(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int. Cl.

(12) 特 許 公 報(B2)

FL

(11)特許番号

特許第6070539号 (P6070539)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

					最終頁に続く
				(72) 発明者	式会社内 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
				(12) 76-91 6	東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
				 (72)発明者	弁理士 杉浦 拓真 武志 一正
				(74)代理人	
審查請求	3	平成27年12月17日	(2015.12.17)		弁理士 杉浦 正知
(43) 公開日		平成27年7月9日(`	(74) 代理人	
(65) 公開番号		特開2015-128028	(P2015-128028A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日		平成25年12月27日	,	(- /	ソニー株式会社
(21) 出願番号		特 願2013-273496	(P2013-273496)	(73)特許権	者 000002185
					請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く
HO1M	4/58	(2010.01)	HO1M	4/58	
HO1M	10/0569	(2010.01)	HO1M	10/0569	
HO1M	4/62	(2006.01)	HO1M	4/62	Z
HO1M	4/136	(2010.01)	HO1M	4/136	
HO1M	10/052	(2010.01)	HO1M	10/052	

(54) 【発明の名称】電池、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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

上記正極と上記負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え、

上記導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含み、

10

上記導電性繊維は、金属を含み、

上記導電性ナノチューブは、金属を含み、

上記導電性メッシュは、金属を含む電池。

【請求項2】

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

上記正極と上記負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え、

上記正極は、非多孔質の導電助剤を含み、

上記導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含んでいる電池。

【請求項3】

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

上記正極と上記負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え

上記電解質は、カソライト系電解液を含み、

上記導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含んでいる電池。

【請求項4】

上記導電性繊維は、導電性不織布または導電性織布を含んでいる請求項<u>1から3のいず</u>れかに記載の電池。

【請求項5】

上記導電性繊維は、炭素、金属および導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいる請求項2または3に記載の電池。

【請求項6】

上記導電性ナノチューブは、カーボンナノチューブである請求項<u>2または3</u>に記載の電池。

【請求項7】

上記導電助剤は、炭素繊維およびカーボンナノチューブからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいる請求項2に記載の電池。

【請求項8】

上記導電性中間層は、硫化リチウムの体積膨張を受容する空間を有する請求項 1 <u>から 7</u> のいずれかに記載の電池。

【請求項9】

上記導電性中間層は、上記電解質を保持し、リチウムイオンを透過するとともに、上記電解質に溶解した硫黄または硫化リチウムに対して電子授受を行う請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電池。

【請求項10】

請求項1~9のいずれかに記載の電池を備える電池パック。

【請求項11】

請求項1~9のいずれかに記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

【請求項12】

請求項1~9のいずれかに記載の電池と、

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13】

請求項1~9のいずれかに記載の電池を備え、

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14】

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<u>1</u>3に記載の蓄電装置。

【請求項15】

50

40

10

20

請求項1~9のいずれかに記載の電池を備え、

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、電池、それを備える電池パック、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]

一般的なリチウム硫黄電池では、0.05C程度の低レート領域においては正極利用率 が約70%(約1200m A h /g - s u l f u r)の性能を発現できる。しかし、レー トが 0 . 2 C 以上になると極端な容量低下が見られ、正極利用率は約50%(約1000 mAh/g-sulfur)以下となる。これは、活物質である硫黄または放電反応で生 成する硫化リチウムの導電性の低さが原因である。

[0003]

そこで、正極利用率およびレート特性を向上すべく、正極中の導電助剤や結着剤の材料 を変更する技術が提案されている(例えば非特許文献1、2参照)。しかしながら、それ らのほとんど技術では、導電助剤を過剰に入れることによって高レートでの充放電を可能 としているため、正極中の硫黄含有量が50質量%以下となり、充放電容量の低下を招い てしまう。

[0004]

正極中の硫黄含有量を減らすことなく、正極利用率およびレート特性を向上する技術と して、電解液が透過可能なミクロポーラス カーボン ペーパー(Microporous Carbon P aper:MCP)をセパレータと正極との間に挿入するものも提案されている(非特許文献 3)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

[0005]

【非特許文献 1】Sheng S. Zhang,Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundam ental chemistry, problems, and solutions, Journal of Power Sources, 231 (2013), 153-1 62

[0006]

【非特許文献 2】Guo-Chun Li, Guo-Ran Li, Shi-Hai Ye, and Xue-Ping Gao, A Polyani line-Coated Sulfur/Carbon Composite with an Enhanced High-Rate Capability as a C athode Material for Lithium/Sulfur Batteries, Adv. Energy Mater. 2012, 2, 1238-1 245

[0007]

【非特許文献 3 】Yu-Sheng Su & Arumugam Manthiram, Lithium-sulphur batteries with a microporouscarbon paper as a bifunctional interlayer, NATURE COMMUNICATIONS, D OI:10.1038/ncomms2163

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[00008]

したがって、本技術の目的は、充放電反応の正極利用率およびレート特性を向上するこ とができる電池、それを備える電池パック、電子機器、電動車両、蓄電装置および電力シ ステムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

上述の課題を解決するために、第1の技術の電池は、

10

20

30

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

雷解質と.

正極と負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え、

導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含み、

導電性繊維は、金属を含み、

導電性ナノチューブは、金属を含み、

導電性メッシュは、金属を含む。

第2の技術の電池は、

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

正極と負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え、

正極は、非多孔質の導電助剤を含み、

<u>導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュ</u>を含んでいる。

第3の技術の電池は、

硫黄を含む正極と、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

正極と負極との間に設けられた導電性中間層と、

上記導電性中間層と上記負極との間に設けられたセパレータと

を備え、

電解質は、カソライト系電解液を含み、

<u>導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュ</u>を含んでいる。

[0010]

本技術<u>の電池パック</u>は、<u>上記第1から第3のいずれかの</u>電池を備える電池パックである

[0011]

本技術<u>の電子機器</u>は、<u>上記第1から第3のいずれかの</u>電池を備え、電池から電力の供給を受ける。

[0012]

本技術の電動車両は、

上記第1から第3のいずれかの電池と、

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<u>る</u>。

[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]

50

10

20

30

本技術の蓄電装置は、

上記第1から第3のいずれかの電池を備え、

電池に接続される電子機器に電力を供給する。

[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]

本技術の電力システムは、

上記第1から第3のいずれかの電池を備え、

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。

[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。

[0018]

本技術では、導電性中間層は導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電 性メッシュを含んでいるので、導電性中間層は、電解質に溶解した硫黄または硫化リチウ ムを捕捉するとともに、捕捉した硫黄または硫化リチウムに対して電子授受を行うことが できる。したがって、電解質に溶解した硫黄または硫化リチウムも、導電性中間層にて正 極材料として使用することができる。また、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有 層または導電性メッシュは、放電反応で電解質に不溶化し体積膨張して析出する硫化リチ ウムを受容する空間を有している。

【発明の効果】

[0019]

以上説明したように、本技術によれば、充放電反応の正極利用率およびレート特性を向 上することができる。

【図面の簡単な説明】

[0020]

【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。

【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】実施例1のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図9】実施例1のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す図である。

【図10】比較例1のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【図11】比較例1のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す図である。

【図12】実施例1のリチウム硫黄電池のインピーダンススペクトルを示す図である。

【図13】比較例1のリチウム硫黄電池のインピーダンススペクトルを示す図である。

【図14】実施例3~6のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す。

【図15】実施例1、2、6、比較例1~4のリチウム硫黄電池のレート特性を示す。

【図16】実施例3~5、比較例1~4のリチウム硫黄電池のレート特性を示す。

【発明を実施するための形態】

[0021]

本発明者らは、充放電反応の正極利用率およびレート特性を向上すべく、鋭意検討した 。放電反応時に生成する $Li_2S_x(x=4~8)$ が電解質に溶解すると、正極反応の電子 20

10

30

40

授受ができなくなる。放電末期に生成する L i_2 S $_x$ (x = 1 ~ 2) は電解質に不溶であり、かつ、不導体であるため、抵抗成分となる。 x の値が小さくなると、 L i_2 S $_x$ が体積膨張を起こすので、 L i_2 S $_x$ が体積膨張できるスペースがあるかどうかも、上記特性向上には重要なファクターとなる。

[0022]

しかし、上記非特許文献 3 に記載の技術では、ミクロポーラス カーボン ペーパーをセパレータと正極との間に挿入しているため、 L i_2 S_x が体積膨張できるスペースが十分に確保されていない。このため、正極利用率およびレート特性の向上が不十分になっていると考えられる。

[0023]

そこで、本発明者らは、硫黄成分が溶解し、電解質内を泳動しても、正極との電子移動が可能で、体積膨張ができる反応場を設ければ、正極利用率およびレート特性をさらに向上するのではないかと考え、このような電池について鋭意検討した。その結果、正極とセパレータの間に、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを導電性中間層として設けた電池を見出すに至った。

[0024]

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)

[0025]

< 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とが導電性中間層23およびセパレータ24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。なお、導電性中間層23が正極21に隣接して設けられ、セパレータ24が負極22に隣接して設けられている。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、導電性中間層23およびセパレータ24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。

[0026]

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。

[0027]

巻回電極体20の中心には例えばセンターピン25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(Al)などよりなる正極リード26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27が接続されている。正極リード26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 10

20

30

40

27は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

[0028]

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、導電性中間層23、セパレータ24、および電解液について順次説明する。

[0029]

(正極)

正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられた構造を有している。なお、正極集電体21Aの片面のみに正極活物質層21Bを設けるようにしてもよい。正極集電体21A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21B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。

[0030]

導電助剤としては、正極活物質層 2 1 B において電解液に溶解した硫黄または硫化リチウムを捕捉するもの、もしくはそれを実質的に捕捉しないもののいずれを用いることも可能であるが、それを実質的に捕捉しないものを用いることが好ましい。正極活物質層 2 1 B において電解液に溶解した硫黄または硫化リチウムが、導電助剤に実質的に捕捉されずに導電性中間層 2 3 に泳動することができるので、正極反応が進行し、正極利用率(放電容量)をさらに向上することができるからである。

[0031]

硫黄または硫化リチウムを捕捉する導電助剤としては、例えば、ミクロポーラス(平均細孔直径:2 n m 未満)またはメソポーラス(平均細孔直径:2 n m 以上50 n m 以下)などの多孔質の導電助剤を用いることができる。多孔質の導電助剤としては、良好な導電性を正極活物質層21 Bに付与できるとともに、表面に細孔を有しているものであればよく特に限定されるものではない。例示するならば、カーボンブラックなどの炭素材料、金属材料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。

[0032]

硫黄または硫化リチウムを実質的に捕捉しない導電助剤としては、例えば、表面に細孔を有していないか、もしくは表面に実質的に細孔を有していない非多孔質の導電助剤を用いることができる。非多孔質材料としては、良好な導電性を正極活物質層 2 1 B に付与できるとともに、表面に細孔を有していないか、もしくは表面に実質的に細孔を有していないか、もしくは表面に実質的に細孔を有していないか、もしくは表面に実質的に細孔を有していないか、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: V G C F) 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(S W C N T)、ダブルウォールカーボンナノチューブ(D W C N T)などのマルチウォールカーボンナノチューブ(M W C N T)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、N i 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。

[0033]

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。

[0034]

(負極)

20

10

30

20

30

40

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。

[0035]

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、カルシウムなどとリチウムとの合金が挙げられる。

[0036]

(導電性中間層)

導電性中間層23は、電解液を保持し、リチウムイオンを透過するとともに、電解液に溶解した正極活物質である硫黄、または放電反応で生成した硫化リチウムに対して正極反応で必要な電子授受を行うことができる。また、導電性中間層23は、放電反応で電解液に不溶化し体積膨張して析出する硫化リチウムを受容する空間を有している。

[0037]

導電性中間層23は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含んでいる。導電性中間層23が、それらを2種以上積層した積層体を含むようにしてもよい。導電性中間層23は、多数の空隙を有し、それらの空隙が、電解液に溶出した硫化リチウムの体積膨張を受容する空間となる。

[0038]

導電性繊維含有層は、例えば、導電性不織布または導電性織布を含んでいる。導電性繊維含有層は、繊維焼結体を含んでいてもよい。導電性不織布は、例えば、導電性繊維を織らずに絡み合わせて構成されたシート状のものである。導電性織布は、例えば、導電性繊維を織って構成されたシート状のものである。本明細書では、平均繊維径が10μm未満の導電性繊維を織って構成されたものを導電性織布と定義する。また、平均線径が10μm以上の導電線を織って構成されたものを導電性メッシュと定義する。

[0039]

不織布および織布を構成する導電性繊維は、例えば、炭素、金属および導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでいる。より具体的には、炭素繊維、金属繊維、導電性高分子繊維および導電性材料被覆繊維からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでいる。

[0040]

炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維およびピッチ系炭素繊維のうちの少なくとも1種を用いることができる。炭素繊維を含む不織布および織布の具体例としては、例えば、カーボンペーパ、カーボンクロス、カーボンフェルトなどが挙げられる。また、炭素繊維としては、有機物繊維またはガラス繊維などの繊維中に炭素を分散させたものを用いることもできる。

[0041]

金属繊維としては、例えば、金属を主成分とするもの、または有機物繊維もしくはガラス繊維などの繊維中に金属を分散させたものを用いることができる。金属としては、例えば、Ti、W、Mo、Ta、Nb、Zr、Zn、Ni、Cr、Fe、Ag、Al、Auなどの単体、またはこれらを2種以上含む合金を挙げることができる。合金としては、ステンレス鋼(Stainless Used Steel: SUS)、NiCu合金、NiCr合金などのニッケル合金などを用いることが好ましい。

[0042]

導電性材料被覆繊維は、導電性材料により芯材としての繊維を被覆した構成を有している。その具体例としては、炭素被覆繊維、金属被覆繊維、導電性高分子被覆繊維を挙げることができる。芯材である繊維としては、例えば、有機物繊維、ガラス繊維などの絶縁性繊維を用いることができるが、これに限定されるものではなく、炭素繊維、金属繊維、導電性高分子繊維などの導電性繊維を芯材として用いてもよい。

[0043]

20

30

40

50

導電性ナノチューブ含有層に含まれる導電性ナノチューブとしては、例えば、カーボンナノチューブ(CNT)、金属ナノチューブなどを用いることができる。CNT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)を用いることができる。導電性ナノチューブ含有層は、必要に応じて結着剤などを含んでいてもよい。結着剤としては、例えば、正極活物質層21Bに用いるものと同様のものを例示することができる。導電性ナノチューブ含有層としては、例えば、配向または無配向の導電性ナノチューブ含有層の厚さ方向、すなわち正極21の主面に対して垂直な方向である。金属ナノチューブは、例えば、例えば、Ti、W、Mo、Ta、Nb、Zr、Zn、Ni、Cr、Fe、Ag、Al、Auなどの単体、またはこれらを2種以上含む合金を主成分として含んでいる。

[0044]

導電性メッシュは、例えば、金属を含む金属メッシュである。金属としては、例えば、Ti、W、Mo、Ta、Nb、Zr、Zn、Ni、Cr、Fe、Ag、Al、Auなどの単体、またはこれらを2種以上含む合金を挙げることができる。合金としては、ステンレス鋼、NiCu合金、NiCr合金などのニッケル合金などを用いることが好ましい。ステンレス鋼としては、SUS304、SUS310S、SUS316、SUS316L、SUS317L、SUS321、SUS347などを用いることが好ましい。導電性メッシュの織り方としては、例えば、平織、綾織、平畳織、綾畳織などが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。導電性メッシュの表面に、CNTにより構成されたCNT層が設けられていてもよい。このCNT層は、例えば、化学気相成長法(chemical vapor deposition: CVD)により形成される。

[0045]

(セパレータ)

セパレータ24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24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24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24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。

[0046]

(電解液)

導電性中間層23およびセパレータ24には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、有機溶媒と、この有機溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。

[0047]

有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ビニレンカーボネート(VC)などのカーボネート類、・ブチロラクトン(GBL)、・バレロラクトン、3・メチル・・ブチロラクトン、2・メチル・・ブチロラクトンなどの環状エステル類、1、4・ジオキサン、1,3・ジオキソラン(DOL)、テトラヒドロフラン、2・メチルテトラヒドロフラン(MTHF)、3・メチル・1,3・ジオキソランなどの環状エーテル類、1,2・ジメトキシエタン(DME)、1,2・ジエトキシエタン(DEE)、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエータル、ビス[2・(2・メトキシエトキシ)エチル]エーテル(テトラグリム)、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な

20

40

50

どの鎖状エーテル類などを用いることができる。有機溶媒としては、上記のほかに、例えば、プロピオン酸メチル(MPR)、プロピオン酸エチル(EPR)、エチレンサルファイト(ES)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)、テトラフェニルベンゼン(tPB)、酢酸エチル(EA)、アセトニトリル(AN)などを用いることもできる。上記有機溶媒を2以上混合して混合溶媒として用いてもよい。

[0048]

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、LiCIО $_4$ 、LiAS F_6 、LiSО $_3$ С F_3 、LiSО $_3$ С F_3 、LiSО $_2$ С F_3) $_2$ (LiTFSI)などが挙げられる。

[0049]

電解質には、リチウム硫黄電池の様々な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。

[0050]

電解液としては、カソライト系および非カソライト系電解液のいずれも用いることができるが、カソライト系電解液を用いることが好ましい。カソライト系電解液を用いると、正極 2 1 の硫黄を積極的に溶出させることができるので、充放電反応に伴って新たな正極表面を形成することができる。したがって、正極 - 電解液界面に、不導体であるLiSが生成析出することにより、新たな硫黄とリチウムカチオンとの反応が阻害されることを抑制できるので、正極利用率(放電容量)をさらに向上できる。カソライト系電解液としては、例えば、LiTFSIと、1、2・ジメトキシエタン(DME)と、1,3・ジオキソラン(DOL)とを含む電解液を用いることができる。本技術において、カソライト系電解液とは、正極活物質を溶解する電解液をいう。一方、非カソライト系電解液とは、正極活物質を溶解しないか、もしくは実質的に溶解しない電解液をいう。

[0051]

「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⁺)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。

[0052]

[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。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。

[0053]

次に、正極集電体 2 1 Aに正極リード 2 6 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 7 を溶接などにより取り付ける。次に、正極 2 1 と負極 2 2 とを導電性中間層 2 3 およびセパレータ 2 4 を介して巻回する。この際、導電性中間層 2 3 を正極 2 1 とセパレータ 2 4 との間に配置し、セパレータ 2 4 を導電性中間層 2 3 と負極 2 2 との間に配置する。なお、導電性中間層 2 3 が正極 2 1 またはセパレータ 2 4 の表面に予め形成されていてもよい。次に、正極リード 2 6 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 7 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24に含浸させる。次に、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16を封口ガスケット17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。

[0054]

「効果)

第1の実施形態に係る二次電池では、正極21とセパレータ24との間に、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含む導電性中間層23を設けている。これにより、電解液に溶解した硫黄または硫化リチウムを導電性中間層23により捕捉するとともに、捕捉した硫黄または硫化リチウムと正極21との間で電子授受を行うことができるので、硫黄または硫化リチウムが電解液に溶解しても、導電性繊維含有層で正極反応を進行させることができる。また、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュは多数の空隙(空間)を有しているので、電解液に溶出した硫化リチウムの体積膨張を受容することができる。したがって、充放電反応の正極利用率およびレート特性を向上することができる。

[0055]

正極活物質層 2 1 B の導電助剤として、正極活物質層 2 1 B において溶解した硫黄または硫化リチウムを実質的に捕捉しないものを用いた場合には、正極活物質層 2 1 B において電解液に溶解した硫黄または硫化リチウムを導電性中間層 2 3 に泳動させることができる。これにより、充放電反応に伴って新たな正極活物質層 2 1 B の表面を形成することができる。すなわち、不導体である L i S が正極 - 電解液界面に生成析出することにより、新たな硫黄とリチウムカチオンとの反応が阻害されることを抑制できるので、正極利用率(すなわち放電容量)をさらに向上できる。

[0056]

電解液としてカソライト系電解液を用いた場合には、正極21の硫黄を積極的に電解液に溶出させることができるので、充放電反応に伴って新たな正極活物質層21Bの表面を形成することができる。したがって、不導体であるLiSが正極 - 電解液界面に生成析出することにより、新たな硫黄とリチウムカチオンとの反応が阻害されることを抑制できるので、正極利用率(すなわち放電容量)をさらに向上できる。

[0057]

く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。

[0058]

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。

[0059]

外装部材 4 0 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 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 3 0 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 4 0 と正極リード 3 1 および負極リード 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 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。

[0060]

10

20

30

なお、外装部材40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。

[0061]

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とを導電性中間層23、セパレータ24および電解質層33を介して積層し、巻回したものであり、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、導電性中間層23とセパレータ24との間に設けられるとともに、負極22とセパレータ24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。

[0062]

電解質層 3 3 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 3 3 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、ポリ酢酸ビニル、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。

[0063]

[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、負極22および導電性中間層23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とを導電性中間層21およびセパレータ24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。

[0064]

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とを導電性中間層23およびセパレータ24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。

[0065]

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。

10

20

30

40

[0066]

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。

[0067]

< 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。

[0068]

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。

[0069]

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

[0070]

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。

[0071]

(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。

[0072]

(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。

[0073]

充電時には、充放電回路302は、組電池301に対する充電を制御する。一方、放電時(すなわち電子機器400の使用時)には、充放電回路302は、電子機器400に対する放電を制御する。

[0074]

< 4.第4の実施形態>

10

20

30

30

40

20

30

40

50

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。

[0075]

「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に供給される。首電装置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。

[0076]

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105 b、テレビジョン受信機105 c、風呂105 d 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106 b、電気バイク106 c である。

[0077]

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。

[0078]

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。

[0079]

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。

[0080]

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。

[0081]

各部を制御する制御装置 1 1 0 は、C P U (Central Processing Unit)、R A M (Random Access Memory)、R O M (Read Only Memory) などで構成され、この例では、蓄電装置 1 0 3 に格納されている。制御装置 1 1 0 は、蓄電装置 1 0 3、家庭内発電装置 1 0 4、電力消費装置 1 0 5、各種のセンサ 1 1 1、サーバ 1 1 3 と情報網 1 1 2 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。

[0082]

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。

[0083]

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。

[0084]

< 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。

[0085]

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。

[0086]

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。

[0087]

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。

10

20

30

[0088]

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。

[0089]

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。

[0090]

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。

[0091]

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。

[0092]

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】

[0093]

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。

[0094]

表1は、正極A~Cの構成を示す。

【表1】

	活物	質	導電助剤	1	結着剤		
	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	種類	含有量 [質量%]	
正極A			VGCF	30	ポリチオフェン系	10	
正極B	不溶性硫黄	60	MWCNT	30	導電性ポリマー	10	
正極C			多孔質カーボン (KB-600JD)	30	PVA	10	

VGCF: Vapor Growth Carbon Fiber MWCNT: Multi Wall Carbon Nanotube

[0095]

表2は、実施例1~6、比較例1~3のリチウム硫黄電池の構成を示す。

20

10

30

【表2】

	正極	導電性中間層	電解質	負極
実施例1	正極A	カーボンフェルト	電解液A	Li
実施例2	正極B	カーボンフェルト	電解液A	Li
実施例3	正極A	SUSメッシュ(200)	電解液A	Li
実施例4	正極A	SUSメッシュ(300)	電解液A	Li
実施例5	正極A	SUSメッシュ(400)	電解液A	Li
実施例6	正極A	MWCNT層	電解液A	Li
比較例1	正極A	なし	電解液A	Li
比較例2	正極A	なし	電解液B	Li
比較例3	正極C	なし	電解液A	Li
比較例4	正極C	なし	電解液B	Li

電解液A:0.5M LiTFSI+0.4M LiNO3 DME/DOL(1/1=w/w)

電解液B:tetraglyme/LiTFSI/1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3

-tetrafluoropropyl ether (1/1/1=mol/mol/mol)

[0096]

本技術の実施例について以下の順序で説明する。

i.正極の作製プロセス

ii.電池の作製プロセス

i i i .充放電特性およびサイクル特性の評価(導電性中間層:カーボンフェルト)

iv.インピーダンススペクトルの評価(導電性中間層:カーボンフェルト)

V.Li₂S_x成分の確認(導電性中間層:カーボンフェルト)

vi.サイクル特性の評価(導電性中間層:SUSメッシュ、MWCNT層)

vii.レート特性の評価(導電性中間層:カーボンフェルト、SUSメッシュ、MWCN T層)

[0097]

< i . 正極の作製プロセス >

(正極A)

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VGCF:30質量パーセントと、結着剤としてのポリチオフェン系導電性ポリマー:10質量%とを、N・メチル・2・ピロリドン(NMP)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20μm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15mm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、厚さ10~20μmの正極活物質層を有する正極Aが得られた。

[0098]

(正極B)

10

20

30

50

正極合剤の調製工程において、VGCFに代えてMWCNTを添加する以外は、正極Aと同様にして正極Bを得た。

[0099]

(正極C)

正極合剤の調製工程において、導電助剤として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 KB-600JD)を用い、結着剤としてポリビニルアルコール(PVA)を用いること以外は、正極Aと同様にして正極Cを得た。

[0100]

< ii. 電池の作製プロセス >

(実施例1)

上記正極 A を用いて、 2 0 1 6 サイズ(直径 2 0 m m、高さ 1 . 6 m m 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。)を以下のようにして作製した。まず、直径 1 5 . 5 m m、厚さ 8 0 0 μ m の円形状のリチウムメタル(負極)上に、直径 1 9 m m、厚さ 2 0 μ m の円形状のセパレータ(東燃製、 2 0 B M U)をのせたのち、このセパレータに電解液を 4 0 μ L 滴下した。なお、電解液としては、 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)とを質量比 1 : 1 で混合した混合溶媒に対して、 0 . 5 M のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)と 0 . 4 M の硝酸リチウム(LiNO3)とを溶解したものを用いた。

[0101]

次に、上記導電性中間層をセパレータ上にのせたのち、電解液 60μ L をさらに滴下したのち、導電性中間層上に正極をのせた。なお、導電性中間層としては、厚さ 250μ m のカーボンフェルト(東邦テナックス社製、 T C C -3250)を直径 15μ m の円形状に打ち抜いたものを用いた。次に、上述のようにして得られた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。

[0102]

(実施例2)

正極Aに代えて正極Bを用いること以外は、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0103]

(実施例3)

導電性中間層としてカーボンフェルトに代えてSUSメッシュ(メッシュ数(inch):200)を用いること以外は、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0104]

(実施例4)

導電性中間層としてカーボンフェルトに代えてSUSメッシュ(メッシュ数 (inch):300)を用いること以外は、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0105]

(実施例5)

導電性中間層としてカーボンフェルトに代えてSUSメッシュ(メッシュ数(inch):400)を用いること以外は、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

[0106]

(実施例6)

導電性中間層としてカーボンフェルトに代えてMWCNT層を用いること以外は、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

なお、MWCNT層としては、以下のようにして作製したものを用いた。まず、炭素繊維としてのMWCNT:10質量%を、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に分散させてMWCNT層形成用の組成物を調製した。次に、調製した組成物を平板上に塗布、乾燥させたのち、剥離することにより、MWCNT層を作製した。

[0107]

(比較例1)

20

10

30

40

導電性中間層を省略して、セパレータ上に正極を直接載せること以外は、実施例 1 と同様にしてコインセルを得た。

[0108]

(比較例2)

電解液としてテトラグリムとLiTFSIと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とをモル比1:1:1で混合したもの を用いること以外は、比較例1と同様にしてコインセルを得た。

[0109]

(比較例3)

正極Aに代えて正極Cを用いた。また、導電性中間層を省略して、セパレータ上に正極Cを直接載せた。これ以外のことは、実施例1と同様にしてコインセルを得た。

10

[0110]

(比較例4)

電解質としてテトラグリムとLiTFSIと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とをモル比1:1:1で混合したもの を用いること以外は、比較例3と同様にしてコインセルを得た。

[0111]

< iii . 充放電特性およびサイクル特性の評価(導電性中間層:カーボンフェルト)> 上述のようにして作製した実施例1、2、比較例1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、コインセルの充放電特性およびサイクル特性を調べた。

20

30

放電: C C (Constant Current) モード

充電: C C / C V (Constant Current / Constant Voltage) モード、

カットオフ電圧: 1 . 5 V (放電)、3 . 3 V (充電)

充放電レート(電流密度): 充放電レート(電流密度)を以下の順序で変更するシーケンス制御を行った。

2 サイクル: 0 . 0 3 1 9 C (0 . 0 5 m A / c m²)

5 サイクル: 0 . 0 6 3 8 C (0 . 1 m A / c m²)

5 サイクル: 0 . 1 2 8 C (0 . 2 m A / c m²)

5 サイクル: 0 . 2 5 6 C (0 . 4 m A / c m²)

5 サイクル: 0 . 5 1 2 C (0 . 8 m A / c m²)

5 サイクル: 1 . 2 8 C (2 m A / c m²)

5 サイクル: 3 . 8 4 C (6 m A / c m²)

 $3 \forall 7 \forall 1 . 2 \& C (2 m A / c m^2)$

[0112]

なお、「1C」とは、電池の定格容量を1時間で定電流放電させる電流値のことである。したがって、例えば、「0.319C」とは、電池の定格容量を187.8分(3.13時間)で放電させる電流値であり、「1.28C」とは、電池の定格容量を46.8分(0.78時間)で放電させる電流値である。

[0113]

[実施例1の評価結果]

40

図8に、実施例1のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す。図8から以下のことがわかる。充放電レート0.0319C(0.05mA/cm²)においてほぼ理論容量を示す放電カーブが得られる。さらに放電の第1プラトーと同じ電位と容量を持つ充電末期のプラトーが確認される。このプラトーは、これまで様々な材料の評価や論文の報告でも見られなかった結果である。また充放電レートを0.256C(0.4mA/cm²)まで増加させても容量は約1400mAh/g-sを示している。これまでのリチウム硫黄電池においては0.1C以上になると急激に容量維持率が劇的に低下したが、実施例1のリチウム硫黄電池においては、このような低下は見られず、良好なレート特性を示す。さらに詳しく充放電カーブをみると、これまでのリチウム硫黄電池においては、充放電レートが0.1C以上の高レートになると第1プラトーの電位および放電容量が減少してしまう傾

向がみられたが、実施例1のリチウム硫黄電池では、0.1 C 以上の高レートでも、驚くべきことに放電の第1プラトーの電圧降下および容量低下もほとんど見られない。

[0114]

また、充放電レート3.84C(6mA/cm²)においても約1000mAh/g-sの放電容量が発現した。すなわち、LCO(LiCoO₂:コバルト酸リチウム)を正極に用いた現行リチウムイオン二次電池の容量維持率には及ばないながらも、これまで報告されてきたリチウム硫黄電池の中でもトップクラスのレート特性を示すものを得ることができる。

[0115]

図9に、実施例1のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す。図9から以下のことがわかる。充放電レートが3.84Cの極端な高レートなると、充放電の容量が多少低下する傾向が見られるものの、30サイクル後においても良好な放電容量が得られている。したがって、30サイクル後においても、優れたサイクル特性を得ることができる。また、0.0319C~3.48Cのレート範囲において、充電容量と放電容量がほぼ等しい。したがって、良好なクーロン効率を得ることができる。

[0116]

「実施例2の評価結果]

正極Aに代えて正極Bを用いた場合(すなわち正極の導電助剤としてVGCFに代えてMWCNTを用いた場合)、充放電の容量にわずかな低下が見られたこと以外は、正極Aを用いた場合(すなわち正極の導電助剤としてVGCFを用いた場合)とほぼ同様の結果が得られた。

[0117]

[比較例1の評価結果]

図10に、比較例1のコインセルの充放電特性を示す。図11に、比較例1のコインセルのサイクル特性を示す。図10、図11から、比較例1では、実施例1に比して放電容量が大きく低下することがわかる。また、比較例1では、充放電レートの増加に伴って、放電容量が大きく低下することがわかる。

[0118]

上記評価結果から、導電性中間層としてのカーボンフェルトを正極とセパレータとの間に設けることで、正極利用率を上昇させ、さらにレート特性を向上させることができる。 【 0 1 1 9 】

<iv. インピーダンススペクトルの評価(導電性中間層:カーボンフェルト)>

上述のようにして作製した実施例 1 、比較例 1 のリチウム硫黄電池について、 4 サイクルの充放電(充放電レート(電流密度): 0 . 0 3 1 9 C (5 0 μ A / c m 2))前後のインピーダンス測定を行った。その結果、取得されたインピーダンススペクトルを図 1 2 (実施例 1)、図 1 3 (比較例 1)に示す。なお、インピーダンス試験には、電気化学測定装置(バイオロジック社製、 V M P - 3)を用いた。

[0120]

図12、図13から以下のことがわかる。カーボンフェルトを用いなかった比較例1では、試験開始前は正極および負極の2つの界面の界面抵抗がみられ、放電を行うと崩れた大きな円弧が観察された。これは、硫黄あるいは硫化リチウムが電解液へ溶解し電子伝導パスを失い、さらに不導体のLi $_2$ Sが電子伝導パスである正極中の導電助剤表面などに体積膨張をともなって析出し、サイクルを重ねると抵抗値が上昇するためと考えられる。一方、カーボンフェルトを用いた実施例1では、試験開始前の界面抵抗も小さく、充放電サイクルを繰り返しても抵抗の上昇は見られなかった。これは、Li $_2$ Sが析出しても十分なスペースと導電性が確保されているので低抵抗の状態が維持されているためと考えられる。

[0121]

L i 2 S x 成分の確認(導電性中間層:カーボンフェルト) >上記インピーダンス試験後(4 サイクルの充放電後)における実施例1、比較例1のリ

20

10

30

40

チウム硫黄電池を解体して、Li $_2$ S $_x$ 成分を目視で確認した。その結果、カーボンフェルトを用いなかった比較例 1 では、負極付近まで赤褐色のLi $_2$ S $_x$ 成分が確認でき、負極付近までLi $_2$ S $_x$ が泳動してきているのが確認された。一方、カーボンフェルトを用いた実施例 1 では、負極側に赤褐色のLi $_2$ S $_x$ 成分は目視では確認できず、Liメタルは光沢のある表面であった。したがって、正極から溶解、泳動するLi $_2$ S $_x$ をカーボンフェルトにより捕捉できることを確認できた。

[0122]

< vi . サイクル特性の評価(導電性中間層:SUSメッシュ、MWCNT層) > 上述のようにして作製した実施例 3 ~ 6 のコインセルに対して、以下の条件にて充放電

上述のようにして作製した実施例3~6のコインセルに対して、以下の条件にて允放電試験を行い、サイクル特性を調べた。

放電: C C (Constant Current) モード

充電: C C / C V (Constant Current / Constant Voltage) モード、

カットオフ電圧: 1 . 5 V (放電)、3 . 3 V (充電)

充放電レート: 充放電レートを以下の順序で変更するシーケンス制御を行った。

2 サイクル: 0 . 0 3 C

5 サイクル: 0 . 0 6 C

5 サイクル: 0 . 1 2 C

5 サイクル: 0 . 2 4 C

5 サイクル: 0 . 4 8 C

5 サイクル: 1 . 2 C

5 サイクル: 3 . 8 C

5 サイクル: 1 . 2 C

5 サイクル: 0 . 2 4 C

[0123]

図14に、実施例3~6のリチウム硫黄二次電池のサイクル特性を示す。図14から以下のことがわかる。導電性中間層としてMWCNT層を用いた実施例6では、導電性中間層として金属メッシュを用いた実施例3~5に比べてサイクル特性を向上できる。

図9と図14とを比較すると、導電性中間層としてMWCNT層を用いた実施例6と、 導電性中間層としてカーボンフェルトを用いた実施例1とはほぼ同様の傾向を示すことが わかる。

[0124]

< vi i . レート特性の評価(導電性中間層:カーボンフェルト、SUSメッシュ、MWC NT層) >

上述のようにして作製した実施例1~6、比較例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、レート特性を調べた。

放電: C C (Constant Current) モード

充電: C C / C V (Constant Current / Constant Voltage) モード、

カットオフ電圧: 1 . 5 V (放電)、3 . 3 V (充電)

充放電レート: 充放電レートを0.05C~3.84Cの範囲で変更

[0125]

図 1 5 に、実施例 1、2、6、比較例 1 ~ 4のコインセルのレート特性を示す。図 1 6に、実施例 3 ~ 5、比較例 1 ~ 4のコインセルのレート特性を示す。図 1 5、図 1 6 から以下のことがわかる。導電性中間層を用いた実施例 1 ~ 6 では、導電性中間層を用いていない比較例 1 ~ 4 に比べて、レート特性が向上する。特に、導電性中間層としてカーボンフェルトおよび MWCNT 層を用いた実施例 1、2、6 では、優れたレート特性が得られる。

[0126]

正極の導電助剤として非多孔質カーボンを用いた場合には、正極の導電助剤として多孔質カーボンを用いた場合に比べて、高い放電容量を得ることができる。これは、正極の導電助剤として非多孔質カーボンを用いると、電解液に溶解した $L_{2}S_{x}$ が多孔質カーボン

10

20

30

40

内に保持されずに、カーボンフェルト中に泳動することで、正極反応が進行するためと考えられる。

また、 Li_2S_x は放電反応が進行するにしたがい体積膨張を起こすが、カーボンフェルト中は体積膨張をするスペースと電子伝導性パスが確保されている。したがって、カーボンフェルト内では、正極反応が多孔質カーボン(導電助剤)内よりも有利に進行していると考えられる。

[0 1 2 7]

以上、本技術の実施形態およびその変形例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施形態およびその変形例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。

[0128]

例えば、上述の実施形態およびその変形例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。

[0129]

また、上述の実施形態およびその変形例の構成、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。

[0130]

また、上述の実施形態およびその変形例では、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。

[0131]

また、上述の実施形態およびその変形例では、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。

[0132]

また、上述の実施形態およびその変形例では、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。

[0133]

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、

リチウムを含む負極と、

電解質と、

上記正極と上記負極との間に設けられた導電性中間層と

を備え、

上記導電性中間層は、導電性繊維含有層、導電性ナノチューブ含有層または導電性メッシュを含んでいる電池。

(2)

上記導電性繊維含有層は、導電性不織布または導電性織布を含んでいる(1)に記載の 電池。

(3)

上記導電性繊維は、炭素、金属および導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいる(1)または(2)に記載の電池。

(4)

上記導電性ナノチューブは、カーボンナノチューブである(1)に記載の電池。

(5)

上記導電性メッシュは、金属を含んでいる(1)に記載の電池。

10

20

30

40

(6)

上記正極は、非多孔質の導電助剤を含んでいる(1)から(5)のいずれかに記載の電池。

(7)

上記導電助剤は、炭素繊維およびカーボンナノチューブからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいる(6)に記載の電池。

(8)

上記電解質は、カソライト系電解液を含んでいる(1)から(7)のいずれかに記載の 電池。

(9)

上記導電性中間層は、硫化リチウムの体積膨張を受容する空間を有する(1)から(8)のいずれかに記載の電池。

(10)

上記導電性中間層は、上記電解質を保持し、リチウムイオンを透過するとともに、上記電解質に溶解した硫黄または硫化リチウムに対して電子授受を行う(1)から(9)のいずれかに記載の電池。

(11)

(1)から(9)のいずれかに記載の電池を備える電池パック。

(12)

(1)から(9)のいずれかに記載の電池を備え、

上記電池から電力の供給を受ける電子機器。

(13)

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、(1)から(9)のいずれかに記載の電池である電動車両。

(14)

(1)から(9)のいずれかに記載の電池を備え、

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。

(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(14)に記載の蓄電装置。

(16)

(1)から(9)のいずれかに記載の電池を備え、

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】

[0134]

40

10

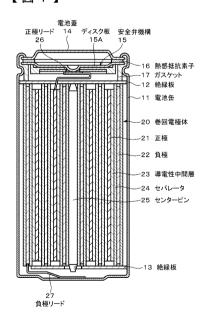
20

30

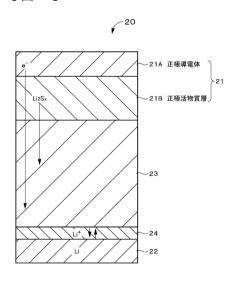
- 1 1 電池缶
- 12,13 絶縁板
- 1 4 電池蓋
- 15 安全弁機構
- 15A ディスク板
- 16 熱感抵抗素子
- 17 ガスケット
- 20 巻回電極体
- 2 1 正極
- 2 1 A 正極集電体

- 2 1 B 正極活物質層
- 2 2 負極
- 2 3 導電性中間層
- 24 セパレータ
- 25 センターピン
- 26 正極リード
- 27 負極リード

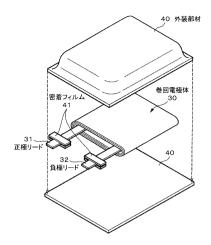
【図1】



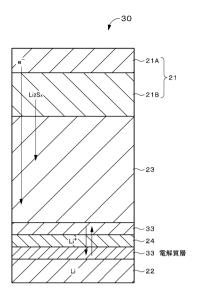
【図2】



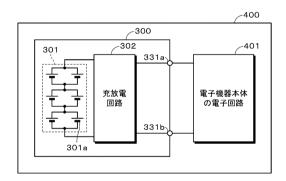
【図3】



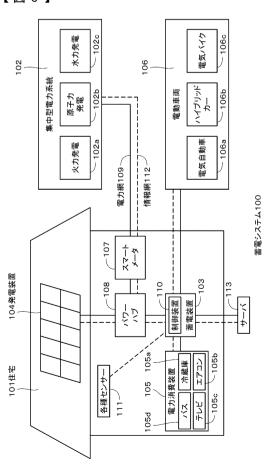
【図4】



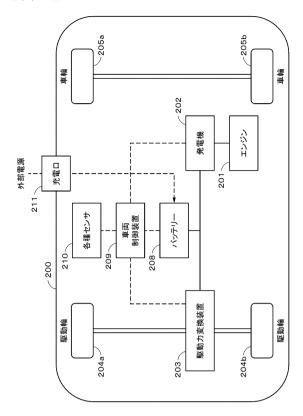
【図5】



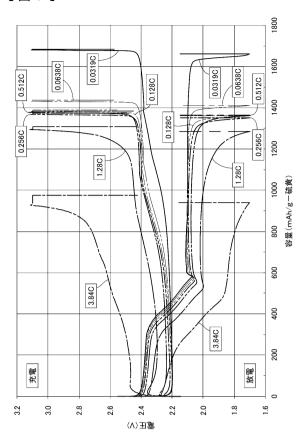
【図6】



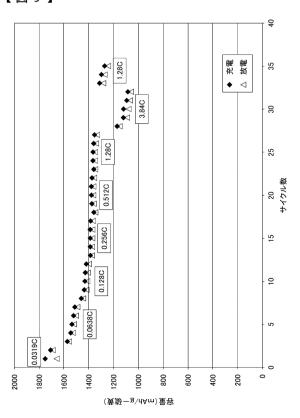
【図7】



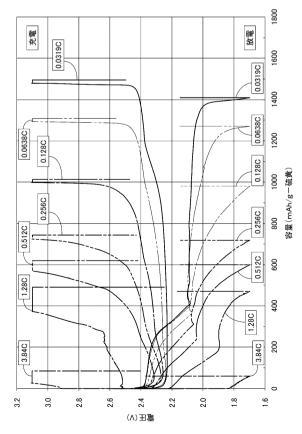
【図8】



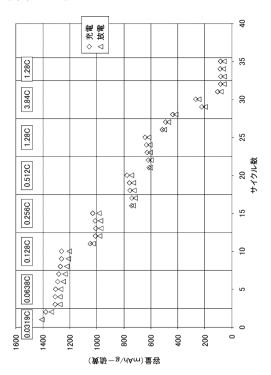
【図9】



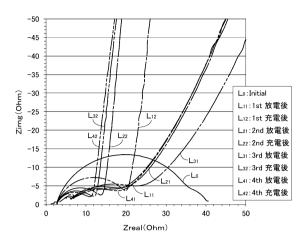
【図10】



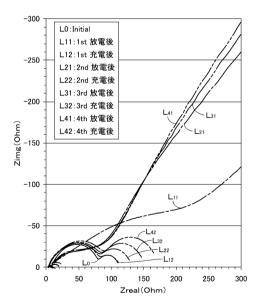
【図11】



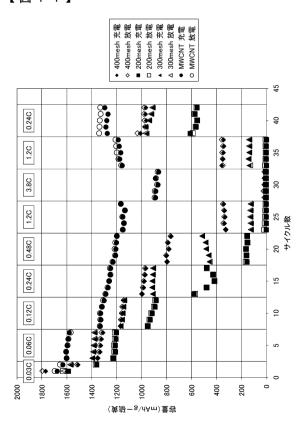
【図12】



【図13】



【図14】

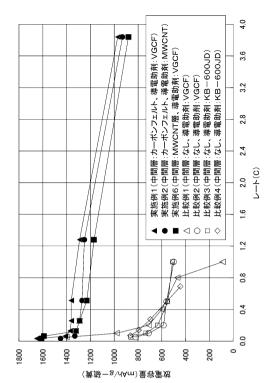


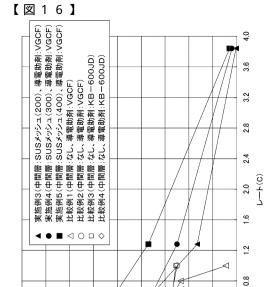
0.4

0:0

200

【図15】





1400

1200 1000 800 600 400

(黄新一g\dAm)量容雷斌

フロントページの続き

(51) Int.CI.			FΙ					
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z			
H 0 1 M	10/058	(2010.01)	H 0 1 M	10/058				
B 6 0 L	11/18	(2006.01)	B 6 0 L	11/18	Α			
H 0 2 I	7/35	(2006 01)	H 0 2 I	7/35	Α			

(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 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第2014/028218(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H 0	1	М	1	0	/	0	5	2	
B 6	0	L	1	1	/	1	8		
H 0	1	М		4	/	1	3	6	
H 0	1	М		4	/	3	8		
H 0	1	М		4	/	5	8		
H 0	1	М		4	/	6	2		
H 0	1	М	1	0	/	0	5	6	9
H 0	1	М	1	0	/	0	5	8	
H 0	2	J		7	/	3	5		