

(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2020-13732  
(P2020-13732A)

(43) 公開日 令和2年1月23日(2020.1.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H O 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 2 9
HO 1 M 4/74 (2006.01)	HO 1 M 4/74 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願2018-136111 (P2018-136111)	(71) 出願人	000005267
(22) 出願日	平成30年7月19日 (2018. 7. 19)		ブラザー工業株式会社
			愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号
		(74) 代理人	100114557
			弁理士 河野 英仁
		(74) 代理人	100078868
			弁理士 河野 登夫
		(72) 発明者	大田 卓
			愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号
			ブラザー工業株式会社内
		(72) 発明者	飯島 電太
			愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号
			ブラザー工業株式会社内
最終頁に続く			

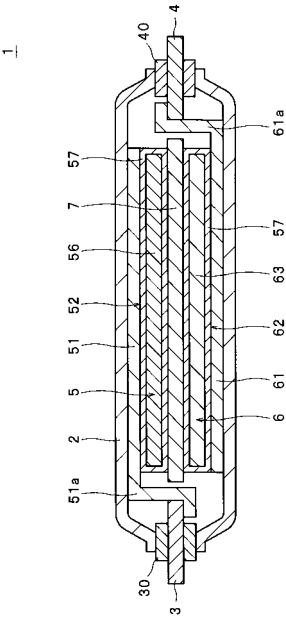
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】正極が集電体から離間するのが抑制され、離間に起因した電池性能の低下が抑制された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 1 は硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、炭素材料、及び結着材を有する電極である正極 5 2 と、リチウムを含む活物質を有する電極である負極 6 2 と、一方の面が正極 5 2 と対向し、他方の面が負極 6 2 と対向する隔膜 7 と、正極 5 2 の隔膜 7 と対向する面と反対の面に対向する第 1 集電体 5 1 と、負極 6 2 の隔膜 7 と対向する面と反対の面に対向する第 2 集電体 6 1 とを有する。正極 5 2 は、第 1 集電体 5 1 に結着しておらず、第 1 集電体 5 1 は正極 5 2 に付勢されている。

【選択図】 図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、炭素材料、及び結着材を有する電極である正極と、  
リチウムを含む活物質を有する電極である負極と、  
一方の面が前記正極と対向し、他方の面が前記負極と対向する隔膜と、  
前記正極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 1 集電体と、  
前記負極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 2 集電体と  
を有するリチウム硫黄電池であって、  
前記正極は、前記第 1 集電体に結着しておらず、  
前記第 1 集電体は前記正極に付勢されているリチウム硫黄電池。

10

## 【請求項 2】

前記第 1 集電体は、押圧部材により前記正極に付勢されている請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 3】

前記正極は、  
前記炭素材料を 5 重量 % 以上 90 重量 % 以下含み、  
前記活物質を 10 重量 % 以上 90 重量 % 以下含む請求項 1 又は 2 に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 4】

前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚みは、 $100\text{ }\mu\text{m}$  以上  $2000\text{ }\mu\text{m}$  以下である請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

20

## 【請求項 5】

前記正極の内部の空隙量は、硫黄重量当たり  $0.4\text{ mL/g}$  以上である請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 6】

前記第 1 集電体又は前記第 2 集電体の平面と交差する方向において、前記正極及び前記負極の少なくとも何れか一方は複数重ねてある請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 7】

前記第 1 集電体又は前記第 2 集電体が延びる方向において、前記正極又は前記負極の少なくとも何れか一方は複数重ねてある請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

30

## 【請求項 8】

前記第 1 集電体及び前記第 2 集電体の少なくとも何れか一方の表面はカーボンでコートされている請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 9】

前記第 1 集電体及び前記第 2 集電体の少なくとも何れか一方は複数の貫通孔を有する、又は網目構造を有する請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 10】

前記正極及び前記負極の平面面積は、前記第 1 集電体及び前記第 2 集電体の平面面積より大きい請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

40

## 【請求項 11】

前記正極、前記負極、前記隔膜、前記第 1 集電体、及び前記第 2 集電体を封入する外装体を備え、  
該外装体の内部は常圧よりも減圧されている請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

## 【請求項 12】

前記正極、前記負極、前記隔膜、前記第 1 集電体、及び前記第 2 集電体を封入する外装体と、  
該外装体を挟む一对の挟持板と、

50

一方の挟持板を他方の挟持板に締結する締結部材と

を備える請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 13】

前記一方の挟持板と前記外装体との間に押圧部材を備える請求項 12 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 14】

前記締結部材はネジであり、

該締結部材の頭部側の端部にはバネが嵌められ、前記頭部は該バネを介し前記挟持板の外面に接する請求項 12 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 15】

前記炭素材料は、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、多孔質炭素、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、及びカーボンファイバーから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 16】

前記結着材は、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はポリテトラフルオロエチレンであるフッ素系樹脂、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、及びポリエチレンオキシドから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項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、硫黄又は硫黄化合物を含む正極活物質、及びリチウムを含む負極活物質を有するリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、デジタル家電製品、電気自動車、ハイブリッド自動車、及び太陽光発電設備等の設備に広く用いられている。この二次電池としてリチウム二次電池が挙げられ、リチウム二次電池の中で、近年リチウム硫黄電池（例えば特許文献 1 等）が注目されている。リチウム硫黄電池は、硫黄を含む活物質及び集電体を有する正極の電極材と、リチウムを含む活物質及び集電体を有する負極の電極材とを、正極及び負極が隔膜を介して対向する状態で複数並設し、外装体に収容することにより構成される。このリチウム硫黄電池は、さらにケースに収容されることもある。隔膜をリチウムイオンが通過する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 114920 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウム硫黄電池においては、正極活物質が硫黄を含むので、放電時の硫化リチウムの生成により活物質体積が例えば 1.8 倍に膨張する。そのため、正極の膨張により正極が集電体から剥離し離間することで、電池性能の低下が生じるという問題があった。

【0005】

本発明は、斯かる事情に鑑みてなされたものであり、正極が集電体から離間するのが抑制され、離間に起因した電池性能の低下が抑制されたり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】

【0006】

本発明に係るリチウム硫黄電池は、硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、炭素材料、及び

10

20

30

40

50

結着材を有する電極である正極と、リチウムを含む活物質を有する電極である負極と、一方の面が前記正極と対向し、他方の面が前記負極と対向する隔膜と、前記正極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 1 集電体と、前記負極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 2 集電体とを有するリチウム硫黄電池であって、前記正極は、前記第 1 集電体に結着しておらず、前記第 1 集電体は前記正極に付勢されている。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、第 1 集電体が正極に付勢されているので、硫化リチウムの生成により活物質が膨張したときに、正極が第 1 集電体から離間するのが抑制される。従って、離間に起因した電池性能の低下が抑制される。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明の実施の形態 1 に係るリチウム硫黄電池を示す模式的平面図である。

【図 2】図 1 の II - II 線模式的断面図である。

【図 3】電極の構成を示す模式図である。

【図 4】電極の構成を示す模式図である。

【図 5】電極の構成を示す模式図である。

【図 6】電極の構成を示す模式図である。

【図 7】電極体の変形例を示す模式的断面図である。

【図 8】電極体の変形例を示す模式的断面図である。

20

【図 9】電極体の変形例を示す模式的断面図である。

【図 10】電極体の変形例を示す模式的断面図である。

【図 11】実施の形態 2 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 12】実施の形態 3 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 13】実施の形態 4 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 14】実施の形態 5 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 15】実施の形態 6 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 16】実施の形態 7 に係る電池を示す模式的断面図である。

【図 17】電極の重量当たりの硫黄割合と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。

30

【図 18】電極の重量当たりの炭素材料割合と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。

【図 19】電極に含まれる硫黄重量当たりの空隙量と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明をその実施の形態を示す図面に基づいて詳述する。

実施の形態 1 .

図 1 及び図 2 に示すように、実施の形態 1 に係るリチウム硫黄電池 1（以下、電池 1 という）は、外装体 2 と、正の電極材 5 と、負の電極材 6 とを備える。外装体 2 の周縁部の一部から正極端子 3 及び負極端子 4 が突出している。この電池 1 単体、又は該電池 1 と他の電池 1 とを組み合わせるケース（不図示）に収容してもよい。

40

【0010】

正極の電極材 5 は、集電体 5 1、及び電極体 5 2 を有する。集電体 5 1 は平板状をなし、一平面には角型平板状の電極体 5 2 が配置されている。電極体 5 2 は、電極 5 6 に電解液 5 7 を含浸してなる。図 2 においては、電極 5 6 に電解液 5 7 が含浸されていることを模式的に示している。

電極体 5 2 は集電体 5 1 に結着していない。集電体 5 1 は電極体 5 2 に付勢されている。外装体 2 内の内部を減圧することにより、外装体 2 の外部と内部との圧力差に基づいて、集電体 5 1 は電極体 5 2 に付勢されている。図 2 においては、電解液 5 7 を模式的に示

50

しているため電極 5 6 が直接的に集電体 5 1 に接していないが、集電体 5 1 は電極体 5 2 に付勢されているため、実際には電極 5 6 は集電体 5 1 に接している。

【 0 0 1 1 】

電極 5 6 は、硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、炭素材料、及びバインダ（結着材）を有する。

硫黄としては、結晶性硫黄、不溶性硫黄、炭素材料と複合化しているもの等が挙げられる。活物質はリチウムを含んでもよい。

炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、多孔質炭素、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンファイバー（CNF）等が挙げられる。この場合、電極 5 6 の内部の導電性が良好である。導電性のカーボンブラックの具体例として、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。

電極 5 6 は、炭素材料を 5 重量 % 以上 9 0 重量 % 以下含むのが好ましい。この場合、放電特性が良好である。炭素材料割合の下限値は、9 重量 %、1 5 重量 %、2 0 重量 %、2 5 重量 % の順に好ましい。

電極 5 6 は、活物質を 1 0 重量 % 以上 9 0 重量 % 以下含むのが好ましい。この場合、放電特性が良好である。活物質の上限値は 8 5 重量 %、8 0 重量 %、7 5 重量 %、7 0 重量 % の順に好ましい。

【 0 0 1 2 】

バインダとしては、SBR（スチレンブタジエンゴム）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、フッ素系樹脂（PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDF-HEP（フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン））、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。この場合、電極 5 6 の強度が良好である。

電極 5 6 上に電解液 5 7 の保液層として多孔質ポリオレフィンフィルム又はガラスセパレータを設けてもよい。

【 0 0 1 3 】

図 3 ~ 図 6 は電極 5 6 の構成を示す模式図である。

図 3 においては、粉末状の炭素材料 2 2 が活物質 2 1 を包囲し、バインダ 2 3 によって活物質 2 1 に結着されている。

図 4 においては、繊維状の炭素材料 2 4 が活物質 2 1 を包囲し、バインダ 2 3 によって活物質 2 1 に結着されている。

図 5 においては、楕円状の孔 2 5 a を有する炭素材料 2 5 の孔 2 5 a 内に活物質 2 1 が入っている。孔 2 5 a の形状は楕円状に限定されず、角形状でもよい。また、各孔 2 5 a は連結していてもよい。

図 6 は、図 3 ~ 図 5 の炭素材料を混合したものである。

電極 5 6 の図 3 ~ 図 6 に示す空隙に、電解液 5 7 が浸入して、電極体 5 2 が構成される。

電極 5 6 の空隙量は、硫黄重量当たり 0 . 4 mL / g 以上であるのが好ましい。この場合、活物質が反応するために十分な電解液を正極の内部へ含浸させることができ、放電特性が良好である。空隙量の下限値は、0 . 5 mL / g、0 . 7 mL / g、1 . 0 mL / g の順に好ましい。

【 0 0 1 4 】

集電体 5 1 としては、アルミニウム箔、導電性カーボンでコートされたアルミ箔、ステンレス箔等やそれらに孔が開いた開孔箔、アルミメッシュ、ステンレスメッシュが挙げられる。集電体 5 1 の周縁の一部からタブ 5 1 a が突出している。

【 0 0 1 5 】

電解液 5 7 として、リチウムイオンを伝導させるリチウム塩を溶解させた有機溶媒を使用する。正極側の電解液には、多硫化リチウム（ $Li_2S_x$ 、 $1 \leq x \leq 8$ ）を溶解させた溶液を用いてもよい。Li 塩としては、LiTFSI（リチウムビス(トリフルオロメタン

10

20

30

40

50

スルホニル)イミド)、 $\text{LiFSI}$  (リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、 $\text{LiBF}_4$  (テトラフルオロホウ酸リチウム)、 $\text{LiPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸リチウム)、 $\text{LiBETI}$  (リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド)、過塩素酸リチウム等が挙げられる。有機溶媒としては、グライム系(エチレングリコールジメチルエーテル(モノグライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(エチルジグライム)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(ブチルジグライム))、 $\text{THF}$  (テトラヒドロフラン)、 $\text{DMF}$  (N,N-ジメチルホルムアミド)、 $\text{DMAc}$  (ジメチルアセトアミド)、 $\text{EC}$  (エチレンカーボネート)、 $\text{DEC}$  (ジエチルカーボネート)、 $\text{DMC}$  (ジメチルカーボネート)、 $\text{EMC}$  (エチルメチルカーボネート)、 $\text{PC}$  (プロピレンカーボネート)、 $\text{DOM}$  (マレイン酸ジオクチル)、 $\text{DME}$  (1,2-ジメトキシエタン)、 $\text{DOL}$  (1,3-ジオキソラン)、 $\text{FEC}$  (フルオロエチレンカーボネート)、 $\text{VC}$  (ビニレンカーボネート)、若しくはそれらいずれかの混合液等が挙げられる。

#### 【0016】

負極の電極材6は、平板状の集電体61と、集電体61の一平面に設けられた角型平板状の電極体62とを備える。電極体62は、電極63に電解液57を含浸してなる。図2においては、電極63に電解液57が含浸されていることを模式的に示している。電極体62は集電体61に結着していてもいなくてもよい。図2においては、電解液57を模式的に示しているため電極63が直接的に集電体61に接していないが、実際には電極63は集電体61に接している。電極体62が集電体61に結着していない場合においても、集電体61は電極体62に付勢されているため、電極63は集電体61に接する。

電極63は、金属リチウムを有する。

または、電極63は、グラファイト、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Si}$ と炭素との複合物、又はグラファイトと $\text{Si}$ 若しくは $\text{SiO}$ との混合物と、バインダと、炭素材料とを有する。この場合、事前に、後述するようにリチウムをプレドープしてもよい。バインダとしては、 $\text{SBR}$ 、 $\text{CMC}$ 、フッ素系樹脂( $\text{PVDF}$ 、 $\text{PVDF-HEP}$ 、 $\text{PTFE}$ )、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

電極63上に電解液57の保液層として多孔質ポリオレフィンフィルム又はガラスセパレータを設けてもよい。

集電体61としては、銅箔、導電性カーボンでコートされた銅箔やステンレス箔等やそれらに孔が開いた開孔箔が挙げられる。ステンレスメッシュを用いてもよい。

集電体61の周縁の一部からタブ61aが突出している。

#### 【0017】

電極体52及び電極体62の少なくとも一方の厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。この場合、活物質の目付量を多くした電極体が得られる。ここで、目付量とは、面積当たりの重量をいう。

#### 【0018】

図2に示すように、電極材5と電極材6との間には、隔膜7が配置されている。

隔膜7は、多孔質材料又は不織布からなり、構成成分はポリエチレン及びポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系ポリマー、セルロース、ガラス等の無機物のものが挙げられる。

また、イオン交換膜であってもよい。フッ素系の陽イオン交換膜として、「ナフィオン」(登録商標、パーフルオロカーボンスルホン酸( $\text{PFSA}$ )膜、デュポン社製)が挙げられる。 $\text{PFSA}$ 、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリイミド、及びスルホン基の末端の $\text{H}$ を $\text{Li}$ に置換したものが挙げられる。

隔膜7は固体電解質(例えば、ランタンジルコン酸リチウム( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ))等を用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0019】

電極材5のタブ51aは中央側に屈曲し、端部が正極端子3に接合されている。正極端子3は外装体2の周縁の一部から突出しており、正極端子3は、中央部がシーラント30に覆われ、外装体2に接着されている。正極端子3は、接着剤からなる接着層を介して外装体2に接着されてもよい。

電極材6のタブ61aは中央側に屈曲し、端部が負極端子4に接合されている。負極端子4は外装体2の周縁の一部から突出しており、負極端子4は、中央部がシーラント40に覆われ、外装体2に接着されている。負極端子4は、接着剤からなる接着層を介して外装体2に接着されてもよい。

## 【0020】

外装体2は電解液非透過性の絶縁フィルムである。外装体2は、合成樹脂層、金属層、及び合成樹脂層の3層構造からなるラミネートフィルムからなるのが好ましい。外装体2は、2枚のラミネートフィルムを合わせてなる。一枚のラミネートフィルムを長手方向の中央部で折り曲げて端部を合わせることにしてもよい。

合成樹脂層の材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド等が挙げられる。金属層の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、鉄、ステンレス、チタン、チタン合金等が挙げられる。

外装体2の厚みは特に限定されないが、15～250 $\mu$ mであるのが好ましい。厚みが15～250 $\mu$ mである場合、十分な強度を有するとともに、電池の体積エネルギー密度が向上する。

## 【0021】

以下、電極体52、62の変形例を示す。図7～図9は電極体52の変形例を示す模式的断面図、図10は電極体52及び電極体62の変形例を示す模式的断面図である。

図7においては、集電体51の平面と交差する方向において、電極56は複数重ねられている。

図8においては、集電体51が延びる方向において、電極56は複数重ねられている。

図9においては、集電体51が延びる方向及び集電体51の平面と交差する方向において、電極56は複数重ねられている。ここで、電極56は、厚みが異なるものも含まれる。

電極体62においても同様に、集電体61の平面と交差する方向において、電極63は複数重ねられてもよい。また、集電体61が延びる方向において、電極63は複数重ねられてもよい。さらに、集電体61が延びる方向及び集電体61の平面と交差する方向において、電極63は複数重ねられてもよい。

## 【0022】

図10においては、集電体51が延びる方向において、電極56は複数重ねられており、集電体61が延びる方向において、電極63は複数重ねられている。一部の電極63は集電体51側に突出しており、これに対応して隔膜7も突出している。

電池1が所望の厚みになるように電極56又は電極63を重ね、電解液57を含浸させることができる。電極を重ねた後、集電体51が電極体52に付勢されるので、重ねられた電極は容易に一体化され、異なるサイズ及び容量の電極を容易に製造することができる。

## 【0023】

電池1の製造方法について説明する。

正極の活物質、炭素材料、バインダ、必要に応じ潤滑剤を所定の比率により乳鉢で混練することで混練物を得る。混練物をロールプレス等により所定の厚みに圧延成形し、70で4時間真空乾燥したものを25mm×25mmのシートに打ち抜いて電極56を得る。

潤滑剤は水性及び/又は非水性流体であり、水、アルコール(イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、プロパノール及び/又はブタノール)、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトン、トルエン、キシレン、アセトニトリル、シクロヘキサン

10

20

30

40

50

、N - メチルピロリドン等を用いることができる。

電極 6 3 の活物質が金属リチウムである場合、金属リチウム箔を用いる。電極 6 3 の活物質がグラファイト、Si、SiO、Si と炭素との複合物、又はグラファイトと Si 若しくは SiO との混合物である場合、該活物質と、バインダと、炭素材料とを混練し、集電体 6 1 上に設ける。リチウムが含まれていない電極材を用いる場合は、事前に電極材 6 と金属リチウム箔を貼り合わせてもよい。

集電体 5 1、電極 5 6、必要に応じ保液膜、隔膜 7、電極 6 3、及び集電体 6 1 をこの順で配置し、電極 5 6、6 3 に所定量の電解液 5 7 を加えて電極体 5 2、6 2 を構成する。

集電体 5 1、電極 5 6、隔膜 7、電極 6 3、及び集電体 6 1 をシート状の 2 枚のラミネートフィルムで挟み、周縁部を熱溶着により接着し、袋状の外装体 2 を形成する。正極端子 3 及び負極端子 4 の突出部分はシーラント 3 0、4 0 を介して接着する。外装体 2 は、真空引きした後、最終的に封止する。なお、2 枚のラミネートフィルムを用いる代わりに、一枚のラミネートフィルムを折り曲げて集電体 5 1、電極 5 6、隔膜 7、電極 6 3、及び集電体 6 1 を収容し、三辺を熱溶着により接着し、外装体 2 を構成することにしてもよい。

#### 【0024】

本実施の形態においては、集電体 5 1 が電極体 5 2 に付勢されているので、硫化リチウムの生成により活物質が膨張したときに、電極体 5 2 が集電体 5 1 から剥離し、離間するのが抑制される。従って、離間に起因した電池性能の低下が抑制される。

集電体 5 1 の電極 5 6 への付勢力の大きさにより、電極 5 6 の内部の空隙の体積を調整する等、空隙の制御が可能であり、電解液 5 7 の含浸性、電極 5 6 の内部の電解液 5 7 に対する活物質の比率を向上させることができる。

電極 5 6 において、活物質の目付量を多くすることが可能になる。

電極 5 6 を集電体 5 1 と別に製造できるので、製造時の集電体 5 1 の腐食を予防できる。

集電体 5 1 に塗工により電極 5 6 を形成する場合と比較して、製造時の溶媒の量を減じることができる。

#### 【0025】

実施の形態 2 .

図 1 1 は、実施の形態 2 に係る電池 1 1 を示す模式的断面図である。図 1 1 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。図 1 1 は、正極端子 3 及び負極端子 4 を通らない線で切断したときの断面図である。

電池 1 1 は、集電体 5 1 の電極体 5 2 側の平面がカーボンコートされることで、被覆膜 5 3 が形成されること以外は、電池 1 と同様の構成を有する。

この構成によれば、電極体 5 2 と集電体 5 1 との間の導電性が向上する。電極体 5 2 と被覆膜 5 3 との親和性が良好であり、電極体 5 2 と集電体 5 1 との間の接触抵抗が減少する。

なお、集電体 6 1 においても、電極体 6 2 側の平面がカーボンコートされることで、被覆膜が形成されてもよい。

#### 【0026】

実施の形態 3 .

図 1 2 は、実施の形態 3 に係る電池 1 2 を示す模式的断面図である。図 1 2 中、図 2 と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電池 1 2 の正極の電極材 5 の集電体 5 4 は電極体 5 2 に対向する部分において複数の貫通孔 5 4 a を有する。集電体 5 4 のタブ（不図示）は貫通孔を有しない。

負極の電極材 6 の集電体 6 4 は電極 6 3 に対向する部分において複数の貫通孔 6 4 a を有する。集電体 6 4 のタブ（不図示）は貫通孔を有しない。

#### 【0027】

本実施の形態によれば、負極の活物質がグラファイト、Si、SiO、Si と炭素との

10

20

30

40

50



複合物、又はグラファイトとSi若しくはSiOの混合物等からなる場合、リチウムのプレドープを容易に行うことができる。プレドープはリチウム箔を用いて行う。リチウム箔から電子が電極体62へ向かって流れるとともに、リチウムイオンが電解液57中に放出される。リチウムイオンが、集電体54, 64の貫通孔54a, 64aを通過して拡散し、電極体62の電極63にドープされる。

なお、集電体54, 64は網目構造を有するものであってもよい。集電体54, 64が網目構造を有する場合として、エキスパンドメタル及び金網状のものが挙げられる。

電極体62の活物質が金属リチウムからなる場合、集電体としてステンレスメッシュを用いても、プレドープを行うことにしてもよい。

#### 【0028】

実施の形態4.

図13は、実施の形態4に係る電池13を示す模式的断面図である。図13中、図2と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電極体52の平面面積は集電体55の平面面積より大きい。

電極体62の平面面積は集電体65の平面面積より大きい。

集電体51が電極体52に付勢されているので、硫化リチウムの生成により活物質が膨張したときに、電極体52が集電体51から離間するのが抑制され、電気抵抗の上昇が抑制されている。従って、集電体55の平面面積を電極体52の平面面積より小さくすることができる。集電体の使用量を減じることができ、重量当たりのエネルギー密度を向上させることができる。

#### 【0029】

実施の形態5.

図14は、実施の形態5に係る電池14を示す模式的断面図である。図14中、図2と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電池14は、外装体2の対向する平面を挟む一对の挟持板8, 8と、一方の挟持板8を他方の挟持板8に締結するネジ9, 9とを備える。外装体2の両平面を挟持板8, 8で挟んだ後、ネジ9を一方の挟持板8の貫通孔に挿通し、先端部を他方の挟持板8に螺合することにより、挟持板8, 8が締結される。一方の挟持板8が他方の挟持板8に締め付けられ、集電体51が全面に亘って、良好に容易に、電極体52に付勢される。また、付勢量を制御することもできる。

#### 【0030】

実施の形態6.

図15は、実施の形態6に係る電池15を示す模式的断面図である。図15中、図14と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電池15は、一方の挟持板8と挟持板8に対向する外装体2の外面との間にコイル状のバネ10を備える。

この構成によれば、ネジ9の締め付け具合を調整し、挟持板8からのバネ10の押圧力を制御することで良好に付勢量を制御することができる。

バネは板バネであってもよく、スポンジ等の他の押圧部材であってもよい。

また、外装体2とコイル状のバネ10の間に板を配置してもよい。

#### 【0031】

実施の形態7.

図16は、実施の形態7に係る電池16を示す模式的断面図である。図16中、図14と同一部分は同一符号を付して詳細な説明を省略する。

電池16はネジ9の頭部側の端部にはコイル状のバネ17が嵌められ、前記頭部はバネ17を介し挟持板8の外面に接している。

この構成によれば、ネジ9の締め付け具合を調整し、バネ17の押圧力を制御することで良好に付勢量を制御することができる。

実施の形態5~7は、挟持板8, 8に対し電池単体の説明となっているが、挟持板8, 8に対し複数の電池が挟持されていても良い。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0032】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

## [電池11の製造]

実施例の電池11は、以下のようにして製造される。

電極材5の炭素材料として市販の導電性カーボンブラックを、正極の活物質として沈降硫黄（細井化学工業会社製）、バインダとしてのPTFE（三井デュボンフロロケミカル株式会社製）、潤滑剤としてエタノール（和光純薬株式会社製）を用い、炭素材料、活物質、バインダ、潤滑剤を所定の比率により乳鉢で混練することで混練物を得た。混練物をロールプレス等により所定の厚みに圧延成形し、70℃で4時間真空乾燥したものを25mm×25mmのシートに打ち抜いて電極56を得た。

集電体51として、カーボンコートアルミ箔（日本黒鉛工業株式会社製）を用いた。即ち、被覆膜53を有する。

## 【0033】

電極材6の集電体61として電解銅箔（福田金属箔粉工業株式会社製）を、電極63として金属リチウム箔（本荘ケミカル株式会社製）を、保液膜として25mm角のガラスセパレータ（日本板硝子株式会社製）を用いた。

隔膜7として、多孔質膜（旭化成株式会社製）を用いた。

## 【0034】

集電体51、電極56、隔膜7、電極63、及び集電体61をこの順で配置し、電極56、63に電解液57を加えて電極体52、62を構成した。電解液57としてLiTFSI（関東化学株式会社製）を1mol/Lとなるように、1,3-ジオキソラン（DOL）：1,2-ジメトキシエタン（DME）=1：1v/v%溶液（キシダ化学株式会社製）に溶解したものをを用いた。電解液57は、算出された電極56、63の空隙内を十分に満たすものとして300～800μLの範囲の量で、電極56、63に添加した。

集電体51、電極56、隔膜7、電極63、集電体61をシート状の2枚のラミネートフィルムで挟み、周縁部を熱溶着により接着し、袋状の外装体2を形成する。正極端子3及び負極端子4の突出部分はシーラント30、40を介して接着する。外装体2は真空引き後、封止した。

## 【0035】

## [電極の空隙量]

電極の空隙量は、電極56の重量と活物質、炭素材料、バインダの各部材の密度とから、各部材の混合割合に基づく各部材の体積を算出し、電極56の幾何学的体積との差により求めた。各部材の密度は以下の値を用いた。

カーボンブラック：2.0g/cm<sup>3</sup>、硫黄：2.07g/cm<sup>3</sup>、PTFE：2.2g/cm<sup>3</sup>

硫黄に対する空隙量（mL/g）は、算出した電極空隙量と、電極重量から電極に含まれる硫黄量を算出し、電極空隙量（mL）を硫黄量（g）で除することにより求めた。

## 【0036】

## [放電試験]

電池1の放電試験は、電極に含まれる硫黄重量当たり16.72mA/g（0.01C）となる定電流で、カットオフ電圧1.5Vに到達するまで放電した。

## 【0037】

## [実施例]

炭素材料、活物質、バインダ、潤滑剤の混合比を電極重量当たりの硫黄割合が10～90%になるように調製し（例えば炭素材料：活物質：バインダ：潤滑剤=60：35：5：80の割合で混合する）、乳鉢で混練し、圧延、乾燥を行い、所定の大きさに打ち抜くことにより、電極56を得た。

電極56の硫黄重量当たりの空隙量は0.43～11.9mL/gであり、対応する厚

10

20

30

40

50

みは 107 ~ 1321  $\mu\text{m}$ であった。

電解液 57 の量は、空隙を満たすように調整して加え、外装体 2 により電池部材を真空封止し、電池 11 を作製した。

#### 【0038】

図 17 は、電極 56 の重量当たりの硫黄割合と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。横軸は電極 56 の重量当たりの硫黄割合(%)、縦軸は電極 56 に含まれる硫黄重量 1 g に対して 1672 mAh を 100% としたときの放電容量実現率である。

図 17 より、電極 56 の重量当たりの硫黄割合が 10 重量%以上 90 重量%以下である場合、放電特性が良好であることが分かる。硫黄割合の上限値は 85 重量%、80 重量%、75 重量%、70 重量%の順に好ましい。

10

#### 【0039】

図 18 は、電極 56 の重量当たりの炭素材料割合と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。横軸は電極 56 の重量当たりの炭素材料割合(%)、縦軸は電極 56 に含まれる硫黄重量 1 g に対して 1672 mAh を 100% としたときの放電容量実現率である。

図 18 より、電極 56 の重量当たりの炭素材料割合が 5 重量%以上 90 重量%以下である場合、放電特性が良好であることが分かる。炭素材料割合の下限値は、9 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%の順に好ましい。

#### 【0040】

図 19 は、電極 56 に含まれる硫黄重量当たりの空隙量と、放電容量実現率との関係を示すグラフである。横軸は電極 56 に含まれる硫黄重量当たりの空隙量( $\text{mL/g}$ )、縦軸は電極 56 に含まれる硫黄重量 1 g に対して 1672 mAh を 100% としたときの放電容量実現率である。

20

図 19 より、空隙量が 0.4  $\text{mL/g}$  以上である場合、放電特性が良好であることが分かる。空隙量の下限値は、0.5  $\text{mL/g}$ 、0.7  $\text{mL/g}$ 、1.0  $\text{mL/g}$  の順に好ましい。

#### 【0041】

以上のように、本発明の一態様に係るリチウム硫黄電池は、硫黄又は硫黄化合物を含む活物質、炭素材料、及び結着材を有する電極である正極と、リチウムを含む活物質を有する電極である負極と、一方の面が前記正極と対向し、他方の面が前記負極と対向する隔膜と、前記正極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 1 集電体と、前記負極の前記隔膜と対向する面と反対の面に対向する第 2 集電体とを有するリチウム硫黄電池であって、前記正極は、前記第 1 集電体に結着しておらず、前記第 1 集電体は前記正極に付勢されている。

30

#### 【0042】

上記態様によれば、第 1 集電体が正極に付勢されているので、硫化リチウムの生成により活物質が膨張したときに、正極が第 1 集電体から離間するのが抑制される。従って、隔離に起因した電池性能の低下が抑制される。

第 1 集電体の正極への付勢力の大きさにより、正極の内部の空隙の体積を調整する等、空隙の制御が可能であり、電解液の含浸性、正極内部の電解液に対する活物質の比率を向上させることができる。

40

活物質の正極に対する目付量を多くした状態で、第 1 集電体の正極への付勢により、第 1 集電体を正極に当接させることができる。

正極を第 1 集電体と別に製造できるので、第 1 集電体の腐食を予防できる。

第 1 集電体に塗工により電極を形成する場合と比較して、製造時の溶媒の量を減じることができる。

#### 【0043】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第 1 集電体は、押圧部材により前記正極に付勢されてもよい。

#### 【0044】

50

上記態様によれば、第1集電体が良好に正極に付勢される。また、付勢量を制御することもできる。

【0045】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極は、前記炭素材料を5重量%以上90重量%以下含み、前記活物質を10重量%以上90重量%以下含んでもよい。

【0046】

上記態様によれば、十分な導電性を担保でき、放電特性が良好である。

【0047】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極及び前記負極の少なくとも一方の厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

10

【0048】

上記態様によれば、活物質の目付量を多くした電極が作製できる。

【0049】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極の内部の空隙量は、硫黄重量当たり $0.4\text{mL/g}$ 以上であってもよい。

【0050】

上記態様によれば、活物質が反応するために十分な電解液を正極の内部へ含浸させることができる。

【0051】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体又は前記第2集電体の平面と交差する方向において、前記正極及び前記負極の少なくとも何れか一方は複数重ねてあってもよい。

20

【0052】

上記態様によれば、電池が所望の厚みになるように電極を重ね、電解液を含浸させることができる。電極を重ねた後、第1集電体が正極に付勢されるので、重ねられた電極は容易に一体化され、異なるサイズ及び容量の電極を容易に製造することができる。

【0053】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体又は前記第2集電体が延びる方向において、前記正極又は前記負極の少なくとも何れか一方は複数重ねてあってもよい。

【0054】

30

上記態様によれば、電池が所望の厚みになるように電極を重ね、電解液を含浸させることができる。電極を重ねた後、第1集電体が正極に付勢されるので、重ねられた電極は容易に一体化され、異なるサイズ及び容量の電極を容易に製造することができる。

【0055】

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体及び前記第2集電体の少なくとも何れか一方の表面はカーボンでコートされていてもよい。

【0056】

上記態様によれば、電極と集電体との間の導電性が向上する。電極とカーボンコート膜との親和性が良好であり、電極と集電体との間の接触抵抗が減少する。

【0057】

40

上述のリチウム硫黄電池において、前記第1集電体及び前記第2集電体の少なくとも何れか一方は複数の貫通孔を有する、又は網目構造を有してもよい。

【0058】

上記態様によれば、電極の積層後にブレドープを容易に行うことができる。

【0059】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極及び前記負極の平面面積は、前記第1集電体及び前記第2集電体の平面面積より大きくてもよい。

【0060】

上記態様によれば、第1集電体が電極へ付勢され、活物質の膨張時に正極が第1集電体から離間するのが抑制され、電気抵抗の上昇が抑制されているので、電極の平面面積を集

50

電体の平面面積より小さくすることができる。集電体の使用量を減じることができ、重量当たりのエネルギー密度を向上させることができる。

【0061】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極、前記負極、前記隔膜、前記第1集電体、及び前記第2集電体を封入する外装体を備え、該外装体の内部は常圧よりも減圧されていてもよい。

【0062】

上記態様によれば、電池の内部と外部との圧力差により第1集電体が正極に付勢され、第1集電体と正極との間の接触が良好になる。電気抵抗が下がるので、良好な電池性能を有する。

10

【0063】

上述のリチウム硫黄電池において、前記正極、前記負極、前記隔膜、前記第1集電体、及び前記第2集電体を封入する外装体と、該外装体を挟む一对の挟持板と、一方の挟持板を他方の挟持板に締結する締結部材とを備えてもよい。

【0064】

上記態様によれば、第1集電体が全面に亘って、良好に容易に、正極に付勢される。また、付勢量を制御することもできる。

【0065】

上述のリチウム硫黄電池において、前記一方の挟持板と前記外装体との間に押圧部材を備えてもよい。

20

【0066】

上記態様によれば、良好に付勢量を制御することができる。

【0067】

上述のリチウム硫黄電池において、前記締結部材はネジであり、該締結部材の頭部側の端部にはバネが嵌められ、前記頭部は該バネを介し前記挟持板の外面に接してもよい。

【0068】

上記態様によれば、良好に付勢量を制御することができる。

【0069】

上述のリチウム硫黄電池において、前記炭素材料は、カーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、多孔質炭素、活性炭、黒鉛、カーボンナノチューブ、及びカーボンファイバーから選択される少なくとも1種であってもよい。

30

【0070】

上記態様によれば、正極内部の導電性が良好である。

【0071】

上述のリチウム硫黄電池において、前記結着材は、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はポリテトラフルオロエチレンであるフッ素系樹脂、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド、ポリアミドイミド、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、及びポリエチレンオキシドから選択される少なくとも1種であってもよい。

【0072】

上記態様によれば、正極の強度が良好である。

40

【0073】

本発明は上述した実施の形態の内容に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。即ち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせ得られる実施形態も本発明の技術的範囲に含まれる。

【0074】

電池1が電極材5及び電極材6を夫々一つ有する場合には限定されない。また、電極材5、6が電極体52、62及び集電体51、61を夫々一つ有する場合には限定されない。

例えば電極材5の集電体51の両平面にシート状の電極体52を配置し、各電極体52

50

に隔膜 7 を介在させた状態で、電極材 6 の電極体 6 2 が対向するように配置して、電池を構成してもよい。押圧されることにより、二つの電極体 5 2 が集電体 5 1 から離隔しないようにする。

【符号の説明】

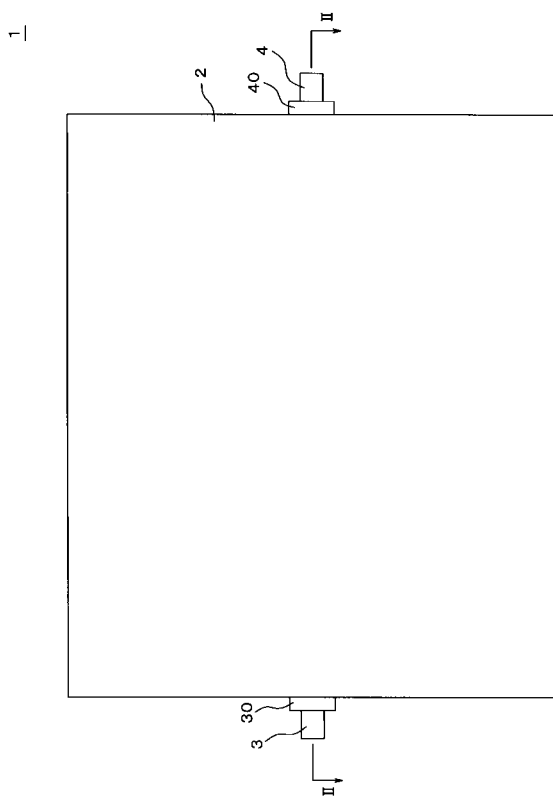
【 0 0 7 5 】

- 1、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5、1 6 リチウム硫黄電池
- 2 外装体
- 3 正極端子
- 4 負極端子
- 5、6 電極材
- 5 1、5 4、5 5、6 1、6 4、6 5 集電体
- 5 2、6 2 電極体
- 5 3 被覆膜
- 5 4 a、6 4 a 貫通孔
- 5 6、6 3 電極
- 7 隔膜
- 8 挟持板
- 9 ネジ
- 1 0 パネ
- 1 7 パネ

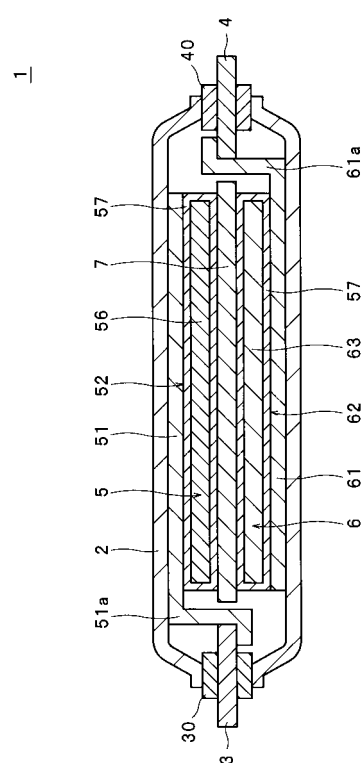
10

20

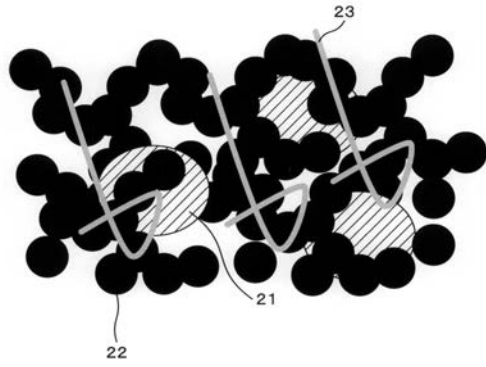
【 図 1 】



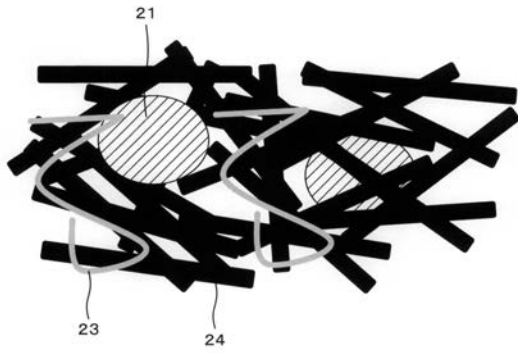
【圖 2】



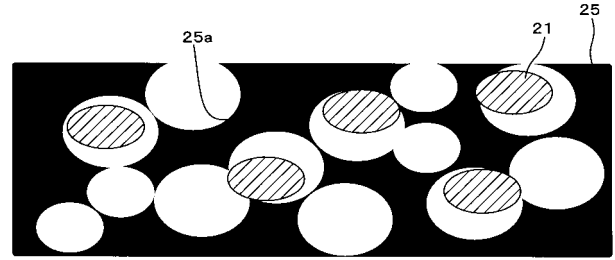
【図 3】



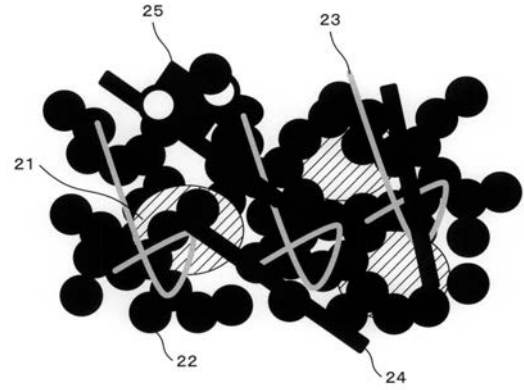
【図 4】



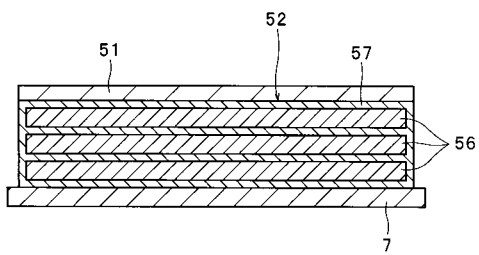
【図 5】



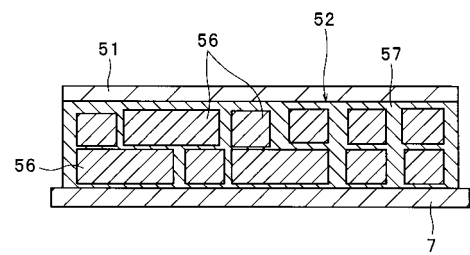
【図 6】



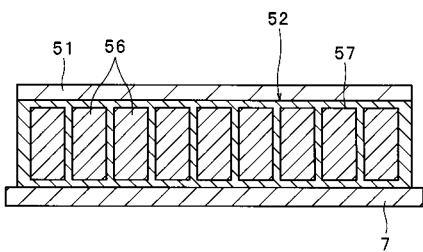
【図 7】



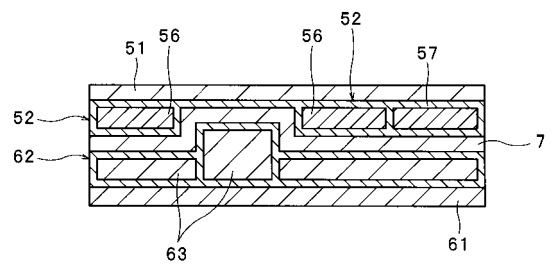
【図 9】



【図 8】

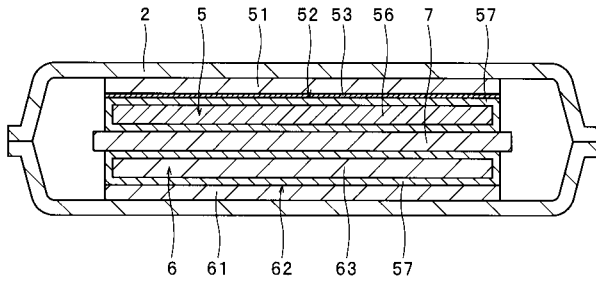


【図 10】



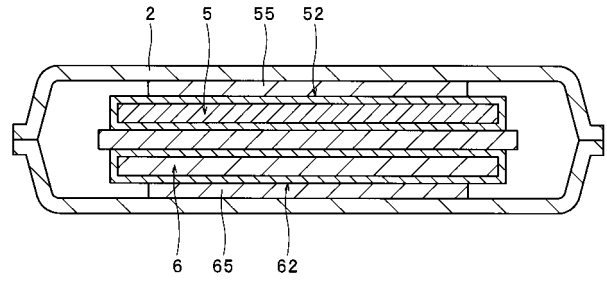
【図 1 1】

11



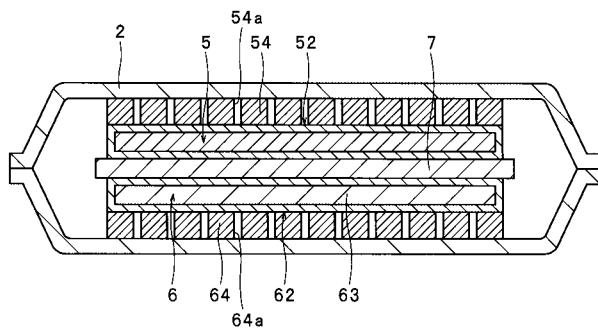
【図 1 3】

13



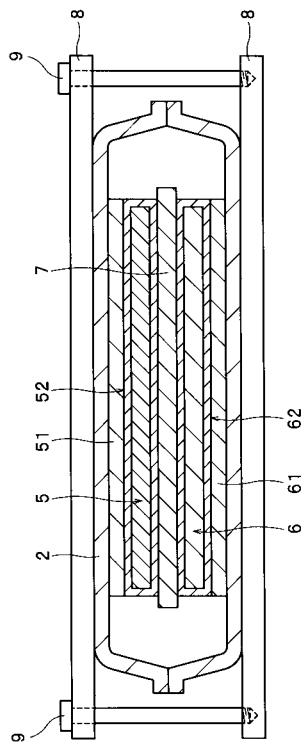
【図 1 2】

12



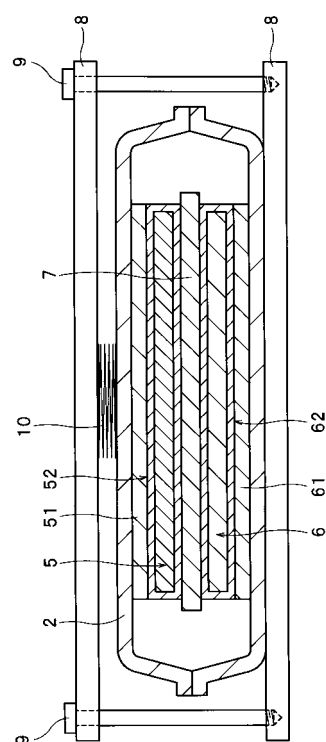
【図 1 4】

14



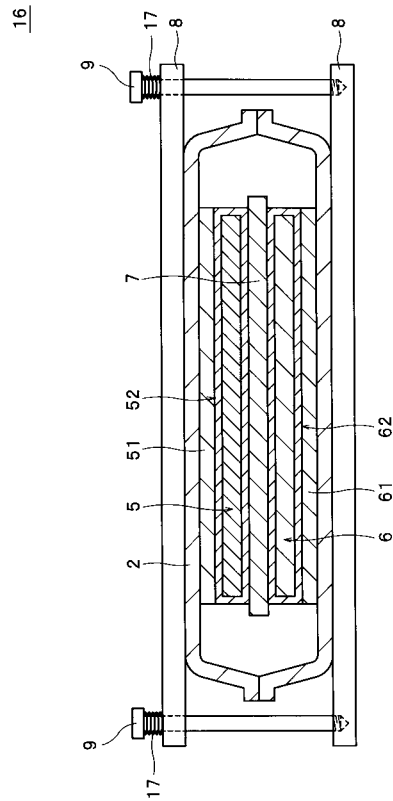
【図 1 5】

15

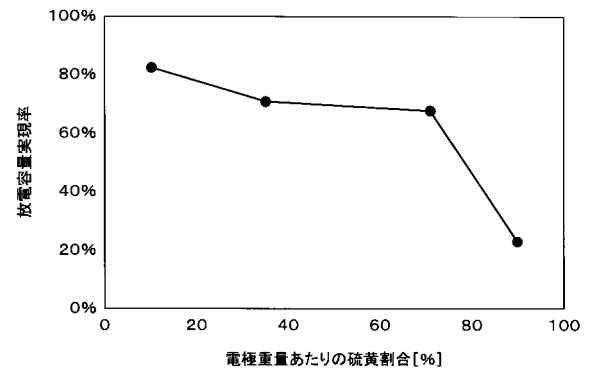




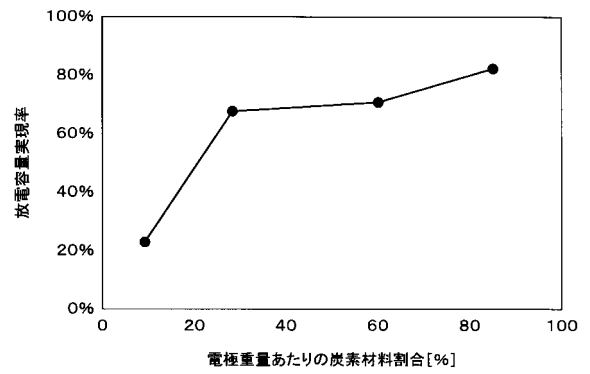
【図 16】



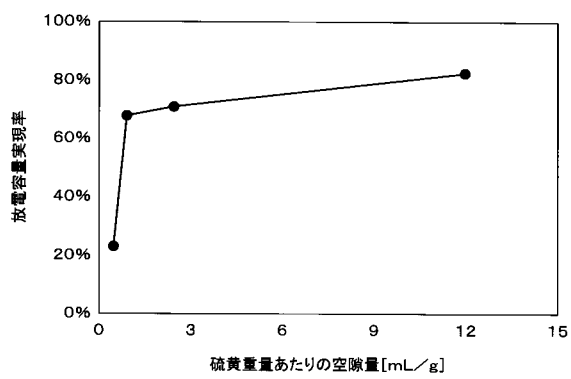
【図 17】



【図 18】



【図 19】



---

フロントページの続き

(72)発明者 坂野 雄治

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内

(72)発明者 桜庭 孝仁

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町 1 5 番 1 号 ブラザー工業株式会社内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 CC05 DD05 DD08 HH04

5H029 AJ02 AK05 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AM03 AM04 AM05

AM07 DJ07 DJ13 DJ14 HJ01 HJ04 HJ07 HJ12

5H050 AA02 BA16 BA17 CA11 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12 DA02

DA04 DA10 DA11 EA08 EA10 EA23 EA24 EA28 FA04 FA18

GA30 HA01 HA04 HA07 HA12 HA15