挙げられる。リチウム合金としては、例えば、アルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウムなどとリチウムとの合金が挙げられる。金属酸化物としては、例えばスズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などが挙げられる。金属硫化物としては、例えばスズ硫化物やチタン硫化物などが挙げられる。リチウムを吸蔵放出する炭素質物質としては、例えば黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素などが挙げられる。この負極は、正極と同様に適宜、集電体や導電材、結着剤を用いることができる。

#### 【0015】

本発明の硫黄電池において、正極と負極との間に配置される固体電解質膜は、第1の形態においてはイミドを持つポリマーの結合体を有するものであり、第2の形態においてはホウ素を持つポリマーを有するものである。固体電解質膜はスルホン酸基を有していてもよい。これらの固体電解質膜は、硫化物イオンやポリ硫化物イオン、硫黄分子を遮蔽し、リチウムイオンを選択的に透過する機能において共通する。

#### 【0016】

本発明の第1の形態の硫黄電池において、固体電解質膜はイミドを持つポリマーの結合体を有するものである。ここで、ポリマーの結合体とは、1種以上のポリマーが架橋や、重合などによって結合されたものをいう。このようなポリマーの結合体としては、例えば、ポリ(パーフルオロアルキレンスルホンイミド)などのスルホンイミドを含む結合体が挙げられる。なかでも、ポリ(パーフルオロトリメチレンスルホンイミド)(式(1)参照、以下PTSIとも称する)を含む結合体が好ましい。ここで、Mは金属であり、アルカリ金属であることが好ましい。また、nはn-1を満たす正数である。ところで、PTSIは、結合体でない場合には極性溶媒での膨潤性が高く、膜形態にならない場合が多い。また、膨潤度が高いと遮断したい硫黄や硫化物イオン類が透過するおそれがある。このため、PTSIは結合体である必要がある。PTSIの結合体としては、PTSIとポリスルホンとの共重合体が好適であり、ブロック共重合体により好適である。または、PTSIがベンゼン骨格の1, 3, 5位に結合した架橋体(特願2006-86261(WO007/114406)参照)が好適である。上述の架橋体は3置換ベンゼンとスルホンイミドのモル比が2:3であることが好ましい。このような架橋体であれば、架橋度がより適切であると推察される。架橋の方法としては、共有結合で架橋する方法の他、多価のカチオンを用いてイミド塩を形成することにより架橋する方法などが挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。多価のカチオンを用いて架橋する場合、PTSIは式(1)におけるMが多価のカチオンに置換されて架橋体となる。架橋に用いるカチオンとしては、イオン化傾向の高いカルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどが挙げられる。また、2価のカチオンであることが好ましい。なかでもカルシウムがであることが、イオン化傾向が高く、イオンとして安定に存在するためより好ましい。また、多価のカチオンはイミド交換容量の15%以上であることが好ましい。イミド交換容量の100%を多価カチオンで交換するとリチウムイオンの透過の障害が起こると予想されるが、実際には大過剰の多価カチオン炭酸塩水溶液で処理しても全て交換されることはなく問題はないと考えられる。しかし、多価カチオンが少なすぎる場合には架橋度が低下し過剰な場合にはリチウムイオンの透過が障害されることも考えられるため、多価カチオンはイミド交換容量の50%程度であることがより好ましい。多価のカチオンで架橋する前のイミドがLi体などの金属塩の形態で存在している場合には、架橋体はイミド塩をプロトン体にした後に所定量の多価イオン炭酸塩水溶液に浸漬する方法で得られたものであることが好ましい。架橋反応がより良好となるためである。なお、イミドを持つポリマーの結合体は、自立膜として用いることもできるが多孔質膜内に含浸した構造であることが好ましい。イミドを持つポリマーの結合体を多孔質膜内に含浸したものとする場合にはイミドを持つポリマーを多孔質膜内に含浸した後に上述の重合や架橋をさせることが好ましい。以下、PTSIとポリスルホンをブロック共重合させたものをPTSIIPS(ポリ(パーフルオロトリメチレ

10

20

30

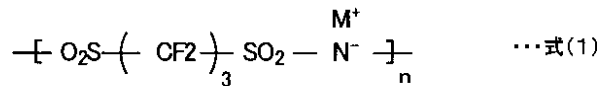
40

50

ンスルホンイミド)・ポリスルホンブロック共重合体)とも称する。また、PTSIを多孔質膜に含浸して架橋させたものをFINP(フィリングイミドネットワークポリマー)とも称する。なお、FINPの特性は厚みや架橋度によって変化するため、適宜最適なものを選択すべきである。架橋度が低い場合にはリチウムイオンの透過性は高いが、膨潤しやすくポリ硫化物イオンや硫化物イオン、硫黄分子の遮蔽能力低下の要因となりやすい。また、膜厚が厚すぎたり架橋度が高すぎると抵抗が大きくなり電圧降下の要因となりやすい。そこで、リチウムイオンの透過性が高い架橋度の低い膜に、硫黄等を遮蔽する効果の高い架橋度の高い膜を積層した構造としてもよい。こうすることで、低抵抗、高選択性を両立できると推察される。

【0017】

【化1】



《PTSI》

【0018】

本発明の第2の形態の硫黄電池において、固体電解質膜はハウ素を構造内に持つポリマーである。ハウ素のルイス酸性によりアニオンがトラップされ、Liの輸送が選択的に起きるからである。これにより、アニオンであるポリ硫化物イオンや硫化物イオンは電解質膜を透過しにくくなり、固体膜による中性分子である硫黄の拡散防止もあわせて期待できるため、ポリ硫化物イオンや、硫化物イオン、硫黄と負極との反応を抑制できると考えられる。ハウ素を構造内に持つポリマーとしては、電子吸引基がハウ素に結合しているものが好ましく、例えばハウ酸エステル、フルオロフェニル基が置換したボラン誘導体などが挙げられる。具体的には、特開2008-117762に示されるような二重結合を有するハウ酸エステル化合物の重合体として、例えば、アクリル酸系ポリマーのエステル部分にハウ酸エステルを有するポリ(エチレングリコールモノメタクリレート)ボレートやポリ(エチレングリコールモノアクリレートボレート)と、例えばポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエーテル高分子化合物とから成る高分子電解質重合体が挙げられる。また、3置換ボラン構造をペンダントグループとして有するトリフェニルボランのフェニル基部分で主鎖と結合したボラン誘導体ポリマーや、そのフェニル基の水素がフッ素に置換されたパーフルオロフェニルボランがペンダントグループであるボラン誘導体ポリマーなどであってもよい。また、アニオンのトラップ能を有するハウ素を含む構造であればよく、ボランやハウ酸構造がペンダントグループではなくポリマーの主鎖内にあるハウ素ポリマーであってもよい。固体電解質膜の厚さは、10μm以上1mm以下であることが好ましく、10μm以上500μm以下であることがより好ましい。10μm以上であれば使用時の電氣的短絡を防ぐのに十分でピンホールなどが発生しにくい。また、500μm以下であれば電気抵抗による電圧低下が少ないため好ましい。

【0019】

本発明の硫黄電池において、電解液は、少なくとも正極と固体電解質膜との間に介在している。このようにすることで、正極で生成されたポリ硫化物イオンや硫化物イオン、硫黄分子が電解液中に溶解するため、固体電解質のみを使用する場合と比較して活物質供給の効率がより良好になると考えられる。このような構成として、例えば、正極や負極に電解液を含浸した状態で固体電解質膜と接触する構成としてもよい。このようにすることで、固体電解質膜が電氣的短絡を防ぐ機能も併せ持つこととなる。また、固体電解質膜に電解液を含浸した状態で正極と接触する構成としてもよい。なお、負極と固体電解質膜の間には電解液が介在しなくてもよいが、固体同士の接触状態が良好でない場合などには、電解液によってイオン伝導を良好にすることができるとため負極と固体電解質膜の間には電解液が介在していることが好ましい。電解液は、溶媒に支持塩を溶解した溶液であってもよい。支持塩としては、通常のリチウム二次電池に用いられるリチウム塩であれば特に

10

20

30

40

50

限定されるものではなく、例えば、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、などの公知の支持塩を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。電解液の溶媒としては、非プロトン供与性で通常のリチウム二次電池に用いられるものであれば特に限定されないが、ジメトキシエタン(DME)、トリグリム、テトラグリムなどのエーテル類、ジオキソラン(DOL)、テトラヒドロフランなどの環状エーテル及び、それらの混合物が好適である。また、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロスルホニル)イミド、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどのイオン液体を用いることもできる。電解液は、少なくとも正極と固体電解質膜との間に介在していればよく、多孔質セパレータなどに含浸されていてもよいし、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルなどの高分子類又はアミノ酸誘導体やソルビトール誘導体などの糖類に、支持塩を含む電解液を含ませてゲル化されていてもよい。また、硫黄電池では溶液中への活物質(硫黄やポリ硫化物イオンなど)の溶解により、有効に使える活物質量が低下することがあるため、あらかじめ電解液中にポリ硫化物イオンなどを添加しておいてもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0020】

本発明の硫黄電池は、負極と正極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータは正極と固体電解質膜との間に配置されていてもよいし、負極と固体電解質膜との間に配置されていてもよいし、この両方であってもよい。このうち、正極と固体電解質膜との間に配置されていると、正極と固体電解質膜との間の電解液を保持しやすいため好ましい。セパレータとしては、二次電池の使用範囲に耐え得る組成であれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複合して用いてもよい。

#### 【0021】

本発明の硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。

#### 【0022】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

#### 【0023】

例えば、上述した実施形態においては、負極に含まれるアルカリ金属がリチウムであるリチウム硫黄電池について説明したが、負極に含まれるアルカリ金属はナトリウムやカリウムであってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0024】

#### [ 実験例 A 1 ]

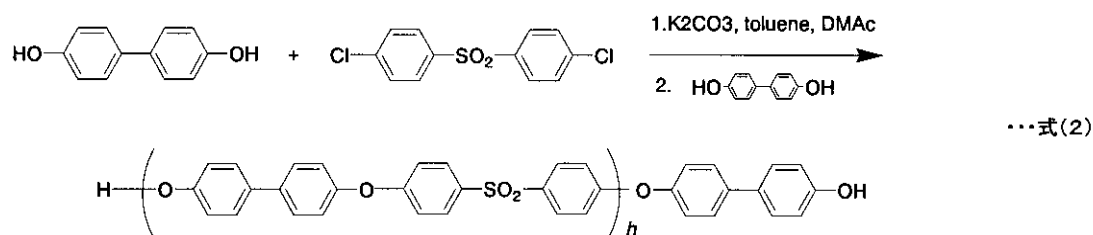
#### ( 1 ) 固体電解質膜 ( PTSIPS 膜 ) の作製

まず、PTSIPSの疎水部となるOH末端ポリ(エーテルエーテルスルホン)を以下のように合成した。ディーンスターク管と3方コックを接続した500mlの3つ口フラスコに、ビスフェノールを8.5g(46mmol)、ビス-(4-クロロフェニル)スルホンを12g(42mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を25g(0.18mol)加え、1時間真空にして乾燥させた。その後、市販の脱水ジメチルアセトアミド(DMAC)65mlと、トルエン65mlとを加え、100℃で1時間加熱した後、165℃まで3時間かけて昇温し、生成した水をトルエンと共に共沸させ、トルエンと共に水を反応系中から除いた。さらに3日間165℃で反応させた後、過剰量のビスフェノール4.2g(23mmol)を加えて、さらに同温度で1日間反応させた。反応後に沈澱している無機塩をろ過し、その後、重合溶液をエタノールに再沈澱させ、12時間以上真空乾燥することにより目的物(16g、収率88%)を得た。下にその合成法を示す(式(2)参照)。得られた目的物

の重合度  $h$  を NMR で測定したところ、14.5 であった。以下このポリマーを OH 末端 P E E S ( $h = 14.5$ ) と称する。

【0025】

【化2】



10

【0026】

次に、PTSI PS の親水部となる K 体 F - Ph 末端ポリ(パーフルオロトリメチレンスルホンイミド)を以下のように合成した。200 ml のフラスコにパーフルオロトリメチレン - 1, 3 - ジスルホンアミド (PTMD SA、式(3)参照)を 20 g (65 mmol)、パーフルオロトリメチレン - 1, 3 - ジスルホニルフルオリド (PTMDS F、式(4)参照)を 18 g (57 mmol)、アセトニトリルを 20 ml 加えた。次にジイソプロピルエチルアミン 50 ml (0.29 mol)を加え、80 で 48 時間加熱した。その後、揮発分を留去し、1 N の NaOH 水溶液を加えた後、アセトニトリルで有機層を抽出した。エバポレータで溶媒留去し、1 N の HCl 水溶液を溶液が酸性を示すまで加えてからエバポレータで溶媒を除き、有機物をアセトニトリルで抽出することで塩を除いた。アセトニトリル抽出分を溶媒留去し、少量のアセトニトリルに溶かしてセライトでろ過し、80 で減圧乾燥した。これを 39 g (8.5 mmol)、4 - フルオロベンゼンスルホニルクロライドを 5.0 g (26 mmol)、アセトニトリル 50 ml を 200 ml のフラスコに加えた。さらに、ジイソプロピルエチルアミン 30 ml (0.17 mol)を加えて 80 で 1 晩加熱した。その後、溶媒を留去し、1 N の KOH 水溶液と少量のアセトニトリルを加え、水層をデカンテーションして除いた。この操作を 5 回繰り返し、エバポレータで有機溶媒を留去した。その後アセトニトリルでセライトろ過することで塩を除き、減圧乾燥することで目的物 (41 g、収率 51%) を得た。下にその合成法を示す (式(5)参照)。合成重合度  $j$  を NMR で測定したところ、20.5 であった。以下このポリマーを K 体 F - Ph 末端 PTSI ( $j = 20.5$ ) と称する。

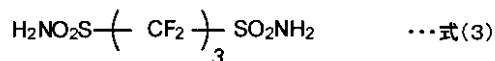
20

30

【0027】



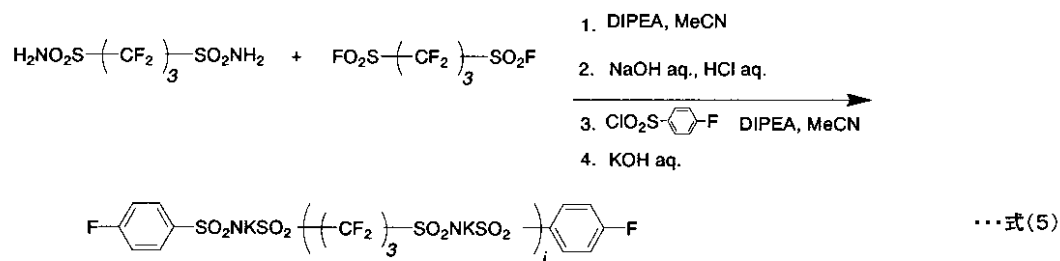
## 【化 3】



《PTMDSA》



《PTMDSF》



10

20

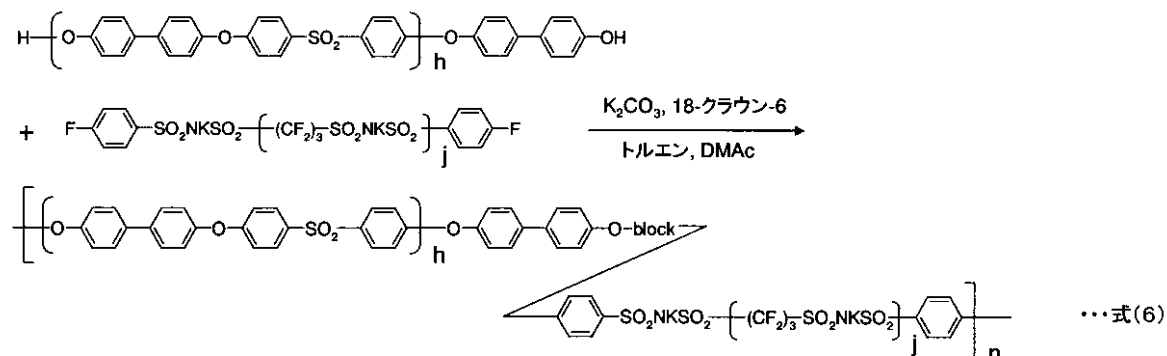
## 【0028】

このようにして得られたOH末端PEES ( $h = 14.5$ )と、K体F-Ph末端PTSI ( $j = 20.5$ )を用いて、PTSI PSを以下のように合成した。ディーンスターク管と3方コックを接続した100mlの2口ナス形フラスコに、上記で合成したOH末端PEES ( $h = 14.5$ )を15g (OH末端基量5.1mmol)、K体F-Ph末端PTSI ( $j = 20.5$ )を19g (F-Ph末端基量5.1mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ を1.4g (10mmol)、18-クラウン-6を2.7g (10mmol)加え、1時間真空下で乾燥させた。その後、脱水DMAcを300ml、トルエンを250ml加え、100で1時間加熱した後、165まで徐々に昇温し、生成した水をトルエンと共に沸させ、トルエンと共に水を反応系中から除いた。さらに14日間165で反応を行った。反応後、重合溶液をろ過し、母液を1NのHCl水溶液に加えて再沈殿をした。回収した沈殿物をアセトニトリルに溶解、ろ過し、母液のアセトニトリルを留去して目的物(29g、収率87%、イオン交換容量EW661g/eq.)を得た。下にその合成スキームを示す(式(6))。これをジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、乾燥時に多孔材が透明になるまで多孔質ポリエチレン膜に含浸し、80で加熱乾燥を繰り返し、PTSI PS膜を得た。この膜を1N塩酸水溶液で処理し、さらに1重量%炭酸リチウム水溶液で処理した後水洗乾燥してLi体のPTSI PS膜を得た。

30

## 【0029】

## 【化 4】



40

50

## 【 0 0 3 0 】

## ( 2 ) 評価セルの作製

正極は、以下のように作製した。まず、硫黄粉末（平均粒子径  $75\text{ }\mu\text{m}$  以下、純度  $99.99\%$ 、高純度化学製）、導電助剤のカーボン（E C P 6 0 0 J D、ライオン社製）、バインダーであるポリテトラフルオロエチレン（P T F E）を、 $50:40:10$ の重量比で混合してエタノールを加え、餅状になるまで混練し、シート状に成型後乾燥した。これを直径  $12\text{ mm}$  に切り出し正極を得た。このとき正極の重量は  $3\sim4\text{ mg}$  であった。負極は、厚さ  $0.4\text{ mm}$ 、直径  $18\text{ mm}$  の金属リチウムを用いた。電解液は  $1,2$ -ジメトキシエタン（D M E）と  $1,3$ -ジオキソラン（D O L）とを体積比  $9:1$  で混合した溶液にリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（L i T F S I）を  $1\text{ mol/L}$  の濃度となるように溶解したものをを用いた。固体電解質膜は、上述の手法で得られた P T S I P S（膜厚  $40\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

10

## 【 0 0 3 1 】

このようにして得られた正極、負極、電解液及び、固体電解質膜を使用して評価セルを作製した。図 1 は評価セルの説明図であり、図 1 ( a ) は評価セル 1 0 の組立前の断面図、図 1 ( b ) は評価セル 1 0 の組立後の断面図である。評価セル 1 0 を組み立てるにあたり、まず、外周面にねじ溝が刻まれたステンレス製の円筒基体 1 2 の上面中央に設けられたキャビティ 1 4 に、負極 1 6（上述した厚さ  $0.4\text{ mm}$ 、 $18\text{ mm}$  の金属リチウム）と、セパレータ 1 8（微多孔性ポリエチレン膜、東燃化学（株）製）と、固体電解質膜 1 9 と、セパレータ 1 8 と、正極 2 0（上述した直径  $12\text{ mm}$  の正極）とをこの順に積層する。次に、上述した非水系電解液約  $0.1\text{ mL}$  をキャビティ 1 4 に注入したあと、ポリプロピレン製の絶縁リング 2 9 を入れ、次いで絶縁性のリング 2 2 の穴に液密に固定された導電性の円柱 2 4 を正極 2 0 の上に配置し、導電性のコップ状の蓋 2 6 を円筒基体 1 2 にねじ込む。更に、円柱 2 4 の上に絶縁用樹脂リング 2 7 を配置し、蓋 2 6 の上面中央に設けられた開口 2 6 a の内周面に刻まれたねじ溝に貫通孔 2 5 a を持つ加圧ボルト 2 5 をねじ込み、負極 1 6 とセパレータ 1 8 と固体電解質膜 1 8 と正極 2 0 とを加圧密着させる。このようにして、評価セル 1 0 を作製することができる。なお、円柱 2 4 は、リング 2 2 の上面より下に位置し絶縁用樹脂リング 2 7 を介して蓋 2 6 と接しているため、蓋 2 6 と円柱 2 4 とは非接触な状態となっている。また、キャビティ 1 4 の周辺にはパッキン 2 8 が配置されているため、キャビティ 1 4 内に注入された電解液が外部に漏れることはない。この評価セル 1 0 では、蓋 2 6 と加圧ボルト 2 5 と円筒基体 1 2 とが負極 1 6 と一体化されて全体が負極側となり、円柱 2 4 が正極 2 0 と一体化されると共に負極 1 6 と絶縁されているため正極側となる。このようにして得られた評価セルを実験例 1 とした。

20

30

## 【 0 0 3 2 】

## [ 実験例 A 2 ]

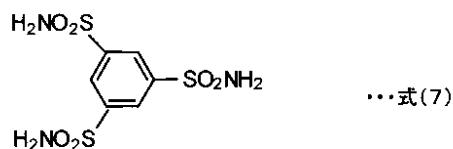
## ( 1 ) 固体電解質膜（高架橋度 F I N P 膜）の作製

まず、ベンゼン -  $1,3,5$ -スルホンアミド（ $1,3,5$ -置換ベンゼン）（B T S A、式（ 7 ）参照）と P T M D S F（式（ 4 ）参照）とを  $1:1.5$  のモル比となるように秤量した。これらを、アセトニトリルと、テトラエチルアミン（いずれも和光純薬工業製）とが  $4.000:5.721$  の重量比となるように調製された溶液中で 1 時間攪拌し、材料モノマー溶液とした。得られた材料モノマー溶液をバイアル瓶中で、多孔質ポリエチレン膜（膜厚  $50\text{ }\mu\text{m}$ 、D S M S o l u t e c h 社製）に含浸させ、3 分間超音波を照射し、 $50^\circ\text{C}$  で 2 4 時間反応させ、さらに  $90^\circ\text{C}$  で 2 4 時間加熱した。その後  $15$  体積 % の硝酸と  $85$  体積 % のエタノールとから成る溶液中で室温下 1 2 時間攪拌した後、 $50^\circ\text{C}$  の温度条件下  $15\%$  硝酸溶液中で 2 4 時間攪拌し、L i 体の高架橋度 F I N P 膜（膜厚  $36\text{ }\mu\text{m}$ 、イオン交換容量  $\sim 3\text{ meq/g}$ ）を得た。

40

## 【 0 0 3 3 】

## 【化 5】



## 《BTSA》

## 【0034】

10

## (2) 評価セルの作製

このようにして得られた高架橋度 F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 2 とした。

## 【0035】

## [ 実験例 A 3 ]

## (1) 固体電解質膜 ( F I N P 膜 ) の作製

B T S A ( 式 ( 7 ) 参照 ) と、P T M D S F ( 式 ( 4 ) 参照 ) と、P T M D S A ( 式 ( 3 ) 参照 ) と、を 1 : 4 . 5 : 3 のモル比となるように秤量し、多孔質ポリエチレン膜として膜厚 6 0 μ m のものを使用した以外は実験例 A 2 と同様に L i 体の F I N P 膜 ( 膜厚 4 0 μ m 、イオン交換容量 ~ 3 m e q / g ) を得た。

20

## 【0036】

## (2) 評価セルの作製

このようにして得られた F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 3 とした。

## 【0037】

## [ 実験例 A 4 ]

## (1) 固体電解質膜 ( F I N P 膜 ) の作製

多孔質ポリエチレン膜として実験例 A 2 と同じ膜厚 5 0 μ m のものを使用した以外は実験例 A 3 と同様に L i 体の F I N P 膜 ( 膜厚 3 0 μ m 、イオン交換容量 ~ 3 m e q / g ) を得た。

30

## 【0038】

## (2) 評価セルの作製

このようにして作製した F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 4 とした。

## 【0039】

## [ 実験例 A 5 ]

実験例 A 4 で用いた F I N P 膜 ( L i 体 ) を 1 N の塩酸で塩酸処理、水洗し、リチウムをプロトン置換した後、イミド塩交換容量の 5 0 % に当たる量の飽和石灰水中に 1 時間浸漬し、C a イオン交換し、架橋構造を形成した。このとき、石灰水は中性に変化しており、交換容量の 5 0 % が C a イオンに交換できたことになる。これを水洗後、1 w t % 炭酸リチウム水溶液に漬け、リチウム交換した。これを乾燥して F I N P 膜を得た。このようにして得られた F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 5 とした。

40

## 【0040】

## [ 実験例 A 6 ]

実験例 A 3 で用いた F I N P 膜 ( L i 体 ) を 1 N の塩酸で塩酸処理、水洗し、リチウムをプロトン置換した後、イミド塩交換容量の 1 5 % に当たる量の飽和石灰水に 1 時間浸漬した以外は、実験例 A 5 と同様に F I N P 膜を得た。このようにして得られた F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 6 とした。

50

## 【 0 0 4 1 】

## [ 実験例 A 7 ]

実験例 A 3 で用いた F I N P 膜 ( L i 体 ) を 1 N の塩酸で塩酸処理、水洗し、リチウムをプロトン置換した後、イミド塩交換容量に対し大過剰の飽和石灰水に 1 時間浸漬した以外は実験例 A 6 と同様にして F I N P 膜を得た。このようにして得られた F I N P 膜を固体電解質膜として用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 7 とした。

## 【 0 0 4 2 】

## [ 実験例 A 8 ]

実験例 A 7 で用いた F I N P 膜 ( L i 体 ) をプロトン置換しなかったこと以外は実験例 A 7 と同様にして F I N P 膜を得た。このようにして得られた F I N P 膜を固体電解質膜として用いたこと以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 A 8 とした。

## 【 0 0 4 3 】

## [ 実験例 B 1 ]

## ( 1 ) 固体電解質膜 ( ホウ酸エステル電解膜 ) の作製

特開 2 0 0 8 - 1 1 7 7 6 2 の実施例 4 の製法に従い、ホウ酸エステル電解質膜 ( 厚さ 0 . 3 mm 、  $\kappa = 5 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$  ( 室温 ) ) を得た。

## 【 0 0 4 4 】

## ( 2 ) 評価セルの作製

このようにして得られたホウ酸エステル電解質膜を固体電解質膜として用い、電解液として 1 M のリチウムビス ( テトラフルオロエチルスルホニル ) イミド ( L i B E T I ) を支持塩として含むポリエチレングリコールジメチルエーテルを用いた以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 B 1 とした。

## 【 0 0 4 5 】

## [ 実験例 B 2 ]

実験例 B 1 と同様にしてホウ酸エステル電解質膜を作製してこれを固体電解質膜として用い、電解液として 1 M のリチウムビス ( テトラフルオロエチルスルホニル ) イミド ( L i B E T I ) と 3 M の  $\text{Li}_2\text{S}_3$  とを支持塩として含むポリエチレングリコールジメチルエーテルを用いた以外は実験例 A 1 と同様にして評価セルを作製し、実験例 B 2 とした。

## 【 0 0 4 6 】

## [ 実験例 C 1 ]

固体電解質膜を用いなかったこと以外は実験例 A 1 と同様に評価セルを作製し、実験例 C 1 とした。

## 【 0 0 4 7 】

## [ 実験例 C 2 ]

## ( 1 ) 固体電解質膜 ( P T S I 膜 ) の作製

5 0 m l のフラスコに P T M D S A ( 式 ( 3 ) 参照 ) を 4 . 3 g ( 1 4 m m o l ) と、P T M D S F ( 式 ( 4 ) 参照 ) を 4 . 1 g ( 1 3 m m o l ) と、アセトニトリルを 6 m l 加えた。そこに、ジイソプロピルエチルアミン 1 1 m l ( 6 5 m m o l ) を加えて 8 0 で 4 8 時間加熱した。そして揮発分を留去して 1 N の N a O H 水溶液を加えた後、アセトニトリルで有機層を抽出した。さらにエバポレータで溶媒留去し、1 N の H C l 水溶液を溶液が酸性を示すまで加えてからエバポレータで溶媒を除き、有機物をアセトニトリルで抽出することで塩を除いた。さらにアセトニトリル抽出分を溶媒留去し、少量のアセトニトリルに溶かしてセライトでろ過し、8 0 で減圧乾燥した。これを 8 . 0 g ( 1 . 0 m m o l ) と、4 - フルオロベンゼンスルホニルクロライドを 0 . 8 4 g ( 4 . 3 m m o l ) と、アセトニトリル 1 2 m l とを 5 0 m l のフラスコに加えた。さらに、ジイソプロピルエチルアミン 5 . 4 m l ( 3 1 m m o l ) を加えて 8 0 で約 1 2 時間加熱した。その後揮発分を留去し、1 N の N a O H 水溶液を加えた後、アセトニトリルで有機層を抽出した。さらにエバポレータで溶媒留去し、1 N の H C l 水溶液を溶液が酸性を示すまで加えてからエバポレータで溶媒を除き、有機物をアセトニトリルで抽出することで塩を除いた

10

20

30

40

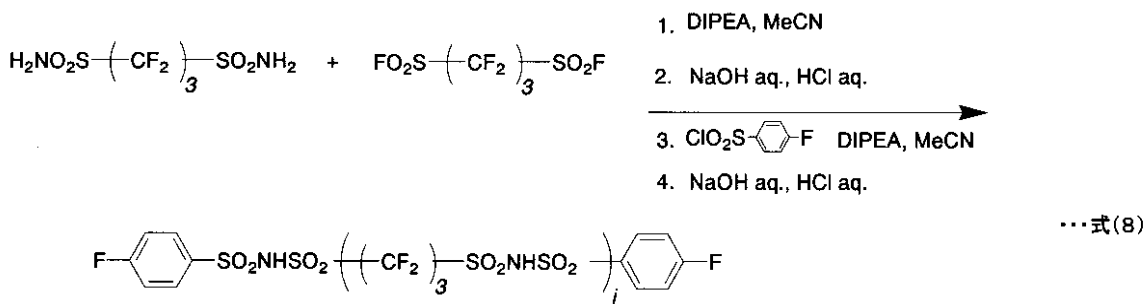
50

。さらにアセトニトリル抽出分を溶媒留去し、少量のアセトニトリルに溶かしてセライトでろ過し、80℃で減圧乾燥することで目的物を得た(4.6g、収率55%)。下図にその合成法を示す(式(8)参照)。得られた目的物の合成重合度jをNMRで測定したところ、29.8であった。このポリマーの水溶液に等量の炭酸リチウム水溶液を加え、Li体に変換後、加熱乾燥した。このLi体ポリマーをエタノールに溶解して濾紙(日本理化学機械社製、品番704、厚さ0.25mm)に含浸させて60℃で加熱乾燥をし、乾燥時に多孔材が透明になるまでこれを繰り返した。得られたPTSI膜の厚さは約0.5mmであった。なお、PTSIは電解液に漬けるとオイル状になり、多孔質ポリエチレンからは分離し液滴状になってしまい、膜として機能しなくなったため、親水性の濾紙を用いた。このようにしてPTSI膜を得た。

10

【0048】

【化6】



20

【0049】

(2) 評価セルの作製

このようにして得られたPTSI膜を固体電解質膜として用い、多孔質ポリエチレンの代わりに濾紙に含浸した以外は実験例A1と同様に評価セルを作製し、実験例C2とした。

【0050】

[ 実験例C3 ]

固体電解質膜としてOHARA社製Liイオン導電性ガラスセラミック固体電解質であるLiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・AlPO<sub>4</sub>(0.3mm厚、 $\kappa=1\sim2\times10^{-4}\text{S/cm}$ (室温))を用いたこと以外は実験例A1と同様に評価セルを作製し、実験例C3とした。

30

【0051】

[ 評価 ]

上述のように作製した各実験例の評価セルを用いて、充放電試験を行った。まず、0.5mAの電流で1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の放電終止電位まで放電を行った後、0.5mAの電流で3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の充電終止電位まで充電を行った。この充放電を1サイクルとして、5サイクル目の充電容量(Ah/g-S)と放電容量(Ah/g-S)を測定し、放電容量を充電容量で除したものに100を乗じて充放電効率(%)を求めた。ここで、Ah/g-Sは正極中の硫黄重量当たりの容量を示す。そして、5サイクル目の充電後、電流を5mAに上げ、1V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の放電終止電位まで放電を、3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)の充電終止電位まで充電を交互に5回繰り返し、充放電容量(Ah/g-S)を測定した。5回目の放電容量(Ah/g-S)を5mA放電時の容量とした。さらに引き続いて上述の0.5mAの放電、充電を5回繰り返した後、開回路状態で保持し、10時間後の開放電圧(V)を測定した。さらに、10時間保持直前の充電容量(Ah/g-S)と10時間保持後の放電容量(Ah/g-S)を測定し、上記と同様に充放電効率(%)を求めた。また、24時間保持直前の充電容量(Ah/g-S)と24時間保持後の放電容量(Ah/g-S)を測定し、上記と同様に充放電効率(%)を求めた。さらに引き続いて上述の0.5mAでの充放電を繰り返し、60サイクル目の充電容量(Ah/g-S)と放電容量(Ah/g-S)を測定し、上記と同様に充放電効率(%)を求めた。さらに60サイクル目の放電容量を5サイクル目の放電容量で除

40

50

したものに100を乗じて容量維持率(%)を求めた。

【0052】

【表1】

実験例	固体電解質膜		電解液 <sup>1)</sup>	試験結果								
	種類	膜厚 μm		5回目放電容量 <sup>2)</sup>	5回目充放電効率 <sup>3)</sup>	10時間後開放電圧	10時間後充放電効率	24時間後充放電効率	5mA放電放電容量	60回目放電容量	60回目充放電効率	容量維持率 <sup>4)</sup>
				Ah/g-S	%	V	%	%	Ah/g-S	Ah/g-S	%	%
A1	PTSIPS膜	40	1	0.84	100	2.36	88	81	0.10	0.41	100	49
A2	高架橋度FINP膜	36	1	0.92	99	2.39	91	80	0.10	0.40	100	44
A3	FINP膜	40	1	1.16	96	2.24	75	62	0.66	0.54	97	47
A4	FINP膜	30	1	1.08	96	2.21	74	62	0.57	0.43	98	40
A5	FINP膜 (Ca架橋50%) (プロトン置換あり)	30	1	1.04	99	2.37	92	81	0.40	0.59	100	57
A6	FINP膜 (Ca架橋15%) (プロトン置換あり)	40	1	1.08	97	2.31	78	65	0.53	0.52	98	48
A7	FINP膜 (Ca過剰処理) (プロトン置換あり)	40	1	1.13	97	2.25	78	66	0.48	0.41	100	36
A8	FINP膜 (Ca架橋15%) (プロトン置換なし)	40	1	1.17	96	2.18	71	57	0.55	0.36	98	31
B1	ホウ酸エステル膜	300	2	0.61	100	— <sup>5)</sup>	—	—	0.04	0.33	100	54
B2	ホウ酸エステル膜	300	3	1.01	99	—	—	—	0.05	0.61	100	60
C1	なし	—	1	0.84	83	2.11	44	36	0.48	0.29	77	35
C2	PTSi膜 <sup>6)</sup>	500	1	0.11	100	—	—	—	—	0.04	100	36
C3	LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ・AlPO <sub>4</sub> <sup>7)</sup>	300	1	1.10	100	2.40	97	92	0.00	0.49	100	45

- 1) 電解液1: 1mol/L リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドの  
1, 2-ジメトキシエタン: 1, 3ジオキソラン(体積比9:1)溶液  
電解液2: 1mol/L リチウムビス(テトラフルオロエチルスルホニル)イミドの  
1, 2-ジメトキシエタン: 1, 3ジオキソラン(体積比9:1)溶液  
電解液3: 1mol/L リチウムビス(テトラフルオロメチルスルホニル)イミドと3mol/L Li<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の  
1, 2-ジメトキシエタン: 1, 3ジオキソラン(体積比9:1)溶液

2) 放電容量(Ah/g-S): 正極中の硫黄1gあたりの放電容量

3) 充放電効率(%) = 放電容量(Ah/g-S) / 充電容量(Ah/g-S)

4) 容量維持率(%) = 60回目放電容量(Ah/g-S) / 5回目放電容量(Ah/g-S)

5) 試験結果のうち「-」で示した項目については未測定。

6) 電解液に漬けるとオイル状になり、多孔質ポリエチレンからは分離してしまうため親水性の濾紙に含浸した。

7) 試験終了後固体電解質膜が細かく割れていた。

【0053】

[ 実験結果 ]

実験例 A 1 ~ A 8、B 1、B 2、C 1 ~ C 3 の実験結果を表 1 に示す。表 1 には上述した評価の結果として 5 サイクル目の放電容量、5 サイクル目の充放電効率、10 時間保持後の開放電圧、10 時間保持後の充放電効率、24 時間保持後の充放電効率、5 mA 放電における放電容量、60 サイクル目の放電容量、60 サイクル目の充放電効率及び、容量維持率をまとめた。固体電解質膜として分子内にイミドを持つポリマーの共重合体若しくは架橋体を有する固体電解質膜を用いた場合(実験例 A 1 ~ A 8)、固体電解質膜を用いない場合(実験例 C 1)と比較して、5 サイクル目放電容量、5 サイクル目充放電効率、60 サイクル目放電容量及び 60 サイクル目充放電効率がいずれも良好であり、高い電池容量や充放電効率、が得られることがわかった。また、10 時間後開放電圧、10 時間後充放電効率及び 24 時間後充放電効率がいずれも高い値を示し、充電後の保存特性も良好であることがわかった。なかでも、共重合体を有する実験例 A 1 や、高架橋度の架橋体を有する実験例 A 2、カチオン架橋により架橋度を高めた架橋体を有する実験例 A 5 は保存特性がより良好であることがわかった。また、架橋体を有する場合には、高架橋度の架橋体

を有する実験例 A 2 の充放電効率が良好であり、次いでカチオン架橋がされた実験例 A 5 の充放電効率が良好であった。一方、放電容量は低架橋度の架橋体を有する実験例 A 3、A 4 が良好であり、次いでカチオン架橋により架橋度を高めた実験例 A 5 が良好であった。また、架橋度が同程度である場合、膜厚が  $30\ \mu\text{m}$  の実験例 A 4 と比較して膜厚が  $40\ \mu\text{m}$  の実験例 A 3 が全ての項目において同等以上の結果であった。また、Ca 架橋をした架橋体を有する場合には、5 mA 放電容量以外の項目では実験例 A 5、A 6、A 7 が良好であり中でも A 5 がより良好であった。このことから、高出力が要求されないような電池においては Ca 架橋が 50 % 程度なされていることが好ましいと推察された。また、Ca 架橋をした架橋体である場合には、イミド塩の Li 体を直接 Ca 架橋したものより、一度 Li 体をプロトン置換した後に Ca 架橋したものが好ましいと推察された。なお、固体電解質膜として分子内にイミドをもつポリマーを有する場合であっても、共重合体や架橋体でない場合には、放電容量が著しく低い値を示した（実験例 C 2）。実験例 C 2 の PT SI 膜は電解液に漬けるとオイル状になり、多孔質ポリエチレンからは分離して液滴状になってしまい、膜として機能しなかった。膜として PT SI を保持するために親水性の濾紙を用いることで、実験は可能であったが、特性変動が激しく、安定なバリア層としては働かないことが分かった。このことから、分子内にイミドを持つポリマーを有する場合、このポリマーはさらに共重合体や架橋体であるべきであると推察された。

10

#### 【0054】

固体電解質膜として分子内にホウ素を持つポリマーを有するものを用いた場合（実験例 B 1、B 2）、固体電解質膜を用いない場合（実験例 C 1）と比較して、5 サイクル目充放電効率、60 サイクル目充放電効率がいずれも良好であり、高い充放電効率を得られることがわかった。このとき、電解液中にポリ硫化物イオンを含んでいる実験例 B 2 では、含んでいない実験例 B 1 と比較して、充放電効率を低下することなく、放電容量も向上することがわかった。さらに、実験例 B 2 は実験例 A 1 ~ A 8 と比較しても 60 サイクル後の容量維持率が最も高いことから、電解液中にポリ硫化物イオンを添加することで固体電解質の種類によらず容量維持率が向上すると推察された。

20

#### 【0055】

実験例 C 3 のように無機固体電解質を使用した場合、5 mA 放電での放電容量が  $0\ \text{Ah/g}$  - S であった。また、実験終了後に評価セルを分解したところ、固体電解質に細かい割れが発生していた。これは、無機固体電解質は脆い材質であることに起因すると推察された。

30

#### 【0056】

以上のことから、イミドを持つポリマーの結合体を有する固体電解質膜又はホウ素を持つポリマーを有する固体電解質膜と、少なくとも正極と固体電解質との間に介在する電解液とを備えることにより、硫黄の高効率利用を可能としつつ、保存特性や、充放電効率、電池容量がバランスよく良好となると推察された。

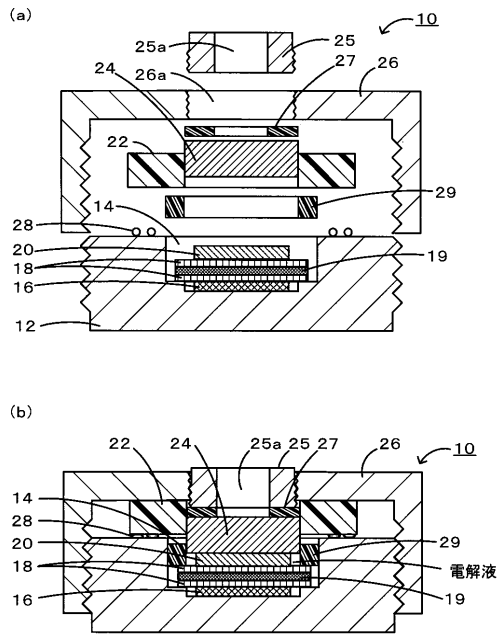
#### 【符号の説明】

#### 【0057】

10 評価セル、12 円筒基体、14 キャピティ、16 負極、18 セパレータ、19 固体電解質膜、20 正極、22 リング、24 円柱、25 加圧ボルト、25 a 貫通孔、26 蓋、26 a 開口、27 絶縁用樹脂リング、28 パッキン、29 絶縁リング。

40

## 【図 1】





---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AK05 AL02 AL04 AL06 AL07 AL11 AL12 AM16  
BJ02 BJ03 BJ04 BJ12 BJ14  
5H050 AA08 AA09 BA15 BA16 BA18 CA11 CB02 CB07 CB08 CB11  
CB12 EA15 FA02 FA18 HA12