

(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2021-182518

(P2021-182518A)

(43) 公開日 令和3年11月25日 (2021.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1M 4/136 (2010.01)</b>	HO 1M 4/136	5HO 17
<b>HO 1M 4/80 (2006.01)</b>	HO 1M 4/80	Z 5HO 21
<b>HO 1M 50/409 (2021.01)</b>	HO 1M 2/16	P 5HO 29
<b>HO 1M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1M 10/052	5HO 50

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2020-87646 (P2020-87646)	(71) 出願人	899000068
(22) 出願日	令和2年5月19日 (2020.5.19)		学校法人早稲田大学
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
		(74) 代理人	110002907
			特許業務法人イトーシン国際特許事務所
		(72) 発明者	逢坂 哲彌
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	門間 聰之
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内
		(72) 発明者	中村 夏希
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内

最終頁に続く

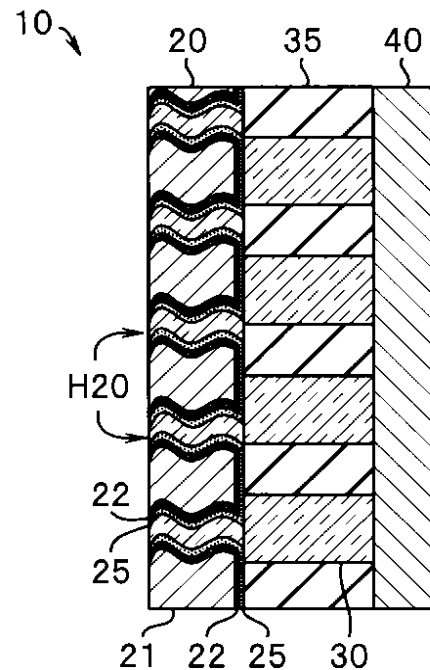
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性、および、レート特性の良いリチウム硫黄二次電池 10 を提供する

【解決手段】 リチウム硫黄二次電池 10 は、集電体 21 に正極活物質 22 が配設された正極 20 と、負極活物質を含む負極 40 と、前記正極 20 を覆っている、リチウム塩およびグライムとの錯体を含むポリピロール層 25 と、を具備する。

【選択図】 図 4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体に正極活物質が配設された正極と、  
負極活物質を含む負極と、  
前記正極を覆っている、リチウム塩とグライムとの錯体を含むポリピロール層と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 2】

前記グライムがモノグライムとトリグライムとの混合溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 3】

前記集電体が、金属多孔板であり、  
前記正極活物質が前記金属多孔板の表面および孔の壁面を覆っていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 4】

前記正極と前記負極と隔てるセパレータを更に具備し、  
前記セパレータに含まれる電解質および前記ポリピロール層が、モノグライムおよび同じリチウム塩を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 5】

前記ポリピロール層が、前記正極と前記負極と隔てるセパレータ機能を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 6】

前記ポリピロール層が、ピロールモノマーと前記グライムとを含む重合液を用いて電解酸化重合法により作製されることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、硫黄系の正極活物質を含む正極を具備するリチウム硫黄二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電話端末の普及、電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。このような二次電池としては、リチウムイオン二次電池が広く普及している。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池よりさらに高容量の二次電池として、正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池が着目されている。硫黄の理論容量 ( $1670 \text{ mAh/g}$ ) は、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  の理論容量 (約  $140 \text{ mAh/g}$ ) よりも 10 倍程度高い。また、硫黄は、低コストで資源が豊富であると。

## 【0004】

リチウム硫黄電池においては、放電時には正極において例えば、単体硫黄 ( $\text{S}_8$ ) が還元され多硫化物アニオンとなり、最終的に  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成する。一方、負極では、負極中のリチウムがリチウムイオンとして放出され、電解液を経由して正極へと到達し、 $\text{Li}_2\text{S}$  生成のための Li 源となる。

## 【0005】

ここで、硫黄多硫化物 (多硫化アニオン) とリチウムとからなる反応中間物である多硫化リチウムは有機溶媒に溶解しやすく電池の電解液にも溶出する。多硫化リチウムが溶出すると正極活物質が減少するため、サイクル試験において電池の充放電容量が低下する。

## 【0006】

さらに、充電中に、電解液に溶出した多硫化アニオンは、負極表面に到達すると還元され、正極表面に到達すると酸化される。このため、電解液中で、物質移動による短絡が起

10

20

30

40

50

こる。すると、充電電流を加え続けても充電されないという、いわゆるシャトル効果によって充放電効率が著しく低下してしまう。

【０００７】

特開２０１５－２０１２７０号公報には、正極を覆う高分子膜を有するリチウム硫黄電池が開示されている。高分子膜は、リチウムアニオンと５員環ピロリジニウムとからなるイオン液体を含んでいた。

【０００８】

しかし、上記電池は、高電流密度における特性、すなわち、レート特性が良いとはいえなかった。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２０１５－２０１２７０号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明の実施形態は、サイクル特性、および、レート特性の良いリチウム硫黄二次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】

【００１１】

20

実施形態のリチウム硫黄二次電池は、集電体に正極活物質が配設された正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極を覆っている、リチウム塩およびグライムとの錯体を含むポリピロール層と、を具備する。

【発明の効果】

【００１２】

本発明の実施形態によれば、サイクル特性およびレート特性の良いリチウム硫黄二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成図である。

30

【図２】実施形態のリチウム硫黄二次電池のポリピロール層の作製装置の斜視図である。

【図３】実施形態のリチウム硫黄二次電池の正極の集電体のSEM写真である。

【図４】実施形態のリチウム硫黄二次電池の断面模式図である。

【図５】実施形態の変形例１のリチウム硫黄二次電池の断面模式図である。

【図６】実施形態の変形例２のリチウム硫黄二次電池の断面模式図である。

【図７】実施形態の変形例３のリチウム硫黄二次電池の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

<全体構成>

図１に示すように、本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池１０（以下「電池１０」ともいう）は、正極活物質を含む正極２０と、セパレータ３５と、負極活物質を含む負極４０とを具備する。

40

【００１５】

なお、実施形態に基づく図面は、模式的であり、各部分の厚さと幅との関係、夫々の部分の厚さの比率および相対角度などは現実のものとは異なる。図面の相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれている。また、一部の構成要素の図示および符号の付与を省略する。

【００１６】

電池１０は、正極２０と負極４０とをセパレータ３５を介して離間して配置し、セパレータ３５に電解液３０を含ませて単位セルが構成されている。すなわち、コインセルケー

50

ス 5 1 / ガスケット 5 2 / 負極 4 0 / セパレータ 3 5 ( 電解液 3 0 ) / 正極 2 0 / スペーサ 5 3 / スプリングワッシャー 5 4 / 上蓋 5 5 が順に配置されている。

【 0 0 1 7 】

正極 2 0 の導電性の担体 ( 集電体 ) 2 1 に は、硫黄系の正極活物質層 2 2 が配設されている。正極 2 0 は、リチウム塩およびグライムを含むポリピロール層 2 5 に覆われている。負極 4 0 は、リチウムを吸蔵脱離する負極活物質を含む。

【 0 0 1 8 】

リチウムカチオンはポリピロール層 2 5 を通過できるが多硫化物アニオンはポリピロール層 2 5 を通過できない。このため、電池 1 0 は、正極 2 0 ( 正極活物質層 2 2 ) から電解液 3 0 への硫黄の溶出を防止されている。

10

【 0 0 1 9 】

次に、電池 1 0 の構成要素について説明する。

< 正極 >

正極 2 0 は、導電性の担体 ( 集電体 ) 2 1 に硫黄系の正極活物質を含む正極活物質層 2 2 がコーティングされている。例えば、単体硫黄 (  $S_8$  ) を正極活物質とし、単体硫黄 (  $S$  ) 5 0 重量と、導電剤としてケッチェンブラック (  $KB$  ) を 5 0 重量 % の割合で混合し、さらに 1 5 5 、アルゴン雰囲気下で 1 2 時間の加熱処理を行うことで、 $S / KB$  ( 硫黄 / ケッチェンブラック ) 複合体が作製される。

【 0 0 2 0 】

$S / KB$  複合体に結着剤としてポリフッ化ビニリデン (  $PVdF$  ) を 1 0 重量 % 添加し、適量の  $N$  - メチル - 2 - ピロリドン (  $NMP$  ) を加え、スラリー状に混練した。

20

【 0 0 2 1 】

なお、正極活物質層 2 2 は、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、および有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む硫黄系正極活物質を有していればよい。金属硫化物としては、リチウム多硫化物 ;  $Li_2S_n$  (  $1 \leq n \leq 8$  ) が挙げられ、金属多硫化物としては、 $TS_n$  (  $T=Ni, Co, Cu, Fe, Mo, Ti, 1 \leq n \leq 4$  ) が挙げられる。また、有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

正極活物質層 2 2 は、上記活物質に加えて、結着剤および導電剤を含んでもよい。そして、これら活物質スラリー ( ペースト ) を、導電性の集電体 2 1 に塗布して乾燥することにより、集電体 2 1 の表面に正極活物質層 2 2 を配設されて正極 2 0 が製造される。集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの導電性の金属を、箔、メッシュ、エキスパンドグリッド ( エキスパンドメタル ) 、パンチドメタルなどに形成したものが挙げられる。

30

【 0 0 2 3 】

電池 1 0 の集電体 2 1 としては、気孔率が 5 0 % 以上 9 8 % 以下のアルミニウムまたはニッケルを主成分とする多孔板が好ましい。多孔板の比表面積は、 $1500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  以上が好ましく、 $3000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  以上が特に好ましい。広い表面積を得るために、多孔板は、連続気孔を有し、さらに、閉気孔をほとんど含まないことが好ましい。なお、空孔率が 9 8 % 超の多孔板は機械的強度が弱く取り扱いが容易ではない。例えば、図 3 に示す、気孔率 9 8 % 、比表面積  $8500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  、孔径 0 . 4 5 mm のニッケルからなる多孔板を集電体として用いることによって、硫黄担持量が、 $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$  以上の正極 2 0 が作製される。

40

【 0 0 2 4 】

結着剤としては、ポリエチレン (  $PE$  ) 、ポリプロピレン (  $PP$  ) 、ポリエチレンテレフタレート (  $PET$  ) 、ポリエーテルニトリル (  $PEN$  ) 、ポリイミド (  $PI$  ) 、ポリアミド (  $PA$  ) 、ポリテトラフルオロエチレン (  $PTFE$  ) 、カルボキシメチルセルロースナトリウム (  $CMC$  ) 、スチレンブタジエンゴム (  $SBR$  ) 、ポリアクリロニトリル (  $PAN$  ) 、ポリメチルアクリレート (  $PMA$  ) 、ポリメチルメタクリレート (  $PMMA$  ) 、ポリ塩化ビニル (  $PVC$  ) 、ポリフッ化ビニリデン (  $PVDF$  ) 、ポリビニルアルコール

50

(PVA)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリアクリル酸リチウム(PAALi)、エチレンオキシドもしくは一置換エポキシサイドの開環重合物などのポリアルキレンオキシサイド、または、これらの混合物が挙げられる。

#### 【0025】

なお、集電体21が多孔板の場合には、表面に活物質スラリーを滴下すると、スラリーは多孔板の内部の空間に吸い込まれていく。すなわち、スラリーは界面張力により、多孔板の孔(空隙部)の内部に浸透する。スラリーを多孔板の内部に効率的に浸透するためには、スラリーを塗布後に多孔板に気体を吹き付けることが好ましい。また、スラリーをスプレーコートしてもよい。

#### 【0026】

スラリーを一度に過剰に塗布すると、スラリーが内部に浸透しないで、多孔板の表面に広がってしまう。このため、1回にコーティングするスラリーの量は予め設定される。例えば、硫黄担持量が、 $15\text{ mg/cm}^2$ の正極20を、6回塗布によって製造する場合には、1回の塗布による硫黄担持量が、 $2.5\text{ mg/cm}^2$ となるようにスラリーが調整される。なお、1回の塗布による硫黄担持量は、 $3\text{ mg/cm}^2$ 以下が好ましい。

#### 【0027】

##### <負極>

負極40は、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属板を、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ のステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

#### 【0028】

負極としては、リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵脱離可能な炭素もしくは金属、リチウム/不活性硫黄の複合物、ナトリウム合金からなる群から選択される1以上の負極活物質を含んでいればよい。負極に含まれる負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離するよう作用する。負極活物質としては、チタン酸リチウム、リチウム金、ナトリウム金属、リチウムアルミ合金、リチウムスズ合金、リチウムケイ素合金、ナトリウムケイ素合金、リチウムアンチモン合金等の金属材料、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、ハードカーボンなどの結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を用いることができる。このうち、容量、入出力特性に優れた電池を構成できることから、炭素材料、リチウム金属、または、リチウム遷移金属複合酸化物を用いるのが望ましい。

#### 【0029】

##### <セパレータ>

正極20と負極40とを隔てるセパレータ35は極間距離を短くでき、かつ、電解質の担持機能を有する。電池10では、ポリプロピレン多孔性シートをセパレータ35とした。

#### 【0030】

セパレータ35としては、例えば、電解液を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シート、および、不織布を挙げることができる。多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン; PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータ、および、ガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液との反応性を低く抑えることができることから好ましい。

#### 【0031】

セパレータの厚さは限定されない。例えば、車両のモータ駆動用二次電池の用途においては、単層または多層において全体の厚みが $4\text{ }\mu\text{m}\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、多孔性シートからなるセパレータの孔径は、最大で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下(通常、 $10\sim 100\text{ nm}$ 程度)、空孔率は $20\sim 80\%$ であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 2 】

## &lt; 電解液 &gt;

セパレータ 3 5 に担持される電解質である電解液 3 0 は、リチウム塩と溶媒とを含む。リチウム塩として  $\text{Li} - \text{TFS A}$  (リチウム(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド)を用いた。

## 【 0 0 3 3 】

溶媒には、ジメチルグリコール (DME) および 1,3 ジオキソラン (DOL) を用いた。ジメチルグリコールは、1,2-ジメトキシエタン (1,2-Dimethoxyethane) の通称であり、モノグリム (G 1) とも呼ばれる。環状エーテルである。DOL も、モノグリムと同じように粘度が低く、かつ安価である。1 モル / L の TFS A を、 $\text{DME} / \text{DOL} = 1 / 1$  (体積比) に溶解し、電解液 3 0 とした。

10

## 【 0 0 3 4 】

リチウム塩は、 $(\text{LiBF}_4)$ 、 $(\text{Li}[\text{TFS A}])$ 、または、 $(\text{LiClO}_4)$  等でもよい。溶媒には、各種のグリムを用いてもよい。グリムは、モノグリム (G 1 : 1, 2 ジメトキシエタン)、ジグリム (G 2 : ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグリム (G 3 : トリエチレングリコールジメチルエーテル)、または、テトラグリム (G 4 : テトラエチレングリコールジメチルエーテル) 等である。

## 【 0 0 3 5 】

## &lt; ポリピロール層 &gt;

電池 1 0 は、正極 2 0 を覆うポリピロール層 2 5 を具備する。リチウムカチオンはポリピロール層 2 5 を通過できるが多硫化物アニオンはポリピロール層 2 5 を通過できない。

20

## 【 0 0 3 6 】

ポリピロール層 2 5 は、ピロールモノマーとリチウム塩とグリムとを含む重合液 6 1 を用いて電解酸化重合法により正極 2 0 に成膜される。グリムは、モノグリム (G 1) とトリグリム (G 3) との混合溶液である。

## 【 0 0 3 7 】

図 2 に、電解重合装置 6 0 の基本構成を示す。電解重合装置 6 0 は、正極活物質 2 2 を配設した集電体 2 1 (正極 2 0) を作用極、白金線を対極、金属リチウムと参照極とする三電極式セルである。

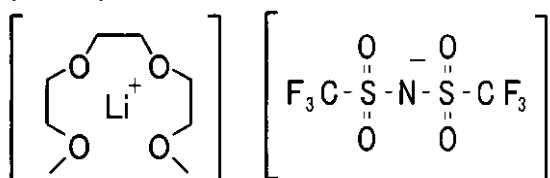
## 【 0 0 3 8 】

重合液 6 1 のリチウム塩とグリムとは錯体を形成している。1 モルのリチウム塩 ( $\text{Li} - \text{TFS A}$ ) は、1 モルのトリグリム (G 3) と (式 1) に示す錯体  $[\text{Li}(\text{G} 3)_1][\text{TFS A}]$  を形成している。

30

## 【 0 0 3 9 】

## (式 1)



40

## 【 0 0 4 0 】

一方、分子内のエーテル結合の数が少ないモノグリム (G 1) は、2 モル以上 4 モル以下のモノグリム (G 1) が、1 モルのリチウム塩 ( $\text{Li} - \text{TFS A}$ ) と、錯体  $[\text{Li}(\text{G} 1)_2 - 4][\text{TFS A}]$  を形成している。

## 【 0 0 4 1 】

錯体を形成している重合液は、錯体を形成していない重合液と比較すると難揮発性で高リチウムイオン濃度を有する。

## 【 0 0 4 2 】

なお、リチウム塩とグリムとが錯体を形成していることは、例えば、熱重量測定を用

50

いて確認できる。錯体を形成しているグライムは、錯体を形成していないグライムよりも、重量が大きく減少する温度、すなわち、蒸発温度が高い。例えば沸点が216のトリグライム(G3)は、徐々に温度を上昇する熱重量測定においては、200以下でも重量が50%以上減少する。これに対して、Li(TFSA)と等モル比の錯体を形成しているトリグライム(G3)の重量が50%減少するのは400以上である。

【0043】

リチウム塩とグライムとが錯体を形成している溶媒和イオン液体は、多硫化リチウムの溶解度が小さい。トリグライム錯体はモノグライム錯体よりも安定性が高く多硫化リチウムの溶解度が小さい。しかし、トリグライム錯体は粘度が高くリチウムイオンの輸送が低い。これに対してモノグライムは粘度が低くリチウムイオンの輸送が高い。重合液61は、2モルのリチウム塩(Li-TFSA)に対して、2モルのモノグライム(G1)および1モルのトリグライム(G3)を含む。このため、重合液61は錯体安定性と粘度とがバランス良く担保されている。

10

【0044】

具体的には、重合液61は、0.1モル/Lのピロールモノマーと、2モル/LのLi-TFSAと、2モル/Lのモノグライム(G1)と、1モル/Lのトリグライム(G1)と、を含む。重合液61は、電解液30と同じリチウム塩および同じグライム(モノグライム)を含んでいる。このため、ポリピロール層25に含まれる重合液61とセパレータ35の電解液30とが界面で混合しても電池10の特性が変化しにくい。

20

【0045】

重合温度は室温(25)とした。しかし、重合温度は、室温超、例えば80とすることで、より効率的に成膜が可能である。

【0046】

ポリピロール層25は、成膜電位、4.2Vで、 $2\text{C}/\text{cm}^2$ の電流を通電し成膜した。成膜されたポリピロール層25の厚さは約5 $\mu\text{m}$ であった。

【0047】

ポリピロール層25はポリピロールを主成分とし、重合液61の中の溶媒和イオン液体がポリピロールに組み込まれ固定されていると考えられる。

【0048】

ポリピロール層25の厚さは、例えば0.5 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、2 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。前記範囲未満では多硫化物イオンの遮蔽効果が十分ではなく、前記範囲超であると電気抵抗が高くなる。

30

【0049】

なお、ポリピロール層25が、ピロールモノマーとグライムとリチウム塩とを含む重合液を用いて電解酸化重合法により作製されていることは、膜として特定する文言を見いだすことはできず、さらに、構造解析等により特定することは、非常に困難で非実際である。

【0050】

体積当たりのエネルギー密度が高くするために、正極20の圧縮処理が行われてもよい。例えば、1mm厚の厚さの正極が、0.4mm厚の正極20に圧縮される。圧縮条件は、厚さが75%以下となることが好ましく、50%以下が特に好ましい。

40

【0051】

厚さ変化が前記範囲以下であれば、電池10は小型化できる。さらに、正極20に含まれる電解液が少ないため、電池10は、重量当たりのエネルギー密度が高くなり、軽量化できる。さらに、活物質の表面と多孔板との距離が短くなるため、密着性が向上する。さらに、電子伝導性が向上するため、高電流における充放電特性(レート特性)が改善する。

【0052】

図4は、電池10の基本構成の模式断面図である。正極20の集電体21は金属多孔板である。正極20の正極活物質22は、金属多孔板である集電体21の表面および孔H2

50

0の壁面を覆っている。正極活物質22は、ポリピロール層25に覆われている。セパレータ35の空孔には電解液30が充填されている。

【0053】

<組立方法>

次に、電池10の組立方法について説明する。

【0054】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、ポリピロール層25が成膜された正極20に電解液30を適量加え、60で60分間、電解液30を正極20に浸透させた。正極20と負極40とを、セパレータ35を介して積層し、さらに電解液30を注入した後、2032型のコインセルケース51(SUS304製の厚さ3.2mm)に封入し、負極40の上にスペーサ53を載置した。スペーサ53の上にスプリングワッシャー54を配置した。スプリングワッシャー54の上から上蓋55でコインセルケース51を封止し、図1に示す構造のリチウム-硫黄電池10を作製した。なお、コインセルケース51の側壁にはガスケット52が介装されている。

10

【0055】

<評価>

上記方法で作製した実施形態の電池10の特性評価結果、解析結果を以下に示す。なお、比較のため、電池10と同じ構成で、重合液に、ピロールモノマー(0.1mol/L)とLi-TFSA(1mol/L)と5員環ピロリジニウム(1mol/L)とからなるイオン液体を用いてポリピロール層を配設した比較例の電池110も作製し、同様に評価、解析を行った。

20

【0056】

充放電サイクル試験は、カットオフ電位を、1.5V-3.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)、電流密度を、0.03C(C/33レート:33時間率:電極活物質の理論容量をn(時間)で放電または充電する電流値をC/nと表す)とした。なお、レート0.03Cは、硫黄の単位重量当たり50.1mA/g、電極の単位面積当たり46μA/cm<sup>2</sup>の電流密度に相当する。電池10、110の電極径は1cm(78.5であるため、電流絶対値は37.7μAである。レート特性は、(1Cにおける容量/0.03Cにおける容量)にて評価した。

【0057】

30

また、ポリピロール層のリチウム含有量を比較するために、所定量のポリピロール層を乾燥、550にて炭化したのちに所定量の硝酸にて溶解し、ICP質量分析装置を用いて濃度を測定した。

【0058】

電池10の初期容量は1289mAh/g-sulfurであり、電池110の初期容量は1213mAh/g-sulfurであった。また、電池10の容量維持率(30サイクル試験後の容量/初期容量)は80%であり、電池110の容量維持率は78%であった。すなわち、電池10、110は、ともに、高い容量および良好な容量維持率を有していた。

【0059】

40

しかし、電池110のレート特性は40%であったのに対して、電池10のレート特性は60%であった。また、電池10の抵抗は4kであり、電池110の抵抗8kの50%と低抵抗であった。

【0060】

そして、電池110のポリピロール層を溶解した硝酸溶液のリチウム含有率は、123ppmであったのに対して、電池10の前記リチウム含有率は856ppmであった。すなわち、電池の抵抗の違いはポリピロール層のリチウム含有率の違いに起因するとみられる。

【0061】

以上の結果から、実施形態の電池10は、比較例の電池110よりも、ポリピロール層の抵抗が小さく、リチウム含有率が高いために、レート特性が良いとみられる。すなわち

50



、ポリピロール層を形成する重合液 6 1 が、リチウム塩およびグライムとの錯体であり、特に、モノグライムとトリグライムとの混合溶液であることが、電池 1 0 のレート特性改善に貢献していることは明らかである。

【 0 0 6 2 】

なお、錯体を形成していないグライムは、錯体を形成しているグライムよりも、多硫化リチウムの溶解度が大きく、電気抵抗が高く、かつ、リチウムイオンの輸送に余り貢献しない。このため、重合液 6 1、すなわち、ポリピロール層 2 5 に含まれるグライムは、錯体を形成していないグライムが含まれていてもよいが、すべてが錯体を形成していることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

トリグライム錯体はモノグライム錯体よりも安定性が高い。このため、両者を含む重合液 6 1 において、トリグライムはモノグライムよりも優先的に錯体を形成する。重合液 6 1 は、リチウム塩 ( L i - T F S A ) 2 モルに対して、トリグライム 1 モルとモノグライム 2 モル以上 4 モル以下とを含むことが好ましく、トリグライム 1 モルとモノグライム 3 モル以下とを含むことが特に好ましい。

【 0 0 6 4 】

< 変形例 >

実施形態の電池 1 0 は、種々の変形が可能である。変形例の電池は、電池 1 0 と類似し同じ効果を有するため、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【 0 0 6 5 】

< 変形例 1 >

図 5 に示す変形例 1 の電池 1 0 A は、積層正極 2 0 A を具備する。3 層の正極 2 0 を含む積層正極 2 0 A を具備する電池 1 0 A が、電池 1 0 の 3 倍の容量を有することは言うまでも無い。正極 2 0 の積層数が、1 0 層以下であれば、電気抵抗の増加が比較的少ない。

【 0 0 6 6 】

< 変形例 2 >

図 6 に示す変形例 2 の電池 1 0 B の正極 2 0 B の集電体 2 1 B は、金属板、例えば、2 0  $\mu$  m 厚のニッケル箔である。

【 0 0 6 7 】

< 変形例 3 >

図 7 に示す変形例 3 の電池 1 0 C は、独立した構成要素としてのセパレータを具備していない。すなわち、ポリピロール層 2 5 が、正極 2 0 と負極 4 0 と隔てるセパレータ機能を有する。なお、正極の集電体が金属多孔板である場合にも、ポリピロール層 2 5 が、セパレータ機能を有していてもよいことは言うまでもない。

【 0 0 6 8 】

また、以上の説明では簡単な構造の電池 1 0、1 0 A ~ 1 0 C について説明した。しかし、電池 1 0 等のような単位セルを複数個、積層した構造の電池、または、同じ積層構造のセルを巻回してケースに収容した構造の電池等であってもよい。また電解液 3 0 は、ゲル電解質または固体電解質であってもよい。

【 0 0 6 9 】

すなわち、本発明は、上述した実施形態等に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲内において種々の変更、組み合わせ、および応用が可能であることは勿論である。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 0 】

1 0、1 0 A ~ 1 0 C、1 1 0 ... リチウム硫黄二次電池

2 0 ... 正極

2 0 A ... 積層正極

2 2 ... 正極活物質層

2 2 ... 活物質層

10

20

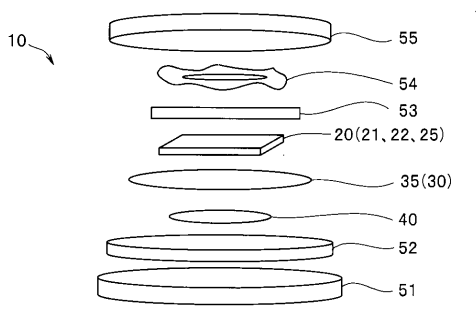
30

40

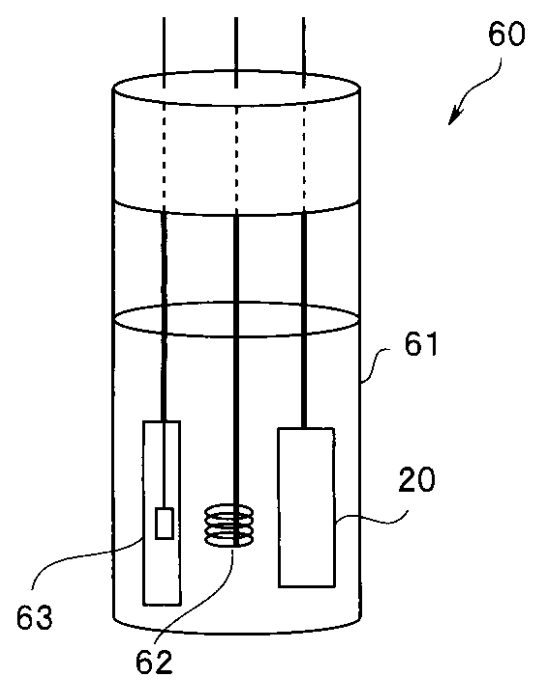
50

- 2 2 ... 正極活物質
- 2 5 ... ポリピロール層
- 3 0 ... 電解液
- 3 5 ... セパレータ
- 4 0 ... 負極
- 6 0 ... 電解重合装置
- 6 1 ... 重合液

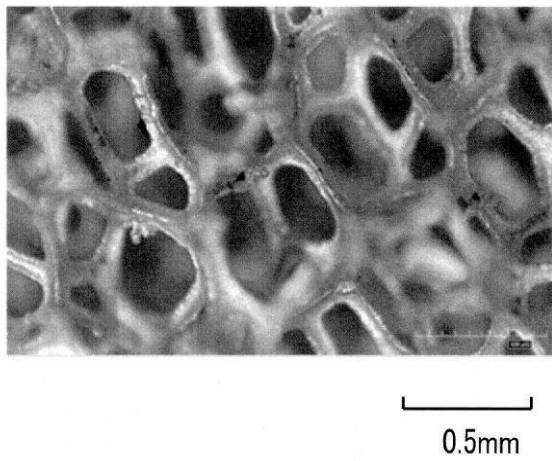
【図 1】



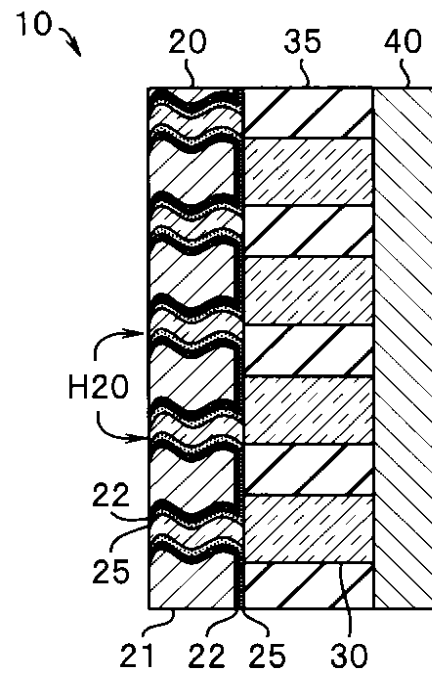
【図 2】



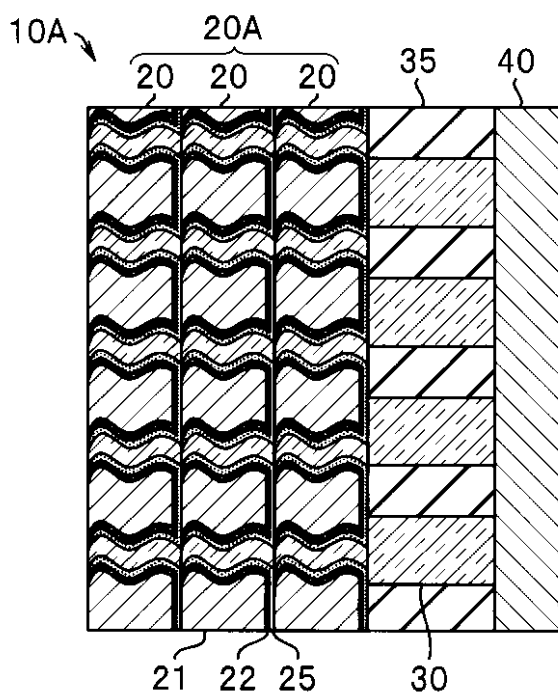
【図 3】



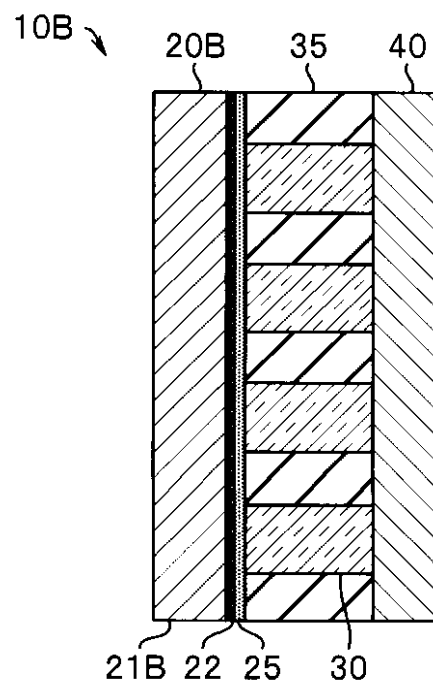
【図 4】



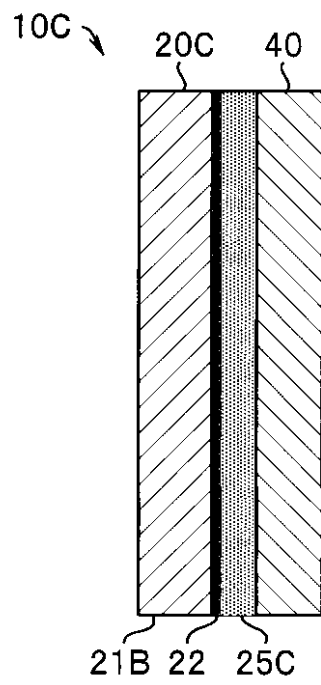
【図 5】



【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 三栗谷 仁

東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

F ターム(参考) 5H017 CC25

5H021 EE02

5H029 AJ02 AJ05 AK05 AL04 AL06 AL11 AL12 AL13 AM02 AM04

AM07 BJ12 CJ14 DJ04 EJ13

5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA11 CB05 CB07 CB11 CB12 DA02

EA23 EA27 FA02 GA15