

(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2009-76260

(P2009-76260A)

(43) 公開日 平成21年4月9日(2009.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2006.01)	H O 1 M 4/58 1 O 1	5 H O 2 9
H O 1 M 10/36 (2006.01)	H O 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	

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2007-242543 (P2007-242543)	(71) 出願人	000003609
(22) 出願日	平成19年9月19日 (2007.9.19)		株式会社豊田中央研究所
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
		(74) 代理人	110000017
			特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	中野 秀之
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	坂田 二郎
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	熊谷 等
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
			最終頁に続く

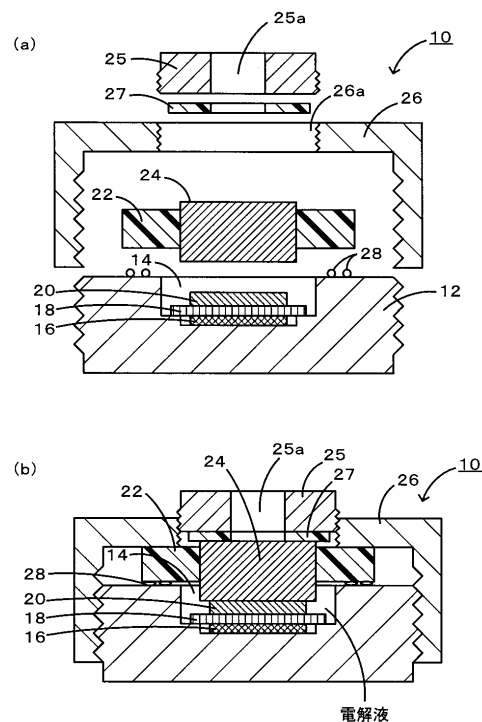
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

【課題】高出力と良好なサイクル特性を兼ね備えたリチウム硫黄電池を提供する。

【解決手段】リチウム硫黄電池は、ニッケルからなる正極20とリチウムからなる負極16とリチウムイオン及び鉄-硫黄錯体を含む電解液からなる。こうすることにより、最初の充電反応時に鉄-硫黄錯体が正極20の表面に固定化されるため、硫化物イオンが再び電解質中に溶出することを防ぎ、自己放電現象を抑制することができる。これにより、高出力と良好なサイクル特性とを兼ね備えたリチウム硫黄電池を提供することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル及びコバルトのうち少なくとも 1 つの金属元素を含む正極と、
リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、
リチウムイオンを含む非水電解質と、
を備え、
前記正極及び前記非水電解質の少なくとも一方に遷移金属 - 硫黄錯体を含む、
リチウム硫黄電池。

【請求項 2】

前記正極は、発泡ニッケルを用いたものである、
請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

10

【請求項 3】

前記正極は、カーボンブラックの表面にニッケルを付けたものである、
請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記遷移金属は、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれた少なくとも 1 つである、

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記遷移金属 - 硫黄錯体は、遷移金属イオンに $S_2C_xH_{2x}$ (x は 1 ~ 5 のいずれかの整数) が配位した構造を持つものである、

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記遷移金属 - 硫黄錯体は、対イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンを持つものである、

請求項 1 ~ 5 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、リチウム硫黄電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、硫黄単体を正極活物質に用いたリチウム硫黄電池が知られている。リチウムの理論容量密度は約 3862 mAh / g であり、硫黄の理論容量密度は約 1675 mAh / g であるため、正極活物質として硫黄を、負極活物質としてリチウムを用いることで、非常にエネルギー密度の高い二次電池の提供が可能となる。

【0003】

通常のリチウム硫黄電池では、電解質中の硫化物イオン (S^{2-}) は、正極における充電反応過程において、多硫化物イオン (S_y^{2-}) に酸化される。そして、生産した多硫化物イオン (S_y^{2-}) のうちの大部分は、更に酸化されることにより、正極の表面に硫黄として析出する。正極に析出した硫黄は、下記式 (1) に示すように、正極付近に残った多硫化物イオン ($S_{(y-1)}^{2-}$) と反応することにより、再び多硫化物イオン (S_y^{2-}) として電解液中に溶出する。そして、この電解質中に溶出した多硫化物イオンが負極と反応して還元されることにより、負極で放電現象 (自己放電現象) が起きる。この結果、充放電サイクル特性が低下する。

40



【0004】

こうしたことから、自己放電現象を抑制する技術がいくつか報告されている。例えば、特許文献 1 に記載のリチウム硫黄電池では、銅などの硫黄と化合物を形成する金属を含む正極を用い、正極上に硫黄を化合物として固定することによって、硫黄が再び電解質中に

50

溶出することを防ぎ、自己放電現象を抑制している。

【特許文献１】特開２００５－２５１４７３

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、特許文献１に記載のリチウム硫黄電池では、２サイクル目以降の充放電効率が略１００％でありサイクル特性は良好であるものの、充放電時に流すことができる電流値が極めて低く、高出力を得ることができないという問題があった。すなわち、高出力と良好なサイクル特性を兼ね備えることができないという問題があった。

【０００６】

本発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、高出力と良好なサイクル特性を兼ね備えたリチウム硫黄電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、正極にニッケル、負極にリチウム、電解質にリチウムイオンと鉄－硫黄錯体とを添加したリチウム硫黄電池を組み立てたところ、高出力と良好なサイクル特性を兼ね備えていることを見だし、本発明を完成するに至った。

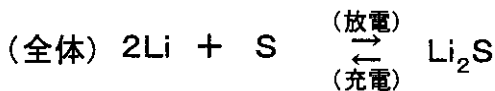
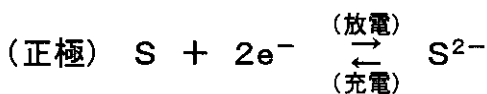
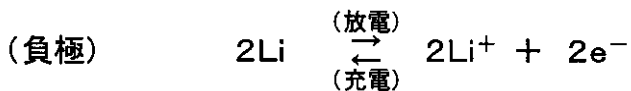
【０００８】

すなわち、本発明のリチウム硫黄電池は、ニッケル及びコバルトのうち少なくとも１つの金属元素を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する材料を含む負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを含み、前記正極及び前記非水電解質の少なくとも一方に遷移金属－硫黄錯体を含むものである。

【０００９】

こうした本発明のリチウム硫黄電池の充放電反応は、例えば金属リチウムを負極活物質とし、硫黄を正極活物質とした場合には、以下のように進行する。

【化１】



【発明の効果】

【００１０】

本発明のリチウム硫黄電池によれば、正極にニッケル及びコバルトのうち少なくとも１つの金属元素を含む電極を用い、正極又は非水電解質に遷移金属－硫黄錯体を添加することにより、自己放電現象を抑制することができる。このような効果が得られる理由は定かではないが、正極にニッケル及びコバルトのうち少なくとも１つの金属元素を含む電極を用いることで、初回の充電により正極上に遷移金属－硫黄錯体が固定化され、硫化物イオンが再び電解質中に溶出することを防ぐことができ、高出力と良好なサイクル特性とを兼ね備えた状態で、自己放電現象の抑制が実現されたと推定される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

本発明のリチウム硫黄電池において、負極は、リチウムイオンを吸蔵放出する材料を負極活物質として含んでいるものであれば、特に限定されるものではない。ここで、リチウ

10

20

30

40

50

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やリチウム合金のほか、金属酸化物、金属硫化物、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質などが挙げられる。リチウム合金としては、例えば、アルミニウムやシリコン、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。金属酸化物としては、例えばスズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などが挙げられる。金属硫化物としては、例えばスズ硫化物やチタン硫化物などが挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質としては、例えば黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

本発明のリチウム硫黄電池において、正極は、硫黄を正極活物質とし、正極材中にニッケル及びコバルトのうち少なくとも1つを含むものであれば、特に限定されるものではない。このとき、ニッケル又はコバルトを主成分とし、銅、鉄、マンガン、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれた少なくとも1つを含むものであってもよい。正極活物質は、正極材中に遷移金属-硫黄錯体として含ませて供給してもよいし、後述する電解質中に溶解した遷移金属-硫黄錯体により供給してもよい。正極は、導電助剤と結着剤とを所定量混合した後、集電体に圧着して形成してもよい。ここで、導電助剤としては、導電性を有する材料であれば特に限定されない。例えば、ケッチェンブラックやアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類でもよいし、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛や人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類でもよいし、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類でもよいし、銅や銀、ニッケル、アルミニウムなどの金属粉末類でもよいし、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料でもよい。また、これらを単体で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。結着剤としては、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などが挙げられる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(F E P)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P F A)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(P C T F E)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(E C T F E)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体などが挙げられる。これらの材料は単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。集電体としては、ステンレス鋼やアルミニウム、銅、ニッケルなどの金属板や金属メッシュを用いることもできる。

【 0 0 1 3 】

本発明のリチウム硫黄電池において、正極に含まれるニッケル又はコバルトの形状は問わない。例えば、正極にニッケルが含まれる場合を例に挙げると、発泡ニッケルを用いてもよいし、ニッケル粉末を用いてもよい。また、組成に関しては、電解液が電極に含浸可能な電極構成であればよい。例えば、発泡ニッケルを用いる場合には単独で用いることが可能であり、ニッケル粉末を用いる場合にはケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック等の高比表面積を有する構成助剤にニッケル粉末を付着させたものを用いることが可能である。構成助剤にニッケル粉末を付着させたものは、発泡ニッケルを用いた場合に比べてサイクル特性が一層良好になる傾向があるため、好ましい。このとき、構成助剤の割合としては、70wt%~20wt%であることが好ましく、50wt%~30wt%であることがより好ましい。構成助剤の割合が70wt%を超えると遷移金属-硫黄錯体を固定化するためのニッケルの割合が少なくなるため好ましくなく、20wt%未満では、正極の表面積が狭くなるため好ましくない。また、ニッケルと構成助剤

10

20

30

40

50

とは混合してもよいし、構成助剤にメッキしてもよい。構成助剤にメッキをした場合には、ニッケルが構成助剤の表面に位置しており、遷移金属 - 硫黄錯体の固定化がよりスムーズに行われると考えられるため、より好ましい。

【0014】

本発明のリチウム硫黄電池において、非水電解質としては、リチウムイオンが含まれていれば、特に限定されるものではないが、例えば、リチウムイオンを含む電解液やゲル電解質、固体電解質を用いることができる。リチウムイオンとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などの公知の支持塩を用いることができる。電解液の溶媒には、特に限定されるものではないが、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)などのカーボネート類、
- ブチロラクトン、 - パレロラクトン、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、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、3 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、2 - 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、1, 2 - ジエトキシエタン、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、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル類など、従来の二次電池やキャパシタに使われる有機溶媒又はそれらの混合溶媒を用いることができる。また、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロスルホニル)イミド、1 - エチル - 3 - ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどのイオン液体を用いることもできる。
ゲル電解質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルなどの高分子類又はアミノ酸誘導体やソルビトール誘導体などの糖類に、支持塩を含む電解液を含ませてなるゲル電解質が挙げられる。固体電解質としては、無機固体電解質や有機固体電解質などが挙げられる。無機固体電解質としては、例えば、Liの窒化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1 - x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが挙げられる。有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリホスファゼン、ポリエチレンスルフィド、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、非水電解質には、遷移金属 - 硫黄錯体が含まれていてもよい。

【0015】

本発明のリチウム硫黄電池において、遷移金属 - 硫黄錯体としては、正極に固定化可能なものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、遷移金属として、鉄、ニッケル及びコバルトからなる群より選ばれた少なくとも1つを用いてもよく、対イオンとして、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又はアンモニウムイオンを用いてもよく、遷移金属イオンに $\text{S}_2\text{C}_x\text{H}_{2x}$ (x は1~5のいずれかの整数)が配位した構造を有していてもよい。ここで、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。また、 C_xH_{2x} としては、メチレン、エチレン、1, 2 - プロピレン、1, 3 - プロピレン、1, 2 - ブチレン、1, 3 - ブチレン、1, 4 - ブチレン、1, 2 - ペンチレン、1, 3 - ペンチレン、1, 4 - ペンチレン、1, 5 - ペンチレンなどが挙げられる。また、遷移金属 - 硫黄錯体は、正極の表面全体を十分に固定化することができる量であればよいが、非水電解質中に添加する場合には、濃度が高いほど好ましく、電池を使用する温度範囲(例えば25 前後)で飽和濃度であるかそれよりわずかに低い濃度であることが好ましい。遷移金属 - 硫黄錯体は、最初に充電されたときに正極表面に固定されることになるが、錯体中の硫黄は正極活物質としても用いられるため、高濃度であることが望ましい。

【0016】

10

20

30

40

50

本発明のリチウム硫黄電池は、負極と正極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、リチウム硫黄電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複合して用いてもよい。

【0017】

本発明のリチウム硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。

【実施例】

【0018】

以下、本発明の具体例を実施例を用いて説明する。

【0019】

[実施例1]

正極は厚さ1.6mm、14mmの気孔率95%の発泡ニッケル（富山住友電工製セルメット（CELMET）#6）を、減圧下80℃で10時間乾燥させたものを用いた。負極は厚さ1mmの金属リチウムを18mmに成形したものを用いた。非水電解質は後述する手法で得た鉄-硫黄錯体を用いて調整した非水電解質を用いた。

【0020】

まず、ナトリウムメトキシド（ CH_3ONa ，84mmol）とエタンジチオール（ $\text{H}_2\text{ed t}$ ，42mmol）を100mLのメタノールに溶かし、これに塩化鉄（ FeCl_3 ，20mmol）を70mLのメタノールで溶かした溶液をゆっくりと加えた。これを36時間攪拌した後、Ar雰囲気下でガラスフィルター濾過した。得られた固体を水で洗浄し、洗液と濾液を合わせた。10mLの水に溶かしたテトラブチルアンモニウムブロミド（ $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ）Brを静かに加えて放置した。これをアセトニトリルから再結晶して、黒色の鉄-硫黄錯体を得た。なお、この鉄-硫黄錯体の合成方法は、公知文献（*Inorganic Chemistry*，Vol.14，No6，1426-1429（1975））に記載されている方法である。

【0021】

次に、1，2-ジメトキシエタンと1，3-ジオキソランとを体積比で9：1に混合した溶液に、リチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を1mol/Lの濃度になるように溶解した。そこに、上記方法で合成した鉄-硫黄錯体を25℃付近で飽和状態になるまで溶解して非水電解液を調製した。

【0022】

このようにして得られた正極、負極及び非水電解液を使用して評価セルを作製した。図1は評価セルの説明図であり、図1(a)は評価セル10の組立前の断面図、図1(b)は評価セル10の組立後の断面図である。評価セル10を組み立てるにあたり、まず、外周面にねじ溝が刻まれたステンレス製の円筒基体12の上面中央に設けられたキャビティ14に、負極16（上述した厚さ1mm、18mmの金属リチウム）と、ポリエチレン製セパレータ18（微多孔性ポリエチレン膜、東燃化学（株）製）と、正極20（上述した厚さ1.6mm、14mmの発泡ニッケル）とをこの順に積層した。そして、上述した非水電解液4mLをキャビティ14に充填したあと、ポリエチレン製のリング22の穴に液密に固定されたステンレス製の円柱24を正極20の上に配置し、ステンレス製のコップ状の蓋26を円筒基体12にねじ込んだ。更に、円柱24の上にPTFE製の絶縁用樹脂リング27を配置し、蓋26の上面中央に設けられた開口26aの内周面に刻まれたねじ溝に貫通孔25aを持つ加圧ボルト25をねじ込み、負極16とセパレータ18と正極20とを加圧密着させた。このようにして、評価セル10を組み立てた。なお、蓋26の上面中央に設けられた開口26aの径は円柱24の径よりも大きいことから、蓋26と円柱24とは非接触な状態となっている。また、キャビティ14の周辺にはパッキン28が配置されているため、キャビティ14内に注入された電解液が外部に漏れることはない

10

20

30

40

50

。この評価セル 10 では、蓋 26 と加圧ボルト 25 と円筒基体 12 とが負極 16 と一体化されて全体が負極側となり、円柱 24 が正極 20 と一体化されると共に負極 16 と絶縁されているため正極側となる。

【0023】

このようにして作製した評価セルを用いて、評価を行った。まず、正極面積あたり $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の放電電流で、 $2.8 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ の充電終止電位まで充電を行った後、正極面積あたり $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の放電電流で、 $1.5 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ の放電終止電位まで放電を行った。そして、この充放電を 1 サイクルとして、10 サイクル評価を行った。なお、評価は 25 の恒温槽内で行った。この結果、初回充電容量は、 0.005 mAh であり、放電容量は 0.032 mAh であった。また、2 回目以降の充放電容量は、図 2 に示すように推移した。図 2 から明らかなように、実施例 1 のリチウム硫黄電池は、正極面積あたり $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の高電流で充放電を行っても 2 サイクル目以降の充放電効率が略 100% であり、高出力と良好なサイクル特性を有しているといえる。なお、1 サイクル目の充電容量に対して放電容量が約 6 倍になっている原因は今のところ不明であるが、初回の充電は鉄の 3 価から 2 価への価数変化に起因している可能性があり、引き続く放電は鉄と硫黄がリチウムと反応した容量となっている可能性がある。

10

【0024】

[実施例 2]

実施例 1 の鉄 - 硫黄錯体の合成で使用したエタンジチオールをプロパンジチオールに代えた以外は、実施例 1 と同様にして評価セルを作成した。この評価セルにつき、実施例 1 と同様の条件で評価を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 から明らかなように、実施例 2 のリチウム硫黄電池は、正極面積あたり $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の高電流で充放電を行っても、実施例 1 と同様、2 サイクル目以降の充放電効率が略 100% であり、高出力と良好なサイクル特性を有しているといえる。このように、鉄 - 硫黄錯体の配位子のサイズを $\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ から $\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6$ に大きくしても、電池特性には影響がなく、良好な結果が得られることがわかる。

20

【0025】

[実施例 3]

実施例 1 で用いた正極を下記の手法で作成した正極に代えた以外は、実施例 1 と同様にして評価セルを作製した。すなわち、まず、導電助剤としてのケッチェンブラック (KB, ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製 ECP600JD) とニッケル粉末 (Ni) と結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを、それぞれの重量が 47.5 : 47.5 : 5 になるように混合した。これを 14 mm の SUS メッシュに圧着したものを正極とし、電池組み付け直前に 80 で 10 時間減圧乾燥して用いた。

30

【0026】

こうした得られた正極を用いて実施例 1 と同様にして評価セルを作製し、実施例 1 と同様の条件で評価を行った。その結果を図 4 に示す。図 4 から明らかなように、実施例 3 のリチウム硫黄電池は、正極面積あたり $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の高電流で充放電を行っても、2 サイクル目以降の充放電効率が略 100% であり、高出力と良好なサイクル特性を有しているといえる。また、実施例 3 では、実施例 1, 2 に比べてサイクル回数を重ねても充放電容量が低下しにくいことがわかる。

40

【0027】

[実施例 4]

実施例 1 で用いた正極を下記の手法で作成した正極に代えた以外は、実施例 1 と同様にして評価セルを作成した。すなわち、まず、ニッケルメッキを行うため、ケッチェンブラック (ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製 ECP600JD) とテフロン (ダイキン社製 テフロンは登録商標) とを重量が 90 : 10 となるように混合し、縦 $2 \text{ cm} \times$ 横 3 cm 、厚さ $t = 1 \text{ mm}$ に成形したものを一方の電極 (-) とした。また、も

50

う一方の電極(+)としてニッケル板を用い、0.1Aの低電流を3分間流すことでケッチェンブラック表面にニッケルメッキを行った。このとき用いたメッキ液の組成は、硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 240g/Lと塩化ニッケル($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 45g/L、ホウ酸(H_3BO_3) 30g/Lである。これを100mL用いてニッケルメッキを室温で行った。このようにして得られた負極を14mmに打ち抜いて評価セルの正極とした。

【0028】

こうして得られた正極を用いて実施例1と同様にして評価セルを作製し、実施例1と同様の条件で評価を行った。その結果を図5に示す。図5から、実施例4のリチウム硫黄電池は、正極面積あたり0.5mA/cm²の高電流で充放電を行っても、2サイクル目以降の充放電効率が略100%であり、高出力と良好なサイクル特性を兼ね備えていることがわかる。また、実施例4では、実施例1, 2に比べてサイクル回数を重ねても充放電容量がほとんど低下しないことがわかる。

10

【0029】

ちなみに、鉄-硫黄錯体を電解液に溶解する代わりに正極に鉄-硫黄錯体を担持させたところ、実施例1~4とほぼ同様の結果が得られた。これは、正極に担持された鉄-硫黄錯体が電解液に溶出して実施例1~4と同様の形態となり、その後充放電が繰り返されたためと考えられる。

【0030】

[比較例1]

実施例3のニッケル粉末を銅粉末に代えた以外は、実施例3と同様にして評価セルを作製した。この評価セルにつき、実施例1と同様の条件で評価を行った。その結果を図6に示す。図6から、銅を正極に用いた場合には、充電容量がサイクル回数を重ねると増加することがわかる。これは、おそらく正極の銅がイオン化して電解液に溶解することが原因で生じる自己放電現象によるものと考えられる。つまり、銅を正極に用いた場合には、実施例1~4と異なり、自己放電現象を抑制できないといえる。

20

【0031】

[比較例2]

実施例1の鉄-硫黄錯体を加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして評価セルを作製した。この比較例2は、実施例2の鉄-硫黄錯体を加えなかったこと以外は、実施例2と同様にして非水電解質電池を組み立てたということもできる。したがって、この比較例2は、実施例1の比較例であると共に実施例2の比較例でもある。この評価セルにつき、実施例1と同様の条件で評価を行った。その結果を図7に示す。図7から、比較例2では電池として機能しないことがわかる。つまり、実施例1~4では、電解液中に鉄-硫黄錯体が溶解しており、これが充電により正極に固定化され、更に引き続き行われる放電・充電でリチウムと可逆的に反応することで二次電池になるのに対し、比較例2では、電解液中に鉄-硫黄錯体が溶解していないため、電池にならなかったといえる。

30

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明のリチウム硫黄電池は、主に電気化学産業に利用可能であり、例えばハイブリッド車や電気自動車の動力源、携帯電話やパソコンなど民生用家電機器の電源、ロードレベリング(負荷平準化)などへの電気化学的デバイスに利用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】評価セル10の断面図である。

【図2】実施例1の放充電容量の変化を表すグラフである。

【図3】実施例2の放充電容量の変化を表すグラフである。

【図4】実施例3の放充電容量の変化を表すグラフである。

【図5】実施例4の放充電容量の変化を表すグラフである。

【図6】比較例1の放充電容量の変化を表すグラフである。

50

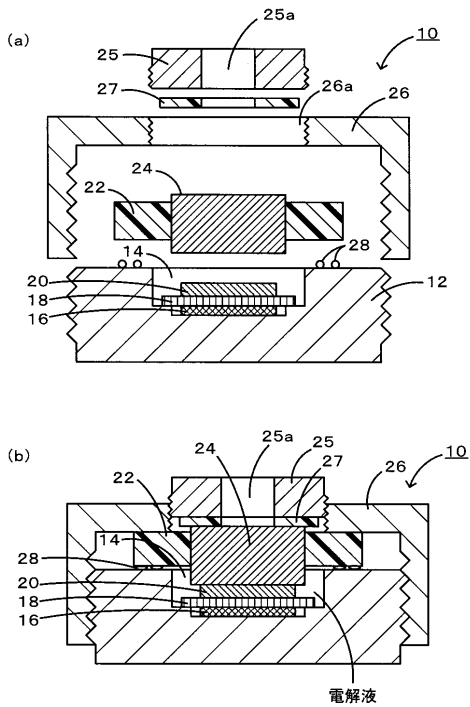
【図 7】比較例 2 の放充電容量の変化を表すグラフである。

【符号の説明】

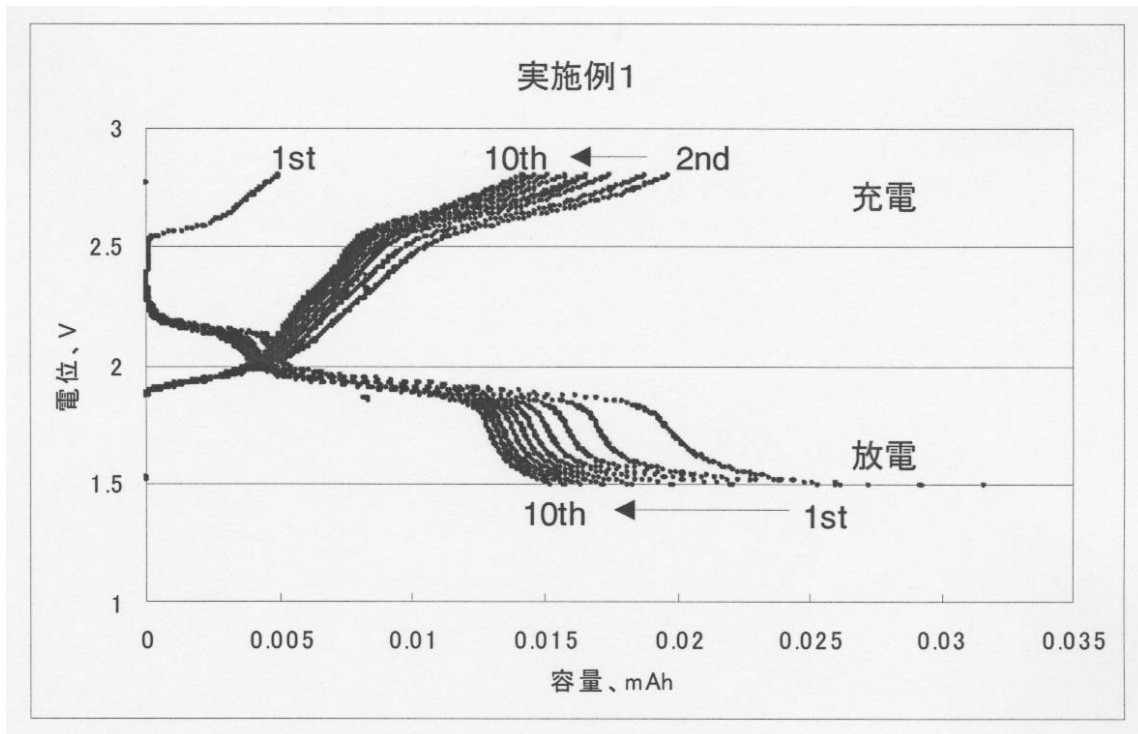
【 0 0 3 4 】

10 評価セル、12 円筒基体、14 キャビティ、16 負極、18 セパレータ、
20 正極、22 リング、24 円柱、25 加圧ボルト、25a 貫通孔、26 蓋
、26a 開口、27 絶縁用樹脂リング、28 パッキン。

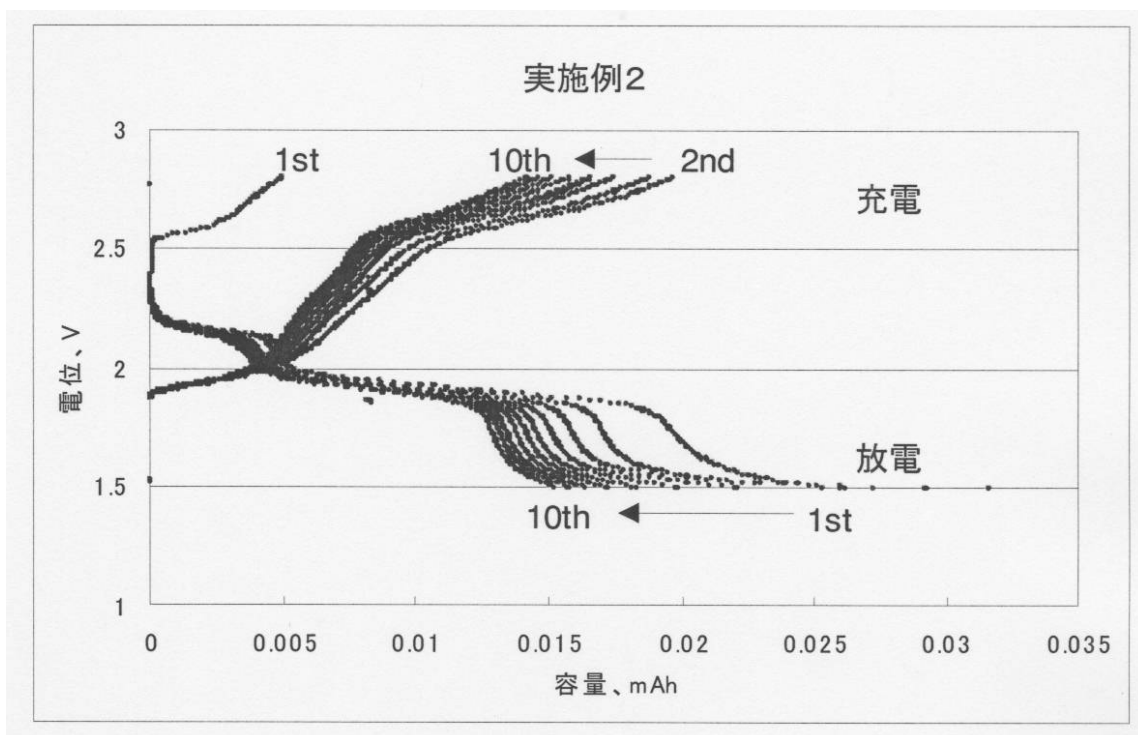
【 図 1 】



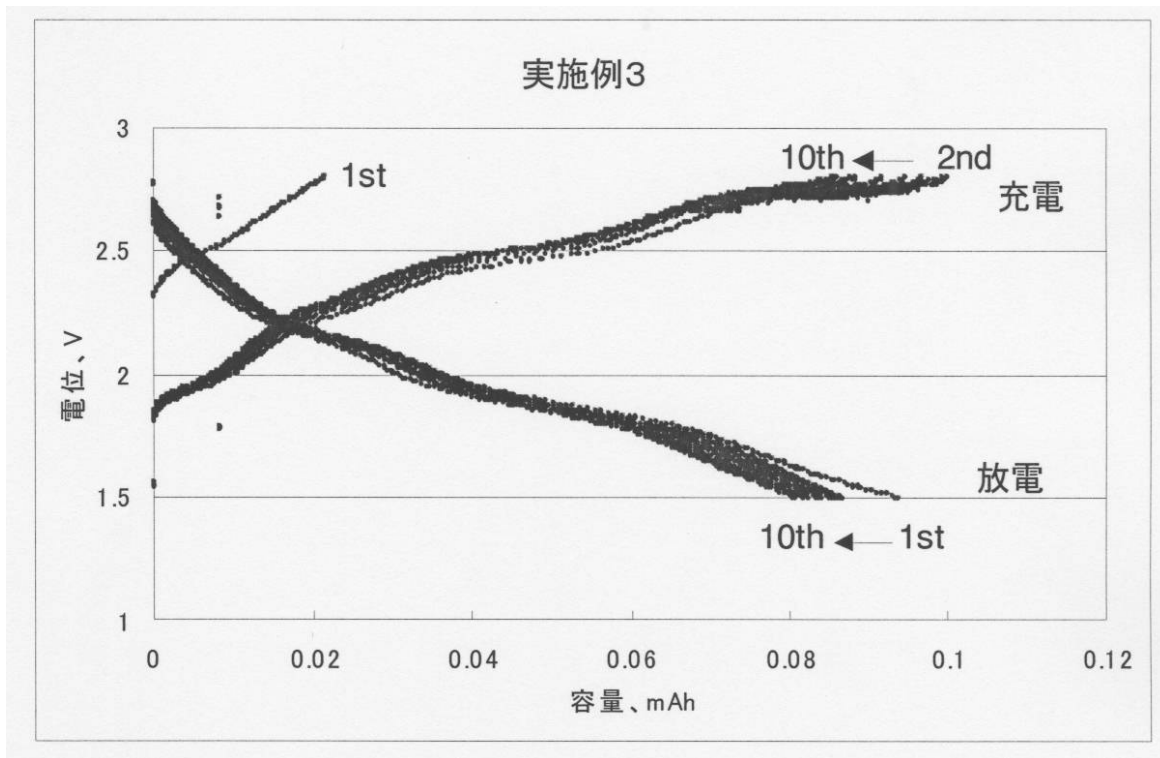
【 図 2 】



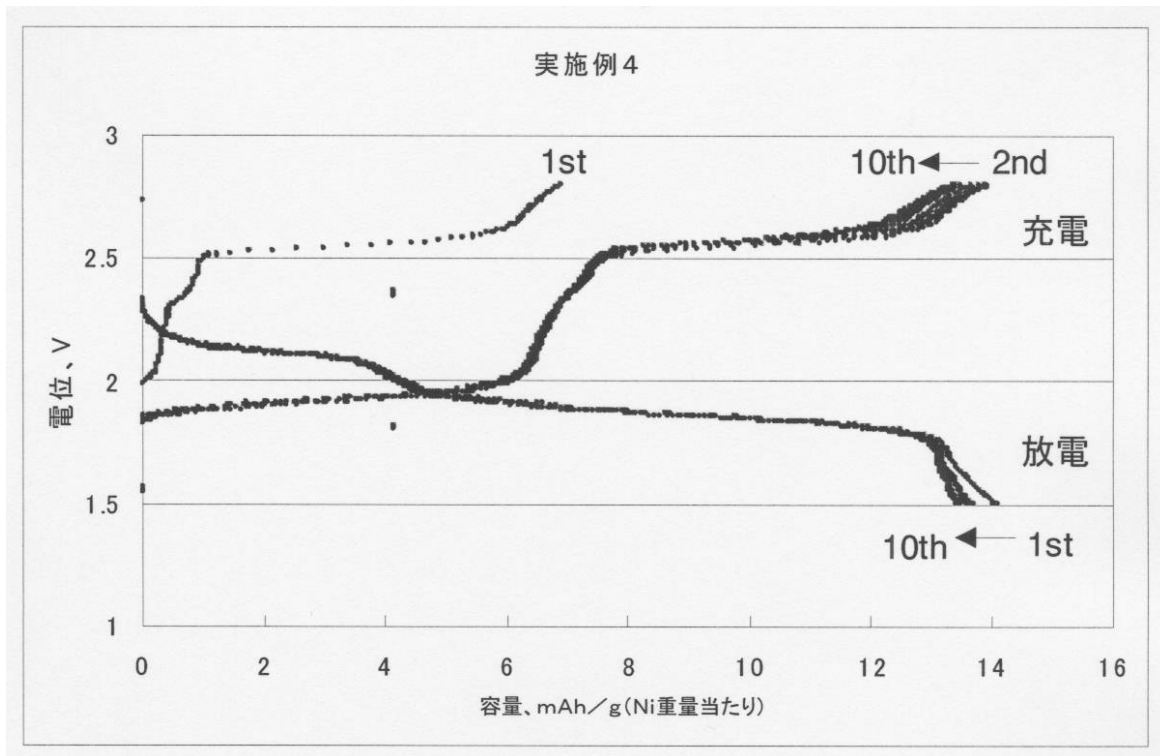
【 図 3 】



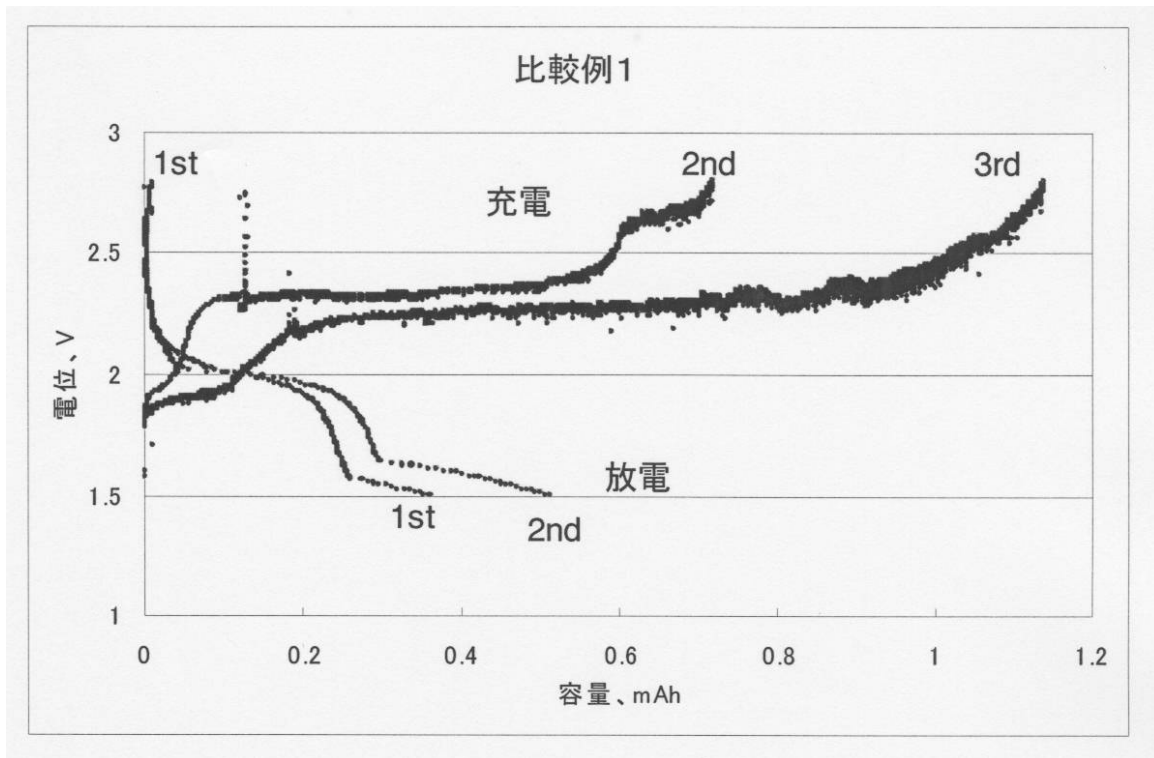
【図4】



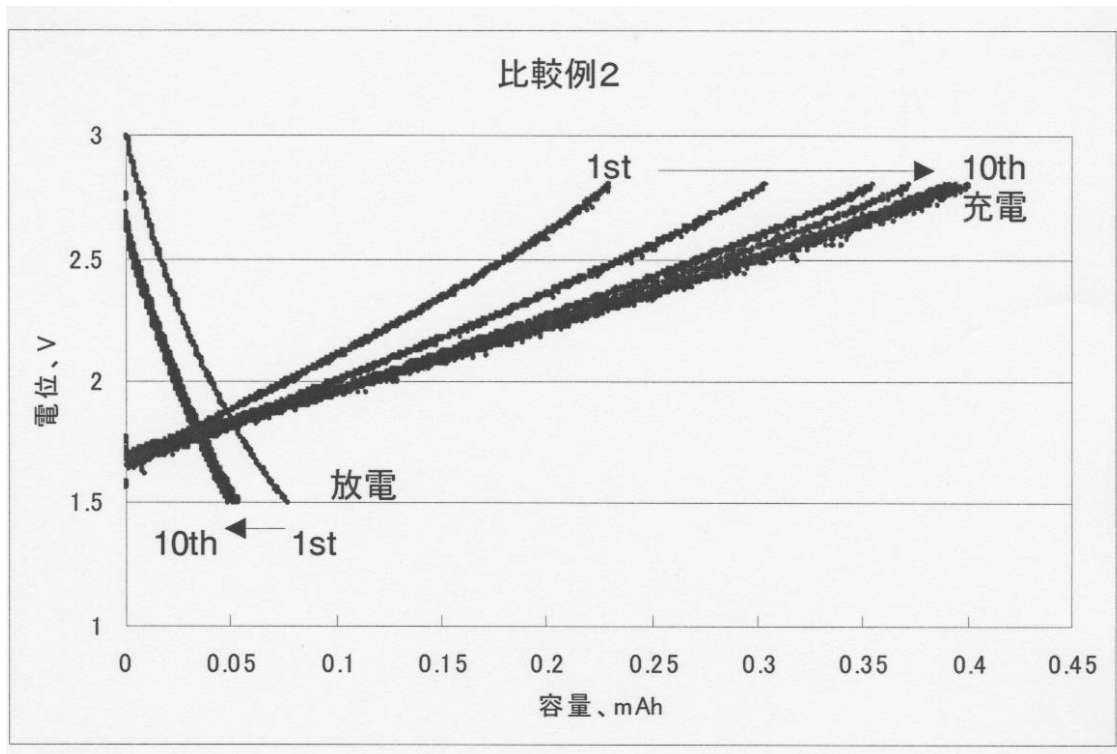
【図5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK01 AL02 AL03 AL04 AL06 AL12 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 AM09 DJ08 EJ01 HJ02
5H050 AA07 AA08 BA15 CA01 CB02 CB03 CB05 CB07 CB12 DA02
DA09 EA02 EA03 HA02