

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2023-66787
(P2023-66787A)

(43)公開日 令和5年5月16日(2023.5.16)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13		5 H O 2 9
H O 1 M	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	5 H O 5 0
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M	4/60	(2006.01)	H O 1 M	4/60		
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052		
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 25 頁) 最終頁に続く						

(21)出願番号	特願2021-177585(P2021-177585)	(71)出願人	518110774
(22)出願日	令和3年10月29日(2021.10.29)		株式会社A B R I
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地
		(74)代理人	110001737
			弁理士法人スズエ国際特許事務所
		(72)発明者	若杉 淳吾
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
		(72)発明者	竹本 嵩清
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
		(72)発明者	久保田 昌明
			東京都八王子市南大沢一丁目1番地 株式
			会社A B R I 内
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池用正極およびリチウム硫黄電池

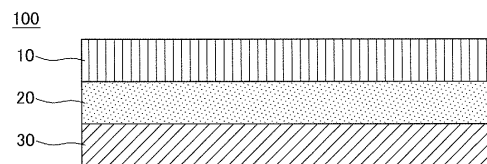
(57)【要約】

【課題】 簡便な手法を用いて作製でき、実容量が大きく、サイクル特性の向上した正極およびリチウム硫黄電池を提供する。

【解決手段】 リチウム硫黄電池用正極であって、正極集電体に硫黄合材層が積層し、当該硫黄合材層にセラミックス層が積層し、前記硫黄合材層は、硫黄及び／又は硫黄化合物を含む正極活物質と、バインダーを含み、前記セラミックス層は、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ～ $3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元するセラミックス材料と、バインダーを含み、リチウム硫黄電池用正極。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム硫黄電池用正極であって、
正極集電体に硫黄合材層が積層し、当該硫黄合材層にセラミックス層が積層し、
前記硫黄合材層は、硫黄及び／又は硫黄化合物を含む正極活物質と、バインダーを含み、
前記セラミックス層は、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ $\sim 3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元するセラミックス材料と、バインダーを含む、リチウム硫黄電池用正極。

【請求項2】

前記セラミックス層は、リチウムポリスルフィドを吸着する層である、請求項1に記載のリチウム硫黄電池用正極。 10

【請求項3】

前記硫黄化合物は、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物又は炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$ 、 $x = 2.5 \sim 50$ 、 $n \geq 2$) から選択される少なくとも1種以上である、
請求項1または2のいずれかに記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項4】

前記セラミックス材料は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) から
選択される少なくとも1種以上である、請求項1～3のいずれかに記載のリチウム硫黄電池用正極。 20

【請求項5】

前記硫黄合材層と前記セラミックス層のいずれか1層以上が、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む、請求項1～4のいずれかに記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のリチウム硫黄電池用正極と、
リチウムを含む活物質を有する負極と、
電解液と、
セパレータを有する、リチウム硫黄電池。

【請求項7】

放電電位範囲の下限値が $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ $\sim 1.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ である、請求項6に記載のリチウム硫黄電池。 30

【請求項8】

前記電解液は、リチウムポリスルフィドの溶解性が 0.0 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下である、請求項6または7に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項9】

前記電解液は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドとスルホランを 1 : 1 \sim 1 : 8 のモル比で混合した電解液である、請求項8に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄電池用正極およびリチウム硫黄電池に関する。 40

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、小型電子機器、電気自動車、およびスマートグリッドなどの設備に広く用いられている。一方、電気自動車の普及や、自然エネルギーの利用の推進には、さらに大きなエネルギー密度の電池が必要とされる。そこで、 LiCoO_2 等のリチウム複合酸化物を正極の構成材料とするリチウムイオン電池に替わる、新たなリチウムイオン電池の開発が望まれている。

【0003】

硫黄は、 1672 mAh g^{-1} と極めて高い理論容量密度を有しており、硫黄を正極の構 50

成材料とするリチウム硫黄電池は、ポストリチウムイオン電池の中でも、理論的に高エネルギー密度を達成できる可能性を有している。そこで、リチウム硫黄電池の研究開発が盛んに行われるようになってきている。

【0004】

リチウム硫黄電池は硫黄を含む正極と、リチウム金属を含む負極とが、リチウム支持塩の溶解した電解液の含侵されたセパレータを介して対向する状態で外装体に収容することで構成される。

【0005】

リチウム硫黄電池は、充放電の際などに硫黄分子や中間生成物（リチウムポリスルフィド等）等が電解液中に溶解して拡散することで、自己放電や負極の劣化が引き起こされ、電池性能が低下するという問題点がある。

10

【0006】

そこで、このような問題点を解決するために、炭素材料と硫黄の複合化や電解液の改質、セパレータの改良などが提案されている。例えば、非特許文献1では、リチウム硫黄電池において、硫黄正極上に、グラファイト層とチタン酸リチウム層を導入することで電池特性が向上するものが提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Jun Ming 他、ACS Nano. 2016, 10, Page 6037-6044 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、非特許文献1のリチウム硫黄電池の正極においては、三層分の積層が必要であるため生産性に難があり、実容量と理論容量との間に大きな差異が存在する問題もあり、実容量とサイクル特性のバランスにも向上の余地があった。なお、本明細書中では、単に「容量」、「放電容量」、「不可逆容量」と表記した場合、それぞれ「実容量」、「実測に基づく放電容量」、「実測に基づく不可逆容量」のことを指すが、理論容量との対比を明確にするため、「容量」でなく「実容量」と表記することもある。

30

【0009】

本発明は、簡便な手法を用いて作製でき、実容量が大きく、サイクル特性を向上した正極およびリチウム硫黄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

リチウム硫黄電池の正極には硫黄及び／又は硫黄化合物を含む正極活物質、導電助剤、バインダー、増粘剤を組み合わせた正極が多く用いられている。本発明者等は、正極の構造や組成など種々の検討、検証等を行なった。その結果、リチウム硫黄電池の正極の正極集電体上へ硫黄合材層を積層し、さらに硫黄合材層上に1.0V (vs. Li/Li⁺) ~ 3.0V (vs. Li/Li⁺) で酸化還元するセラミックス粉末を含むセラミックス層を形成することで、電池性能が大きく向上することを見出した。

40

【0011】

上記課題を解決するために、本発明のリチウム硫黄電池用正極は、正極集電体に硫黄合材層が積層し、当該硫黄合材層にセラミックス層が積層し、前記硫黄合材層は、硫黄及び／又は硫黄化合物を含む正極活物質と、バインダーを含み、前記セラミックス層は、1.0V (vs. Li/Li⁺) ~ 3.0V (vs. Li/Li⁺) の電位範囲で酸化還元するセラミックス材料と、バインダーを含む。

【0012】

前記セラミックス層は、リチウムポリスルフィドを吸着する層であってもよい。

【0013】

50

前記硫黄化合物は、 Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物又は炭素-硫黄ポリマー ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x = 2.5 \sim 5.0$, $n \geq 2$) から選択される少なくとも1種以上であってもよい。

【0014】

前記セラミックス粉末は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) から選択される少なくとも1種以上であってもよい。

【0015】

前記硫黄合材層と前記セラミックス層のいずれか1層以上が、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含んでもよい。

10

【0016】

また、上記課題を解決するために、本発明のリチウム硫黄電池は、上記本発明のリチウム硫黄電池用正極と、リチウムを含む活物質を有する負極と、電解液と、セパレータを有する。

【0017】

本発明のリチウム硫黄電池において、放電電位範囲の下限値が $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ $\sim 1.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であってもよい。

【0018】

前記電解液は、リチウムポリスルフィドの溶解性が 0.0 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下であってもよい。

20

【0019】

前記電解液は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドとスルホランを $1:1 \sim 1:8$ のモル比で混合した電解液であってもよい。

【発明の効果】

【0020】

本発明の正極およびリチウム硫黄電池によれば、簡便な手法を用いて作製でき、実容量が大きく、サイクル特性の向上した正極およびリチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態のリチウム硫黄電池用正極100の概要図である。

30

【図2】本発明の一実施形態におけるリチウム硫黄電池のサイクリックボルタモグラムの還元領域のグラフである。

【図3】本発明の一実施形態におけるリチウム硫黄電池の充放電曲線のグラフであり、図3(a)が比較例1の結果、図3(b)が実施例1の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の正極およびリチウム硫黄電池の一実施形態について説明する。

【0023】

〔正極〕

本発明の正極は、正極集電体に硫黄合材層が積層し、当該硫黄合材層にセラミックス層が積層した正極である。

40

【0024】

〈正極集電体〉

正極集電体は、特に限定されるものではなく、公知又は市販のものを使用することができ、例えばアルミニウム又はアルミニウム合金である。正極集電体の素材には、例えば、アルミニウム箔、カーボンコートアルミニウム箔、アルミニウム等の金属メッシュ、金属多孔質体、エキスパンドメタル、パンチングメタル等が挙げられる。中でも、硫黄合材層との間の電気伝導性を良好にすることや、硫黄合材層と集電体の密着性を向上するため、カーボンコートアルミ箔を使用することが好ましい。

【0025】

50

硫黄合材層は、例えば硫黄合材層の材料を溶剤に分散させてスラリー化したものを正極集電体に塗布し、その後乾燥させて溶剤を除去することで、形成することができる。硫黄合材層は、正極集電体の片面のみに形成してもよく、両面に形成してもよい。次に、セラミックス層を形成する。例えばセラミックス層の材料を溶剤に分散させてスラリー化した物を、硫黄合材層上に塗布し、その後乾燥させて溶剤を除去することで、形成することができる。これにより、硫黄合材層の表面にセラミックス層が積層された正極を作製することができる。溶剤としては、例えば、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）又は水が挙げられる。

【0026】

〈硫黄合材層〉

硫黄合材層は、以下に説明する正極活物質と、バインダーを含む。導電助剤を含むこともある。

【0027】

（正極活物質）

正極活物質は、硫黄及び／又は硫黄化合物を含む。例えば、硫黄としては硫黄元素が挙げられ、硫黄化合物としては Li_2S_n ($n \geq 1$)、有機硫黄化合物又は炭素-硫黄ポリマー ($(C_2S_x)_n$, $x = 2.5 \sim 50$, $n \geq 2$) から選択される少なくとも1種以上が挙げられる。正極活物質としては、硫黄または硫黄化合物を含む場合や、硫黄及び／又は硫黄化合物の両方を含む場合が挙げられる。また、正極活物質は、硫黄化合物として1種のみを化合物を含んでもよく、2種以上の化合物を含んでも良い。硫黄及び／又は硫黄化合物は、好ましくは粒状硫黄、より好ましくはコロイド状硫黄である。なお、本明細書中では、硫黄粉末を使用しているが、形状は問わない。また、正極活物質の一部または全部は、炭素材料を含む導電性材料と複合化してもよく、複合化せずに正極活物質単体で使用してもよい。以下、正極活物質と導電性材料とを複合化した物を硫黄炭素複合粉末と呼ぶ。

【0028】

また、本発明の硫黄化合物には硫黄変性ポリアクロニトリルを含むことが好ましい。硫黄合材層に対し、1～10質量%添加することがより好ましい。硫黄変性ポリアクロニトリルは、セラミック粉末と同様に、リチウムポリスルフィドを吸着する性質を持ち、レドックスシャトル現象を抑制することができる。

【0029】

〔硫黄炭素複合粉末〕

正極活物質と、炭素等の導電性材料との複合方法として、蒸着法による複合化や浸漬法による複合化や熱処理による複合化やメカノケミカル処理による複合化や電解析出による複合化などが挙げられる。硫黄炭素複合粉末にすることにより、正極活物質の電子伝導性を改善することができる。

硫黄炭素複合粉末の作製手法は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、2種以上である場合、それらの組み合わせや順序は、目的に応じて任意に選択できる。

【0030】

前記炭素等の導電性材料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック（以下、「AB」とする場合がある）、ケッチェンブラック、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンナノチューブ（CNT）、グラフェン、活性炭等が挙げられ、これらのうちの1種のみを含んでも良く、2種以上を含んでも良い。

【0031】

また、硫黄及び／又は硫黄化合物と硫黄炭素複合体は併用してもよい。

【0032】

硫黄炭素複合粉末中の硫黄及び／又は硫黄化合物の合計は特に限定されないが、60～100質量%であることが好ましく、70～85質量%であることがより好ましい。前記合計含有量の割合が下限値に近いほど、内部抵抗が減少し電池の充放電特性がより向上する。前記合計含有量の割合が上限値に近いほど、正極活物質の重量当たりの電池容量が大き

10

20

30

40

50

く向上する。下限値未満では、正極活物質の重量当たりの電池容量が低下し、電池のエネルギー密度が低下するおそれがある。

【0033】

(導電助剤)

導電助剤は、電子伝導性を向上させるべく用いられ、炭素を含む。導電助剤としては、公知又は市販のものを使用することができ、例えばアセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、炭素繊維、活性炭、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらの炭素材料は1種のみを用いても良く、2種以上を用いても良い。また、導電助剤は、硫黄炭素複合粉末中の炭素等の導電性材料と同様のものを使用しても良い。

10

【0034】

(バインダー)

バインダーは、特に限定されるものではなく、公知又は市販のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体(PVDF-HFP)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸リチウム(PAALi)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-プロピレン共重合体、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレングリコール(PEG)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリアクリルニトリル(PAN)、ポリイミド(PI)、アクリル樹脂等が挙げられる。これらのバインダーは1種のみを用いても良く、2種以上を用いても良い。バインダーは、好ましくは、PVDF、SBR、及びCMCである。

20

【0035】

(各成分の質量比)

本発明の硫黄合材層において、硫黄及び／又は硫黄化合物と硫黄炭素複合粉末(以下「硫黄炭素複合粉末等」とする)の合材層における割合は70質量%~95質量%であるのが望ましい。硫黄炭素複合粉末等の合材層における割合がこの範囲内であることで、正極としての性能を十分に発揮することができる。

30

【0036】

硫黄合材層において、硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、硫黄炭素複合粉末等の合計含有量の割合($([硫黄合材層の硫黄炭素複合粉末等の合計含有量(質量部)] / [硫黄合材層中の硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量(質量部)]) \times 100$)は、特に限定されないが、70~95質量%であることが好ましく、75~85質量%であることがより好ましい。前記合計含有量の割合が前記下限値以上であることで、電池の内部抵抗が抑制できる。前記合計含有量の割合が前記上限値以下であることで、電池の容量が向上する。

【0037】

硫黄合材層において、硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、導電助剤の合計含有量の割合($([硫黄合材層の導電助剤(質量部)] / [硫黄合材層中の硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量(質量部)]) \times 100$)は、特に限定されないが、0~20質量%であることが好ましく、5~10質量%であることがより好ましい。前記合計含有量の割合が前記下限値以上であることで、電池の充放電容量がより向上する。下限値より低いと、電池の充放電容量を向上する効果が得られないおそれがある。前記合計含有量の割合が前記上限値未満であることで、硫黄及び導電助剤以外の成分を用いたことによる効果がより顕著に得られる。上限値より高いと、相対的に硫黄の量が減り、容量が悪化するおそれがある。

40

【0038】

硫黄合材層において、硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、バインダーの含有量の割合($([硫黄合材層のバインダーの含有量(質量部)] / [硫黄$

50

合材層の硫黄炭素複合粉末等、導電助剤、バインダーの総含有量（質量部）]）×100）は、特に限定されないが、3～15質量%であることが好ましく、5～10質量%であることがより好ましい。前記含有量の割合が前記下限値以上であることで、硫黄合材層の構造をより安定して維持できる。下限値より低いと、正極合材層の剥がれや脱落などの不具合が起きやすくなるおそれがある。前記含有量の割合が前記上限値以下であることで、電池の充放電特性がより向上する。上限値より高いと、電池の充放電特性が悪化するおそれがある。

【0039】

（硫黄合材層の厚み）

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

【0040】

〈セラミックス層〉

セラミックス層は、リチウムポリスルフィドを吸着し、酸化還元し電池容量を示す層であることが好ましい。セラミックス層は、以下に説明する、正極活物質としても働くセラミックス材料と、バインダーを含む。また、導電助剤を含むこともある。なお、導電助剤およびバインダーは、硫黄合材層と同様のものを用いることができる。

【0041】

（セラミックス材料）

セラミックス材料としては、 $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+) \sim 3.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元するセラミックス粉末を用いる。セラミックス材料は正極活物質としても作用する。リチウム硫黄電池の正極からは、リチウムポリスルフィドが電解液に溶解または拡散してリチウム金属の負極と反応し、電池の容量の劣化やクーロン効率を低下させている。本発明では、このようなセラミックス粉末は、リチウムポリスルフィドを吸着するセラミックスである。そのため、このようなセラミックス粉末を用いることで、電池の容量の劣化やクーロン効率の低下を抑制することができる。また、リチウムポリスルフィドが電解液内を拡散し、負極に達することでレドックスシャトル現象が生じ、不可逆容量が増大するおそれがあるが、セラミックス粉末がリチウムポリスルフィドを吸着することでリチウムポリスルフィドが電解液内へ拡散する量を低減することができるため、レドックスシャトル現象を抑制することができる。

【0042】

セラミックス材料は、チタン含有酸化物であることが好ましい。チタンを含有することでリチウムポリスルフィドの吸着効果が増強されるからである。例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

（以下、「LTO」と表記することもある）、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$)、 TiO_2 、 TiNb_2O_7 から選択される少なくとも1種以上が挙げられる。より好ましくは、リチウムチタン複合酸化物である。 $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+) \sim 3.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元しやすくなるからである。例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$ 、および $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) から選択される少なくとも1種以上が挙げられる。これらの材料は1種のみを用いても良く、2種以上を用いても良い。

【0043】

（各成分の質量比）

本発明のセラミックス層において、セラミックス材料のセラミックス層における割合は質量80%～95質量%であるのが望ましい。セラミックス材料のセラミックス層における割合がこの範囲内であることで、正極としての性能を十分に発揮することができる。

【0044】

また、本発明のセラミックス層には硫黄変性ポリアクロニトリルをセラミックス層の他の全ての材料に対して1～10質量%添加することが好ましい。硫黄変性ポリアクロニトリ

10

20

30

40

50

ルは、セラミック粉末と同様に、リチウムポリスルフィドを吸着する性質を持ち、レドックスシャトル現象を抑制することができる。

【0045】

セラミックス層において、セラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、セラミックス材料の含有量の割合（（[セラミックス層のセラミックス材料の含有量（質量部）] / [セラミックス層のセラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量（質量部）]）×100）は、特に限定されないが、80～98質量%であることが好ましく、85～95質量%であることがより好ましい。前記含有量の割合が前記下限値未満であることで、セラミックス層の有する容量が減少しエネルギー密度の低下するおそれがあり、前記含有量の割合が前記上限値以下であることで、セラミックス粉末の添加効果が顕著にみられ電池特性が向上する。

10

【0046】

セラミックス層において、セラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、導電助剤の含有量の割合（（[セラミックス層の導電助剤の含有量（質量部）] / [セラミックス層のセラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量（質量部）]）×100）は、特に限定されないが、0～20質量%であることが好ましく、3～10質量%であることがより好ましい。前記合計含有量の割合が前記下限値未満であることで、セラミックス粉末の割合が減少し、電池容量が低下するおそれがある。前記合計含有量の割合が前記下限値未に近いほど、セラミックス層内部の電子伝導性がよくなり、セラミックス粉末の充放電容量が向上する。前記合計含有量の割合が前記上限値に近いほど、セラミックス層の有する電池容量が向上する。上限値より高いと、セラミックス粉末の相対量が下がり、セラミックス粉末の添加効果が十分得られないおそれがある。

20

【0047】

セラミックス層において、セラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量に対する、バインダーの含有量の割合（（[セラミックス層のバインダーの含有量（質量部）] / [セラミックス層のセラミックス材料、導電助剤、バインダーの総含有量（質量部）]）×100）は、特に限定されないが、1～20質量%であることが好ましく、3～10質量%であることがより好ましい。前記含有量の割合が前記下限値以上であることで、セラミックス層の構造をより安定して維持できる。下限値より低いと、セラミックス層の剥がれや脱落などの不具合が起きやすくなるおそれがある。前記含有量の割合が前記上限値以下であることで、電池の充放電特性がより向上する。上限値より高いと、電池の充放電特性が悪化するおそれがある。

30

【0048】

（セラミックス層の厚み）

セラミックス層の厚みは、リチウムポリスルフィドを吸着し、硫黄の反応を促進することができるができれば特に限定されないが、例えば、製品として流通できる状態である、初期活性化を終えたSOC0%の電池から取り出した電極の値で、1μm～50μmであることにより、リチウムポリスルフィドを吸着し、硫黄の反応を促進する効果を十分に発揮することができる。

40

【0049】

図1は、本発明の実施形態のリチウム硫黄電池用正極100の概要図である。正極は、正極集電体（金属集電体30）に硫黄合材層（硫黄合材正極層20）が積層し、硫黄合材層にセラミックス層10が積層した積層構造となっている。

【0050】

なお、図1は概略図であり、正極集電体、硫黄合材層、セラミックス層の寸法や比率等が実際と同じであるとは限らない。例えば、図1では、正極集電体の片面に硫黄合材層が積層し、その上にセラミックス層が積層した構造となっているが、正極集電体の両面に硫黄合材層が積層し、さらに硫黄合材層の上にセラミックス層が積層した構造の正極を採用してもよい。

【0051】

50

〔リチウム硫黄電池〕

本発明のリチウム硫黄電池は、上記本発明の正極と、以下に説明する負極と、電解液と、セパレータを有する。正極、負極およびセパレータに電解液が浸透または接触することで電池が形成されている。

【0052】

〈負極〉

負極としては、リチウムを吸蔵、放出する活物質を有する負極を用いる。負極集電体を含むこともある。

例えば、負極活物質は、金属リチウム、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等の金属材料、また、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン及びハードカーボン等の炭素材料、さらにはチタン酸リチウムなどの酸化物材料などから選ばれる。前記負極活物質は1つまたは2つ以上を用いることができる。2つ以上を用いる場合、それらの組み合わせ及び比率は、目的に応じて任意に選択できる。

【0053】

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

【0054】

導電助剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェン、還元型酸化グラフェンのような炭素系物質、またはポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリピロールのような伝導性高分子を用いることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。導電助剤は、負極活物質層の全重量に対して、0～20質量%含まれることが好ましい。また、導電助剤の含有量が20質量%を超えると、負極活物質の含有量が相対的に少なくなり、電池の容量特性が低下するおそれがある。

【0055】

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

【0056】

また、負極は、負極活物質、導電材およびバインダーを含む負極合材層を支持するための負極集電体を更に含んでもよい。負極集電体を含む場合、負極合材層は、負極集電体の片面のみに形成してもよく、両面に形成してもよい。

【0057】

負極集電体は、具体的に、銅、アルミニウム、ステンレススチール、チタン、銀、パラジウム、ニッケル、これらの合金およびこれらの組み合わせからなる群から選ぶことができる。ステンレススチールは、カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されてもよく、合金としては、アルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。その他にも、負極集電体としては、焼成炭素、導電材で表面処理された非伝導性高分子、または伝導性高分子等を使用することができる。また、負極としては、リチウム金属の薄膜を用いても良い。

【0058】

〈電解液〉

電解液としては、公知又は市販のものを使用することができる。例えば、電解液としてリチウムポリスルフィドの溶解性が0.0mol/L以上1.0mol/L以下、すなわちリチウムポリスルフィドが不溶、または溶解するとしても1.0mol/L以下の電解液を使用することができる。溶解性が低いほど良い。

【0059】

リチウム硫黄電池の正極では、充放電の過程で電解液に対して可溶な中間生成物としてリ

10

20

30

40

50

チウムポリスルフィドが生成される。電解液に中間生成物が溶解すると電解液の粘度が上昇し、リチウムイオン伝導度が低下し、レドックスシャトル現象も生じてしまう。リチウムポリスルフィドの溶解性が 1.0 mol/L 以下という難溶性の電解液を用いれば、リチウムイオン伝導度の低下を抑制することができる。

【0060】

リチウムポリスルフィドの溶解性が 0.0 mol/L 以上 1.0 mol/L 以下である電解液としては、例えば、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとスルホランを $1:1\sim 1:8$ のモル比で混合した電解液を使用することができる。

【0061】

また、電解液としては、リチウム塩を含む非水性有機溶媒を用いてもよい。非水性有機溶媒としては、例えば、アリール化合物、二環式エーテル、非環式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物、硫酸塩化合物、サルファイト化合物等の極性溶剤やイオン性液体を用いることができる。

【0062】

より具体的には、非水性有機溶媒としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジオキソラン（DOL）、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、エチルプロパン酸（EP）、トルエン、キシレン、ジメチルエーテル（DME）、ジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（TEFME）、ジグリム、テトラグリム、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 γ -ブチロラクトン（GBL）、アセトニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、酢酸エステル、酪酸エステル及びプロピオン酸エステル、ジメチルホルムアミド、スルホラン（SL）、メチルスルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、硫酸ジメチル、エチレングリコールジアセタート、ジメチルサルファイト、又はエチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。これらの非水性有機溶媒の1種または2種以上を用いることができる。

【0063】

前記イオン性液体を構成するカチオン部は、有機カチオン及び無機カチオンのいずれでもよいが、有機カチオンであることが好ましい。

前記イオン性液体を構成するアニオン部も、有機アニオン及び無機アニオンのいずれでもよい。

【0064】

前記カチオン部のうち、有機カチオンとしては、例えば、イミダゾリウムカチオン（imidazolium cation）、ピリジニウムカチオン（pyridinium cation）、ピロリジニウムカチオン（pyrrolidinium cation）、ホスホニウムカチオン（phosphonium cation）、アンモニウムカチオン（ammonium cation）、スルホニウムカチオン（sulfonium cation）等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。ただし、前記有機カチオンは、これらに限定されない。

【0065】

前記アニオン部のうち、有機アニオンとしては、例えば、メチルサルフェートアニオン（ CH_3SO_4^- ）、エチルサルフェートアニオン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ ）等のアルキルサルフェートアニオン（alkyl sulfate anion）；トシレートアニオン（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ）；メタンスルホネートアニオン（ CH_3SO_3^- ）、エタンスルホネートアニオン（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ）、ブタンスルホネートアニオン（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$ ）等のアルカンスルホネートアニオン（alkane sulfonate anion）；トリフルオロメタンスルホネートアニオン（ CF_3SO_3^- ）、ペンタフルオロエタ

10

20

30

40

50

ンスルホネートアニオン ($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$)、ヘプタフルオロプロパンスルホネートアニオン ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3^-$)、ノナフルオロブタンスルホネートアニオン ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3^-$) 等のパーフルオロアルカンスルホネートアニオン (perfluoroalkanesulfonate anion) ; ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドアニオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$)、ビス (ノナフルオロブタンスルホニル) イミドアニオン ($(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$)、ノナフルオロ-N- [(トリフルオロメタン) スルホニル] ブタンスルホニルイミドアニオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{N}^-$)、N, N-ヘキサフルオロ-1, 3-ジスルホニルイミドアニオン ($\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}^-$) 等のパーフルオロアルカンスルホニルイミドアニオン (perfluoroalkanesulfonylimide anion) ; アセテートアニオン (CH_3COO^-) ; ハイドロジェンサルフェートアニオン (HSO_4^-) ; 等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

ただし、前記有機アニオンは、これらに限定されない。

【0066】

前記アニオン部のうち、無機アニオンとしては、例えば、ビス (フルオロスルホニル) イミドアニオン ($\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$) ; ヘキサフルオロホスフェートアニオン (PF_6^-) ; テトラフルオロボレートアニオン (BF_4^-) ; 塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-) 等のハライドアニオン (halide anion) ; テトラクロロアルミネートアニオン (AlCl_4^-)、チオシアネートアニオン (SCN^-) 等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

ただし、前記無機アニオンは、これらに限定されない。

【0067】

前記イオン性液体としては、例えば、上記のいずれかのカチオン部と、上記のいずれかのアニオン部と、の組み合わせで構成されたものが挙げられる。

【0068】

カチオン部がイミダゾリウムカチオンであるイオン液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホネート、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムメチルサルフェート、メチルイミダゾリウムクロライド、メチルイミダゾリウムハイドロジェンサルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムハイドロジェンサルフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムハイドロジェンサルフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルサルフェート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメチルサルフェート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアネート、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムエチルサルフェート等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0069】

カチオン部がピリジニウムカチオンであるイオン液体としては、例えば、1-ブチルピリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0070】

10

20

30

40

50

カチオン部がピロリジニウムカチオンであるイオン液体としては、例えば、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0071】

カチオン部がホスホニウムカチオンであるイオン液体としては、例えば、テトラブチルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリブチルドデシルホスホニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0072】

カチオン部がアンモニウムカチオンであるイオン液体としては、例えば、メチルトリブチルアンモニウムメチルサルフェート、ブチルトリメチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、トリメチルヘキシルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0073】

また、電解液はハイドロフルオロエーテルなどの有機溶媒で希釈しても良く、目的に応じて濃度や粘度を調整できる。

【0074】

また、リチウム塩は、リチウムイオン電池で使用されるリチウムイオンを提供することができる化合物であれば、特に制限なく使用することができる。例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiNO_3 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (Lithium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide、BETI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Lithium bis(Trifluoromethanesulfonyl)imide、LiTFSI)、 $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (但し、 a 及び b は、自然数であり、好ましくは $1 \leq a \leq 20$ で、 $1 \leq b \leq 20$ である)、リチウムポリ〔4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノキシ〕スルホニルイミド(LiPHFIPSI)、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0075】

〈セパレータ〉

セパレータは、電極を物理的に分離する機能を有する物理的な分離膜であり、リチウム硫黄電池においてセパレータとして使用される通常のものであれば、特に制限なく使用可能である。例えば、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解質含湿能力に優れたセパレータを用いることができる。具体的には、多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/プテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体およびエチレン/メタクリレート共重合体等のポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを単独またはこれらを積層下で使用することができる。また、通常の高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維等からなる不織布を使用することができるが、これらに限定されるものではない。また、セパレータはこれらの素材の一層または複数層からなり、枚葉であっても、つづら折りのようなその他の形状であっても良い。

【0076】

(放電電位範囲の下限值)

本発明のリチウム硫黄電池は、放電電位範囲の下限値が $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ~ $1.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であることが好ましい。より好ましくは、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ~ $1.2\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ である。放電電位範囲の下限値を上記とすることで、正極中のセラミックス材料を十分に還元させることができ、その結果として電池の容量を大きくすることができる。発明者の鋭意検討の結果、放電電位範囲の

10

20

30

40

50

下限値を上記とした場合、硫黄粉末のうち、 $2.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 程度で未反応だったものが、添加したセラミックス材料と活物質との間で反応し、硫黄の利用率が向上することが明らかとなった。これにより、これまで問題とされてきた理論容量と実容量との差を減少させ、電池の実容量をより大きくすることができる。

【実施例】

【0077】

以下、具体的実施例により、本発明についてより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に、何ら限定されるものではない。

【0078】

【実施例1】

〈リチウム硫黄電池用正極の作製〉

（硫黄合材層の形成）

市販のケッチェンブラック粉末（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、EC300J、 39.5 nm （一次粒子径））と硫黄粉末（硫黄結晶、関東化学株式会社製）を乳鉢中で混練し、アルゴン雰囲気下の管状炉で 155°C 、12時間の熱処理を施すことで硫黄炭素複合粉末を得た。ケッチェンブラック粉末と硫黄粉末の混合比は、質量比で3：7とした。

【0079】

次いで、硫黄炭素複合粉末、導電助剤であるアセチレンブラック、バインダーであるカルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴムを質量比85：10：2：3の比率において蒸留水中で混合することで硫黄合材層スラリーを作製した。作製した硫黄合材層スラリーをカーボンコートアルミニウム箔上の片面に塗工し、その後 80°C で一晩真空乾燥することで蒸留水を揮発させて厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の硫黄合材層を得た。また、得られた硫黄合材層の硫黄の含有量は、 1.1 mg/cm^2 であった。なお、硫黄合材層の硫黄の含有量は、電極重量を秤量し、硫黄の含有割合をかけて硫黄の重量を算出した後に、電極面積で割ることで求めた。

【0080】

（セラミックス層の形成）

セラミックス層に用いられるセラミックス粉末としては、 $1.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ ～ $3.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元する $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を使用した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を質量比で90：5：5の比率においてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に分散することでセラミックススラリーを調整した。得られたセラミックススラリーを硫黄合材層上の片面に塗工し、その後 80°C で一晩真空乾燥することでNMPを揮発させて硫黄合材層上に厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のセラミックス層を形成した。

【0081】

〈リチウム硫黄電池の作製〉

上記で得られた正極に、ロールプレス処理を施した後に、 $\phi 14$ で打ち抜いたものを評価用の正極として使用した。セパレータにはポリイミド製の多孔膜を $\phi 17$ で打ち抜いたものを使用し、リチウム金属負極には厚み $600\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を $\phi 15$ で打ち抜くことで調整した。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ン）イミド（ LiTFSI ）を使用し、溶媒にスルホランを使用し、1：2のモル比で混合したもの（「 LiTFSI/SL 」とする）を使用した。

【0082】

コイン型セル容器を用いてリチウム硫黄電池を作製した。具体的には、上記で得られた正極、セパレータ、リチウム金属負極を、正極合材層がセパレータを介して負極と対向するように設置し、電解液を注液後に密閉した。

【0083】

以上の処理により、リチウム金属負極、セパレータ、正極の順に積層された実施例1のリチウム硫黄電池を得た。

10

20

30

40

50

【0084】

〔実施例2〕

硫黄合材層の厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の手順で実施例2のリチウム硫黄電池を作製した。また、得られた硫黄合材層の硫黄の含有量は、 1.7 mg/cm^2 であった。

【0085】

〔実施例3〕

リチウム塩に1Mの濃度のLiTFSIと溶媒とLiTFSIの全量に対して1.5質量%の硝酸リチウム(LiNO₃)を使用し、溶媒に、1,3-ジオキソラン(DOL)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の体積比1対1の混合溶液を使用した以外は、実施例2と同様の方法でリチウム硫黄電池を作製した。なお、実施例3のリチウム塩と電解液の組成を「1MLITFSI DOL/DME」とする。

【0086】

〔実施例4〕

硫黄合材層に他の全ての材料を混合した後、硫黄変性ポリアクロニトリルを他の全ての材料に対して5wt%添加した以外は、実施例1と同様の手順で実施例4のリチウム硫黄電池を作製した。

【0087】

〔比較例1〕

セラミックス層を形成しない他は、実施例1と同様の手順で比較例1のリチウム硫黄電池を作製した。

【0088】

〔比較例2〕

硫黄合材層の形成後、硫黄合材層上に後述の通りのグラファイト層を形成し、「硫黄合材層上」を「グラファイト層上」に読み替えてグラファイト層上にセラミックス層を形成したこと以外は実施例1と同様の手順で比較例2のリチウム硫黄電池を作製した。

【0089】

〔比較例3〕

硫黄合材層の厚みを $30\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、比較例1と同様の手順で比較例3のリチウム硫黄電池を作製した。また、得られた硫黄合材層の硫黄の含有量は、 1.7 mg/cm^2 であった。

【0090】

〔グラファイト層の形成〕

グラファイト層の詳細は以下のとおりである。グラファイト層には、グラファイト粉末(日立化成製)を使用した。グラファイト粉末とポリフッ化ビニリデン(PVDF)を質量比で95:5の比率においてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に分散することでグラファイトスラリーを調整した。得られたグラファイトスラリーを硫黄合材層上に塗工し、その後80℃で一晩真空乾燥することでNMPを揮発させて硫黄合材層上に厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト層を形成した。

【0091】

〔リチウム硫黄電池の評価〕

上記で得られた実施例1、比較例1~2のリチウム硫黄電池について、放電カットオフ電位1.0V(vs. Li/Li⁺)、充電カットオフ電位3.3V(vs. Li/Li⁺)、電流レート0.1C、温度60℃、の条件で、定電流充放電試験を10サイクルの試験を行ったのちに、0.5Cで定電流充放電試験によりサイクル特性の評価を行った。この試験によって得られた充放電の結果を表1に示す。

【0092】

上記で得られた実施例2~3のリチウム硫黄電池について、放電カットオフ電位1.0V(vs. Li/Li⁺)、充電カットオフ電位3.3V(vs. Li/Li⁺)、電流レート0.1C、温度60℃、の条件で、定電流充放電試験を10サイクル行った後、0.5

10

20

30

40

50

Cで定電流充放電試験によりサイクル特性の評価を行った。この試験によって得られた充放電の結果を表2に示す。

【0093】

上記で得られた実施例1、実施例4のリチウム硫黄電池について、放電カットオフ電位1.0V (vs. Li/Li⁺)、充電カットオフ電位3.3V (vs. Li/Li⁺)、電流レート0.1C、温度60℃、の条件で、定電流充放電試験を10サイクル行った後、0.5Cで定電流充放電試験によりサイクル特性を評価した。この試験によって得られた充放電の結果を表3に示す。

【0094】

上記で得られた実施例2、比較例3のリチウム硫黄電池について、放電カットオフ電位1.0V (vs. Li/Li⁺)、充電カットオフ電位3.3V (vs. Li/Li⁺)、スキャンレート5mV/min、温度60℃の条件で、サイクリックボルタンメトリーを行った。このとき得られたサイクリックボルタモグラムの還元領域を図2に示す。図2において、セラミックス層なしが比較例3の結果であり、セラミックス層ありが実施例2の結果である。

【0095】

上記で得られた実施例1、比較例1のリチウム硫黄電池について、放電カットオフ電位1.0V (vs. Li/Li⁺)、充電カットオフ電位3.3V (vs. Li/Li⁺)、温度60℃の条件で、サイクル定電流充放電試験を行った。このとき得られた充放電曲線の結果を図3に示す。図3(a)は、比較例1の結果であり、図3(b)は実施例1の結果である。放電曲線は容量(横軸)増加に伴い電位(縦軸)の降下する曲線であり、充電曲線は容量(横軸)増加に伴い電位(縦軸)の上昇する曲線である。また、図中の「1st」、「2nd」、「5th」は、それぞれ1サイクル目、2サイクル目、5サイクル目の充放電曲線に該当する。

【0096】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	層	初期容量における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	5 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	50 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.5C) (mAhg ⁻¹)
	実施例 1	1408	1322	883
	比較例 1	1376	1144	673
	比較例 2	1284	1180	702

【0097】

表 1 より、以下のことがわかる。
比較例 1、2 とともに、初期容量における放電容量と、5 サイクル目における放電容量と、50 サイクル目における放電容量の全てで、実施例 1 より悪い結果となった。特に、50 サイクル目における放電容量においては、実施例 1 が 883 mA h g⁻¹ と高い値を示すのに対し、比較例 1 は 673 mA h g⁻¹、比較例 2 は 702 mA h g⁻¹ となっており

10

20

30

40

50

、どちらも実施例 1 の 8 割にも満たない低い値となった。比較例 1 では、セラミックス層がないことにより、リチウムポリスルフィドの溶出を抑制することができず、このような結果になったのだと考えられる。また、比較例 2 では、グラファイト層が間に入ることによって、リチウムイオンの移動が妨げられ、正極活物質と反応するリチウムイオンが供給不足となり、実容量と理論容量との間に差異が生じ、このような結果になったのだと考えられる。

【0098】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	層	電解液	初期容量における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	5 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	50 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.5C) (mAhg ⁻¹)
実施例 2	硫黄合剤層と セラミックス層	LiTFSI/SL	1408	1322	883
実施例 3	硫黄合剤層と セラミックス層	1MLiTFSI DOL/DME	1510	938	473
比較例 3	硫黄合剤層のみ	LiTFSI/SL	615	705	356

10

20

30

40

50

【0099】

表2より、以下のことがわかる。

実施例3は、電解液に1MLITFSI-DOL/DMEを使用しているが1510mAh g⁻¹と、実施例2の1408mAh g⁻¹や比較例3に比べ、高い初期容量を有する。これは、1MLITFSI-DOL/DMEの電解液の粘度が低く、イオン伝導性に優れるためであると考えられる。一方、容量維持率が低くなる傾向にある。これは、硫黄の溶解によりレドックスシャトルが生じるためであると推察できる。

【0100】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	層	ポリアクリロ ニトリル	初期容量における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	5 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.1C) (mAhg ⁻¹)	50 サイクル目における 硫黄の放電容量 (0.5C) (mAhg ⁻¹)
実施例 1	硫黄合剤層と セラミックス層	添加なし	1408	1322	883
実施例 4	硫黄合剤層と セラミックス層	添加あり	1420	1353	930

10

20

30

40

50

【0101】

表3より、以下のことがわかる。

実施例4は、初期容量が 1420mAh g^{-1} であり、実施例1の 1408mAh g^{-1} と同等の初期容量を示している。50サイクル目における硫黄の放電容量においては、実施例1より 50mAh g^{-1} 弱も大きい数値を示している。これは、硫黄変性ポリアクロニトリルが、リチウムポリスルフィドを吸着する効果を奏したためだと考えられる。また、硫黄変性ポリアクロニトリルをセラミックス層に添加した場合も、同様の効果が表れることが確認されている。

【0102】

図2より、以下のことがわかる。

図2より、 $2\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 付近の硫黄の還元ピークがセラミックス層の導入により大きくなっていることが確認でき、表1で示される結果と同様にセラミックス層の導入による硫黄の反応促進が示唆された。セラミックス層の形成により、硫黄の放電が円滑に進行することが示された。

また、 $1.5\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 付近には形成したセラミックス層由来の容量が確認されたことから、還元しないセラミックス層を導入するのに比べ効率よく容量を得ることができることを確認した。

【0103】

図3より、以下のことがわかる。

図3(b)に示す結果より、セラミックス層にLTOを導入したりチウム硫黄電池の充放電曲線では、 $1.55\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 付近に電位が一定となる電位平坦部分が確認できる。LTOの酸化還元電位は 1.55V であり、電池の過電圧により充電電流を流すと高電位側、放電電流を流すと低電位側に充放電曲線がシフトするため、 1.54V での放電曲線の電位平坦部と 1.57 の充電曲線の電位平坦部は、LTOの酸化還元に由来することが推測できる。 $1.55\text{V (vs. Li/Li}^+)$ 付近の放電容量に着目すると、放電曲線からは $1.54\text{V (vs. Li/Li}^+)$ に 390mAh g^{-1} の容量成分が、充電曲線からは $1.57\text{V (vs. Li/Li}^+)$ に 191mAh g^{-1} の容量成分を確認でき、充電容量が放電容量よりも大きいことが分かる。本試験におけるLTOの容量成分は、図3中の 191mAh g^{-1} 程度に相当するため、充電曲線の $1.54\text{V (vs. Li/Li}^+)$ の容量成分はLTOの酸化に由来する容量成分であることが推察できる。一方、放電曲線からは、LTOの有する以上の容量成分が確認できたことから、LTO層の形成により、LTOの還元に加え、未反応だった硫黄が同時に反応しているものと推測できる。

セラミックス層を導入した正極においては、放電途中に還元したLTOが未反応の硫黄と反応することで、硫黄の利用率が向上したと考えられる。

また、 $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ ～ $3.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ の電位範囲で酸化還元するセラミックス材料であれば、未反応の硫黄が同様に反応することが予想されるため、同様の効果が期待できる。

【0104】

上記の結果より、セラミックス層を導入した正極において、セラミックス層に含まれるセラミックス粉末が十分に還元できる $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ まで放電することで容量が大きく増加することが示唆された。

【0105】

上記の結果より、硫黄合材層とセラミックス層による本発明の正極は、容量が大きく増加し、サイクル特性も良いことが示唆された。同時に、硫黄変性ポリアクロニトリルを添加した場合や、 $1.0\text{V (vs. Li/Li}^+)$ まで放電させた場合で、それらの効果が顕著に表れることも示唆された。

【符号の説明】

【0106】

10・・・セラミックス層、20・・・硫黄合材正極層、30・・・金属集電体、100

10

20

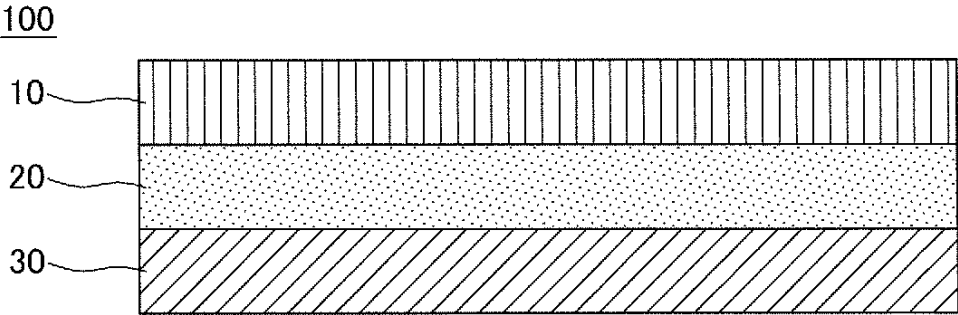
30

40

50

・ ・ ・ リチウム硫黄電池用正極
【図 1】

図 1



10

20

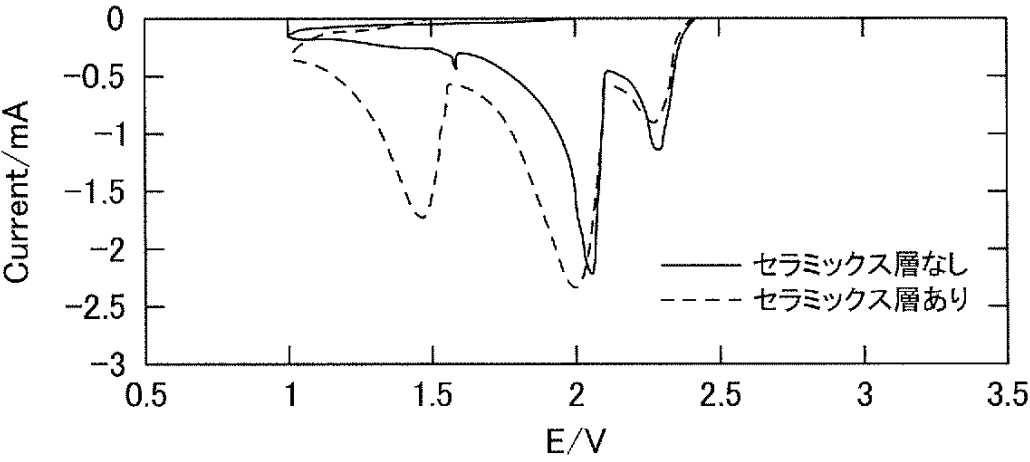
30

40

50

【図 2】

図 2



10

20

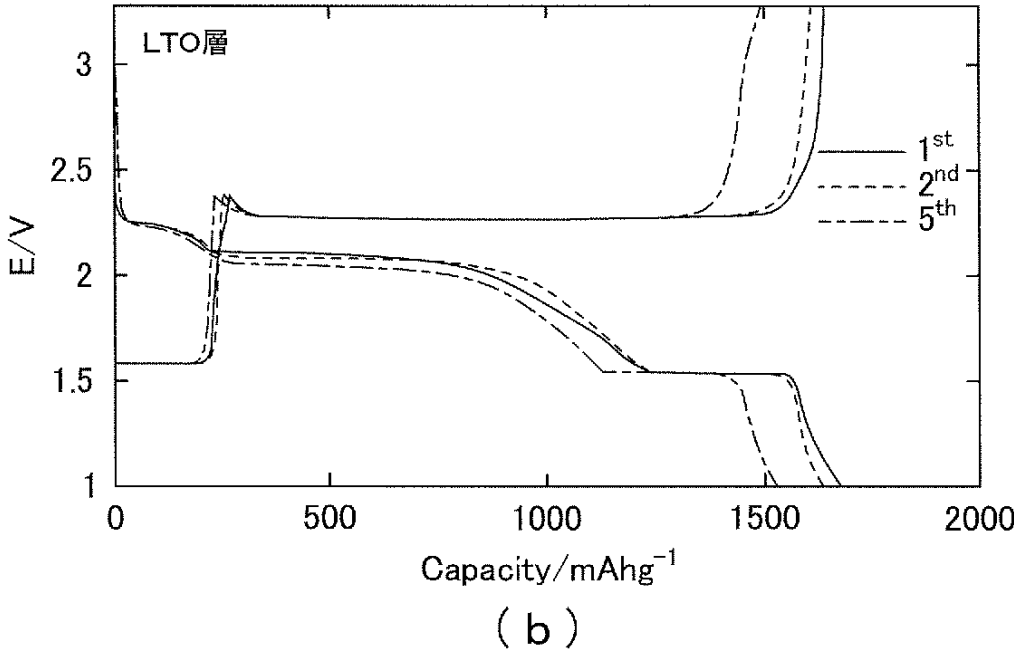
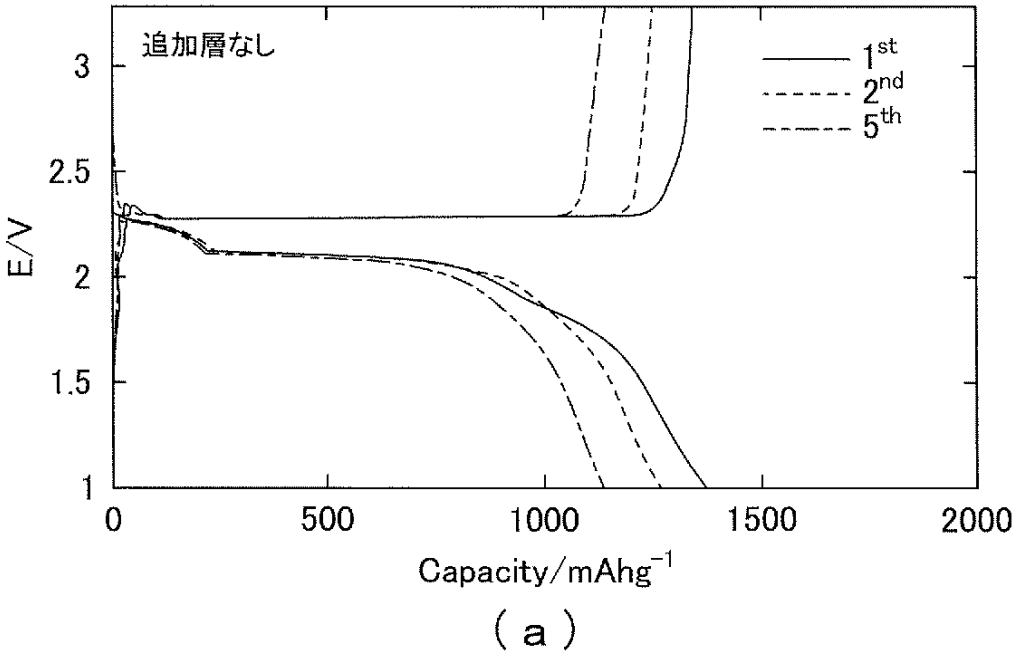
30

40

50

【図 3】

図 3



10

20

30

40

50

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H O 1 M 10/0569 (2010.01)</i>	H O 1 M 10/0569	
<i>H O 1 M 10/0568 (2010.01)</i>	H O 1 M 10/0568	

F ターム(参考)	5H029	AJ03	AJ05	AK05	AK16	AK18	AL03	AL06	AL07	AL08	AL12
		AL18	AM02	AM03	AM04	AM05	AM07	HJ02	HJ18		
	5H050	AA07	AA08	BA15	CA11	CA20	CA29	CB03	CB07	CB08	CB09
		CB12	CB29	DA11	EA01	HA18					