

(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2021-44077

(P2021-44077A)

(43) 公開日 令和3年3月18日(2021.3.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 1
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 9
HO 1 M 50/409 (2021.01)	HO 1 M 2/16 P	
	HO 1 M 2/16 Z	
	HO 1 M 2/16 L	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2019-162979 (P2019-162979)
 (22) 出願日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(71) 出願人 899000068
 学校法人早稲田大学
 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 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 1 〇 4 番地 学
 校法人早稲田大学内
 (72) 発明者 三栗谷 仁
 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地 学
 校法人早稲田大学内
 Fターム(参考) 5H021 BB15 CC02 CC04 EE02 EE04
 EE06 EE07 EE28 EE30 HH01
 HH02

最終頁に続く

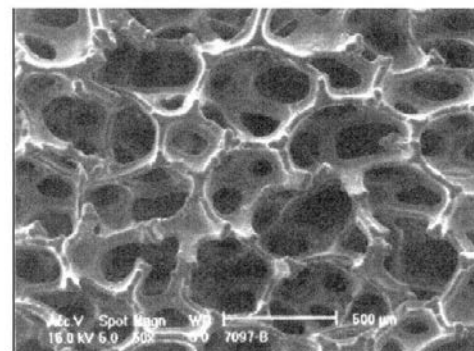
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池

(57) 【要約】

【課題】 クーロン効率のよいリチウム硫黄二次電池 1 0 を提供する

【解決手段】 リチウム硫黄二次電池 1 0 は、正極 2 0 と、負極 4 0 と、セパレータ 3 0 と、を具備し、セパレータ 3 0 が、リチウム塩が溶解している電解液 3 5 を含んでいる固体電解質である紫外線硬化型の樹脂 3 2 を含む。

【選択図】 図 3



600 μm

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配設されているセパレータと、を具備し、

前記セパレータが、電解液を含んでいる固体電解質である紫外線硬化型の樹脂を有することを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項 2】

前記セパレータは、多孔体と、前記多孔体の内部空間に配設されている前記樹脂と、を含み、

前記多孔体は、空孔率が 50 % 以上 98 % 以下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。 10

【請求項 3】

前記セパレータは、前記樹脂によって構成されているシート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 4】

前記シートの少なくともいずれかの主面に、前記電解液または前記樹脂が内部空間に配設されている多孔体が配設されていることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 5】

前記電解液が、グライム系溶媒和イオン液体であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。 20

【請求項 6】

前記樹脂の中の前記電解液の重量比が、75 wt % 以上 95 wt % 以下であ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、および、環境問題に対応した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。二次電池としては、リチウムイオン二次電池が普及している。 30

【0003】

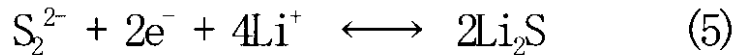
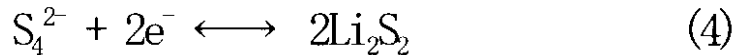
リチウムイオン二次電池よりも、さらに高容量の二次電池として、正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池が注目されている。硫黄は理論容量が 1670 mAh / g 程度であり、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である LiCoO_2 (約 140 mAh / g) よりも、理論容量が 10 倍程度高い。また、硫黄は低コストかつ資源が豊富である。

【0004】

以下の(反応式 1 ~ 5)に示すように、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 (S_8) から S_8^{2-} (1), S_6^{2-} (2), S_4^{2-} (3), S_2^{2-} (3) へと順次、還元され多硫化物アニオンとなり、最終的に Li_2S が生成する(5)。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、電解液を經由して正極へと到達し、 Li_2S 生成のための Li 源となる。 40

【0005】

(反応式 1 ~ 5)



10

【 0 0 0 6 】

ここで、硫黄の還元生成物である、 S_8^{2-} 、 S_6^{2-} 、 S_4^{2-} 、 S_2^{2-} 等の多硫化物とリチウムとからな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。

【 0 0 0 7 】

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、電解液中で、物質移動による短絡が起こる。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クーロン効率（放電容量/充電容量）が低下してしまう。

【 0 0 0 8 】

特開 2 0 1 2 - 1 0 9 2 2 3 号公報には、グライムとリチウム塩との錯体からなるグライム系イオン液体を電解液として用いたリチウム硫黄二次電池が開示されている。グライム系イオン液体は、多硫化リチウムの溶解度が低いため、クーロン効率の低下等が防止されている。しかし、更にクーロン効率を改善した電池が求められていた。

20

【 0 0 0 9 】

特開 2 0 0 5 - 7 9 0 9 6 号公報には、非水電解質を含むモノマーをコーティングしてから重合することによって、正極の表面が高分子フィルムに被覆されたりチウム硫黄二次電池が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

30

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 2 - 1 0 9 2 2 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 7 9 0 9 6 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態は、エネルギー密度が高く、クーロン効率のよ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 】

【 0 0 1 2 】

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と前記負極との間に配設されているセパレータと、を具備し、前記セパレータが、電解液を含んでいる固体電解質である紫外線硬化型の樹脂を有する。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明の実施形態によれば、エネルギー密度が高く、クーロン効率のよ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 】

【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成図である。

【 図 2 】 第 1 実施形態のリチウム硫黄二次電池のセパレータ機能を有する多孔体の写真で

50

ある。

【図3】第1実施形態のリチウム硫黄二次電池のセパレータ機能を有する多孔体の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1に示すように、実施形態のリチウム硫黄二次電池10（以下、「電池」ともいう。）は、硫黄系正極活物質を含む正極20と、セパレータ30と、リチウムイオンを吸蔵脱離する負極活物質を含む負極40と、を主要構成要素として具備する。

【0016】

電池10は、正極20と負極40とを、セパレータ30を介して離間して配置されることによって単位セルが構成されている。すなわち、コインセルケース51 / ガスケット52 / 負極40 / セパレータ30 / 正極20 / スペース53 / スプリングワッシャー54 / 上蓋55が、順に配置されている。

【0017】

<セパレータ>

図2および図3に示すように、セパレータ30は、多孔体31と、多孔体31の内部空間を充填している樹脂32と、を含む。セパレータ機能を有する多孔体31に用いたセルメット（登録商標）は、気孔率98%、比表面積 $8500\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、孔径0.45mm、厚さ1.4mmの発泡アルミニウムである（図3参照）。強度を改善するとともに、所定の大きさのコインセルケース51に収納するために、セルメットは、切断され、厚さ0.3mm程度に圧縮されて、多孔体31として用いられた。圧縮処理されている多孔体31は、気孔率85%であった。

【0018】

多孔体31は、気孔率が50%以上で、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98%超の多孔体31は機械的強度が弱く取り扱いが容易ではない。

【0019】

なお、多孔体31には、発泡金属、金属不織布、金属繊維集合体、または金属粒子集合体等を用いる。例えば、発泡樹脂の表面に金属層をコーティングした後、発泡樹脂を分解することで多孔体31は作製される。発泡樹脂としては、気孔率が高く、セル径の均一性が高く、熱分解性に優れている発泡ウレタンが好ましい。多孔体31がニッケルの場合には、発泡樹脂の表面にカーボン粉末等を塗布して導電化処理したり、ダイレクトめっき法を用いたりして、ニッケルめっき膜がコーティングされる。水溶液を用いた電気めっき法により成膜困難な金属層、例えばアルミニウム層は、熔融塩浴を用いた電気めっき法により行われる。

【0020】

多孔体31は、ガラス繊維製セパレータ、樹脂からなる不織布等の樹多孔シートを用いてもよい。多孔シートを構成する樹脂としては、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多孔セパレータおよびガラス繊維セパレータは、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。

【0021】

多孔体31の厚みは限定されないが、車両のモータ駆動用二次電池の用途においては、単層または多層で全体の厚み $4\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、多孔体31の微細孔径は、最大で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下（通常、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ nm}$ 程度）、空孔率は50%～98%であることが好ましい。

【0022】

電解液35は、リチウム塩と溶媒のグライムとが錯体を構成しているグライム系溶媒和イオン液体である。リチウム塩は、Li-TFSI（リチウム（トリフルオロメタンスル

10

20

30

40

50

フォニル)イミドである。溶媒は、リチウム塩 1 モルに対して、G 1 (モノグライム) 0.5 モルと、G 3 (トリグライム) モルと、フッ素系溶媒であるハイドロフルオロエーテル (HFE)、 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、4 モルである。HEF は希釈剤である。

【0023】

樹脂 3 2 は、リチウム塩が溶解している電解液 3 5 を含有する固体電解質である紫外線硬化型樹脂である。樹脂 3 2 は、エトキシシロ化トリメチロールプロパントリアクリレート (ETPTA) である。

【0024】

樹脂 3 2 の、電解液 3 5 / ETPTA / 重合開始剤の重量比は、85 / 15 / 0.15 である。重合開始剤は、紫外線によってラジカルを形成する、例えば、2 - ヒドロキシ 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン (HMPP) である。

【0025】

樹脂 3 2 の中の電解液 3 5 の重量比は、電気抵抗低減のために、75 wt % 以上 95 wt % 以下が好ましい。

【0026】

未硬化のため、液体である樹脂 3 2 は、多孔体 3 1 の主面に滴下されると界面張力によって内部の空間(void)に充填される。

【0027】

紫外線ランプを用いて、樹脂 3 2 が内部に充填されている多孔体 3 1 に、365 nm、280 mW / cm^2 の紫外線を 20 秒間照射することによって、ETPTA が重合して、固体電解質である樹脂 3 2 となる。

【0028】

すなわち、電池 1 0 は、第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の多孔体の内部空間に電解液を含有している未硬化の紫外線硬化型の樹脂を充填する工程と、前記樹脂を硬化処理し固体化する工程と、を具備する製造方法によって製造される。

【0029】

樹脂 3 2 は硬化処理されているために安定であり、電解液 3 5 によって膨潤したりすることがない。また、紫外線硬化は、熱硬化に比べて、低温かつ短時間の処理である。このため、電解液 3 5 が蒸発したり変性したりすることがない。

【0030】

なお、樹脂 3 2 が紫外線硬化型樹脂であることを、立証することは、適切な測定および解析の手段が存在しないためにおよそ実際的ではなかった。また、紫外線硬化型以外の樹脂との相違に係る構造または特性を特定する文言を見いだすことができなかった。

【0031】

なお、電解液 3 5 としては、リチウム塩とグライムとが錯体を構成している各種のグライム系溶媒和イオン液体を用いることができる。また、複数の種類のグライムを混合して用いてもよい。一般的なリチウム電池の電解液に用いられている溶媒を電解液 3 5 に用いてもよい。ただし、多硫化リチウムの溶解度の低いグライム系溶媒和イオン液体を電解液 3 5 に用いることが、クーロン効率改善のために好ましい。

【0032】

また、樹脂としては、アクリル系、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビニル系、非ビニル系、および、ETPT 等の紫外線により硬化する樹脂を用いる。重合開始剤はベンゾインエーテル (benzoin ether)、ジアルキルアセトフェノン (dialkyl acetophenone)、ヒドロキシアルキルケトン (hydroxyalkylketone)、フェニルグリオキシレート (phenyl glyoxylate)、ベンジルジメチルケタル (benzyl dimethyl ketal)、アシルホスフィン (acyl phosphine) およびアルファ - アミノケトン (α - aminoketone) からなる群から選択される 1 以上を使用する。

【0033】

< 正極 >

10

20

30

40

50

正極 20 は単体硫黄 (S_8) を硫黄系電極活物質とし、単体硫黄 (S) 50 重量%と、導電剤であるケッチェンブラック (KB) 50 重量%とが 50 重量%の割合で混合された S/KB (硫黄/ケッチェンブラック) 複合体を含む。 S/KB 複合体に結着剤としてポリフッ化ビニリデン ($PVdF$) が 10 重量%添加されたスラリーが、 $20\mu m$ 厚のニッケル箔 (集電体) に塗布されプレスされることにより、 S/KB を含む正極 20 は作製されている。正極 20 の厚さは $15\mu m$ から $20\mu m$ で、重量比は、 $S/KB/PVdF = 4.5/4.5/1.0$ である。

【0034】

なお、正極 20 は、単体硫黄、金属硫化物、金属多硫化物、及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。

10

【0035】

正極 20 は、上記硫黄系活物質に加えて、結着剤および導電剤を含んでもよい。そして、これら電極材料のスラリー (ペースト) を、導電性の担体 (集電体) に塗布して乾燥することにより、電極材料を担体に担持させて正極が製造される。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、または多孔体などに加工したものが挙げられる。

20

【0036】

集電体として、発泡アルミニウムであるセルメット (登録商標) を用いてもよい。正極活物質 11B は、単体硫黄 (S) と結着剤と導電剤とを含む。集電体の厚さは、 $5\mu m \sim 30\mu m$ であるが、この範囲に限定されない。

【0037】

S/KB 複合体中の正極電極活物質の含有量は、好ましくは $50 \sim 98$ 質量%であり、より好ましくは $80 \sim 98$ 質量%である。活物質の含有量が前記範囲であれば、エネルギー密度を高くすることができるため好適である。電極材料の厚さ (塗布層の片面の厚さ) は、好ましくは、 $10\mu m \sim 500\mu m$ であり、より好ましくは $20\mu m \sim 300\mu m$ であり、さらに好ましくは $10\mu m \sim 50\mu m$ である。

30

【0038】

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 ($PTFE$)、スチレンブタジエンゴム (SB), 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 (PVA)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリアクリル酸リチウム ($PAA Li$)、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。

【0039】

< 負極 >

40

負極 40 は厚さ $200\mu m$ の金属リチウム板である。

【0040】

なお、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 又は 2 以上の負極活物質を含んでいけばよい。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と

50

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、容量および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、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。

【0041】

< 評価 >

上記方法で作製した実施形態の電池10のサイクル特性を評価した。なお、比較のため、電池10と類似の構成の比較例の電池110も作製し、同様に評価、解析を行った。電池110は、多孔体31の内部空間に液体の電解液35が充填されているセパレータを有する。

【0042】

充放電評価は、カットオフ電位を、 $1.5\text{ V} - 3.0\text{ V}$ (vs. Li/Li^+)、充放電速度を 3.0 C 、電流密度 $25\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。サイクリックボルタンメトリー測定(CV)は、カットオフ電位を、 $1.5\text{ V} - 3.0\text{ V}$ (vs. Li/Li^+)、走査速度を 0.1 mV/s とした。

【0043】

電池10の2サイクル目の容量は、 700 mAh/g -Sであった。電池110の2サイクル目の容量は、同様の 700 mAh/g -Sであった。

【0044】

電池10は、10サイクル後のクーロン効率が100%であったのに対して、電池110の10サイクル後のクーロン効率は、80%以下であった。

【0045】

電池10は、セパレータ30の固体電解質である樹脂32によって、負極40への硫黄の流出が防止されているためにクーロン効率がよい。

【0046】

< 第1実施形態の変形例 >

第1実施形態の変形例のリチウム硫黄二次電池10Aは、リチウム硫黄二次電池10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。

【0047】

電池10Aのセパレータ30は、第1の主面と第1の主面の裏面である第2の主面とを有するシート状の樹脂32である。電解液35を含む固体電解質であり、紫外線によって硬化処理された樹脂32の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0048】

なお、シート状の樹脂32の少なくともいずれかの主面に、多孔シートが配設されており、多孔シートの内部空間に、電解液35、または、電解液35を含む固体電解質である紫外線硬化型の樹脂32が充填されていてもよい。

【0049】

なお、以上の説明では、簡単な構造の電池10について説明した。しかし、電池10のような単位セルを複数個、積層した構造の組電池、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35は、ゲル電解質または固体電解質であってもよい。

【0050】

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】

【0051】

10、10A・・・リチウム硫黄二次電池

11B 正極活物質

20・・・正極

30・・・セパレータ

31・・・多孔体

10

20

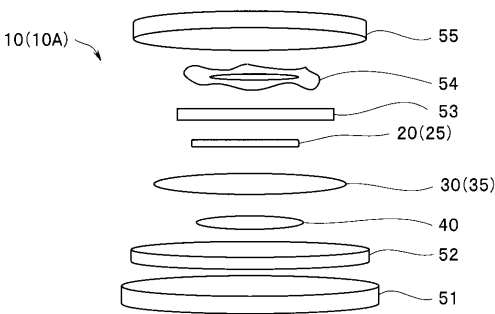
30

40

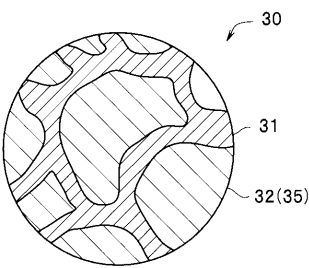
50

- 3 2 . . . 樹脂
- 3 5 . . . 電解液
- 4 0 . . . 負極

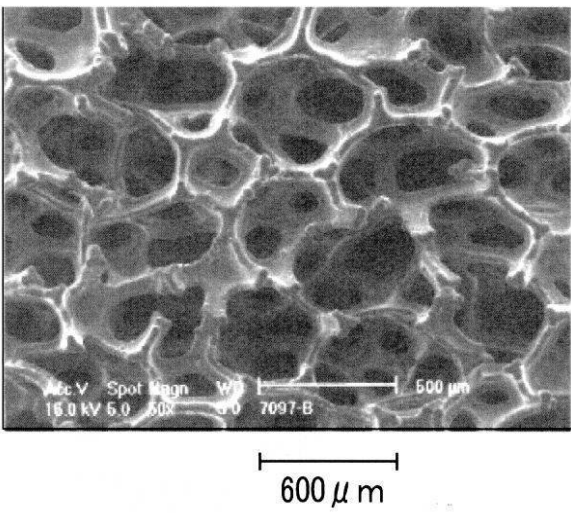
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK15 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AL13 AM02 AM04 AM07 AM09 AM16 BJ03 DJ04 DJ13 DJ15
EJ01 EJ06 EJ12 HJ01 HJ09