

(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2021-197216

(P2021-197216A)

(43) 公開日 令和3年12月27日(2021.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/136 (2010.01)	H O 1 M 4/136	5 H O 1 7
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M 4/66	5 H O 5 0
H O 1 M 4/80 (2006.01)	H O 1 M 4/80	Z
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	Z
H O 1 M 4/1397 (2010.01)	H O 1 M 4/1397	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2020-100730 (P2020-100730)
 (22) 出願日 令和2年6月10日 (2020.6.10)

(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104番地
 (71) 出願人 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (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 三栗谷 仁
 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

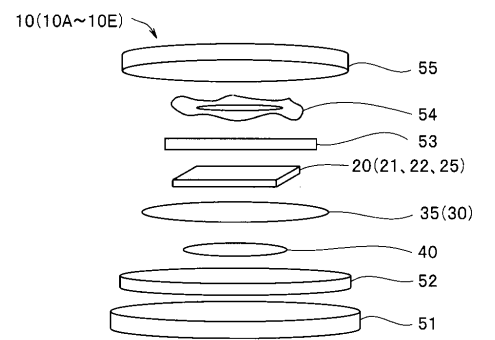
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池、および、リチウム硫黄二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率および容量維持率の高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、アルミニウムまたはニッケルを主成分とし、気孔率が50%以上98%以下である多孔金属である集電体21と、前記集電体21に配設された硫黄担持量が、 4 mg/cm^2 以上の正極活物質22と、前記正極活物質を覆う、スルホン酸基を有するポリマー膜25と、を具備する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルミニウムまたはニッケルを主成分とし、気孔率が 50% 以上 98% 以下である多孔金属である集電体と、

前記集電体に配設された硫黄担持量が、 4 mg/cm^2 以上の正極活物質と、

前記正極活物質を覆う、スルホン酸基を有するポリマー膜と、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】

前記ポリマー膜が、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸と架橋剤と開始剤とを含むモノマー溶液の紫外線硬化処理によって作製されてい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】

前記架橋剤が、テトラエチレングリコールジアクリレートまたはメチレンビスアクリルアミドであることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 4】

前記開始剤が、アゾビス(メチルポロピオンアミジン)二塩酸塩であ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】

前記ポリマー膜が、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 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】

集電体に正極活物質を配設することによって正極を作製する工程と、

スルホン酸基を有するモノマーと架橋剤と開始剤とを含むモノマー溶液を前記正極に塗布し、前記正極活物質をモノマー膜によって覆う工程と、

前記モノマー膜に紫外線を照射する工程と、を順に含むことを特徴とするリチウム硫黄二次電池の製造方法。

【請求項 7】

前記集電体が、アルミニウムまたはニッケルを主成分とし、気孔率が 50% 以上 98% 以下である多孔金属であり、前記正極の硫黄担持量が、 4 mg/cm^2 以上であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム硫黄二次電池の製造方法。

30

【請求項 8】

前記モノマーが、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸であることを特徴とする請求項 7 に記載のリチウム硫黄二次電池の製造方法。

【請求項 9】

前記架橋剤が、テトラエチレングリコールジアクリレートまたはメチレンビスアクリルアミドであることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム硫黄二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記開始剤が、アゾビス(メチルポロピオンアミジン)二塩酸塩であることを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム硫黄二次電池の製造方法。

40

【請求項 11】

前記モノマー溶液が、リチウム塩を含むことを特徴とする請求項 9 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、モノマー膜に覆われた正極を具備するリチウム硫黄二次電池、および、モノマー膜に覆われた正極を具備するリチウム硫黄二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

携帯電話端末の普及、および、電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望

50

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 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 LiCoO_2 の理論容量 (約 140 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。

【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、単体硫黄 (S_8) が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。一方、負極では、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、 Li_2S 生成のためのLi源となる。

10

【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、容量維持率が低下する。

【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。

20

【0007】

特開2005-79096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。

【0008】

しかし、上記電池では、容量維持率、例えば、初期容量に対する10サイクル後の容量は60%であった。これは、上記高分子フィルムは、多硫化リチウムの電解液への溶出を十分に抑制できていないためと推察される。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-79096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、充放電効率および容量維持率の高いリチウム硫黄二次電池、および、充放電効率および容量維持率の高いリチウム硫黄二次電池の製造方法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】

40

【0011】

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池は、アルミニウムまたはニッケルを主成分とし、気孔率が50%以上98%以下である多孔金属である集電体と、前記集電体に配設された硫黄担持量が、 4 mg/cm^2 以上の正極活物質と、前記正極活物質を覆う、スルホン酸基を有するポリマー膜と、を具備する。

【0012】

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池の製造方法は、集電体に正極活物質を配設することによって正極を作製する工程と、スルホン酸基を有するモノマーと架橋剤と開始剤とを含むモノマー溶液を前記正極に塗布し、前記正極活物質をモノマー膜によって覆う工程と、前記モノマー膜に紫外線を照射する工程と、を順に含む。

50

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施形態によれば、充放電効率および容量維持率の高いリチウム硫黄二次電池、および、充放電効率および容量維持率の高いリチウム硫黄二次電池の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【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】実施形態のリチウム硫黄二次電池の正極の多孔金属の写真である。

【図3】第2実施形態のリチウム硫黄二次電池の充放電特性を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

<第1実施形態>

図1に示すように、本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、多孔集電体21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。電池10は、コインセルケース51 / ガスケット52 / 負極40 / 電解液35を含むセパレータ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。

【0016】

正極20は、多孔金属である集電体21（図2）と、集電体21の内部空孔の壁面に配設されている硫黄系の正極活物質22と、を有する。

20

【0017】

正極20の母材である集電体21は、例えば、発泡アルミニウムであるセルメット（登録商標）である。正極活物質22は、単体硫黄（S）と結着剤と導電剤とを含む。

【0018】

集電体21は表面積が広い多孔体であるため、多くの正極活物質を担持できる。例えば、金属箔からなる集電体は、 $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 程度の硫黄しか担持できない。これに対して、後述するように、実施形態の集電体21の硫黄担持量は、 $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上である。このため、電池10は正極単位面積あたりのエネルギー密度が高い。

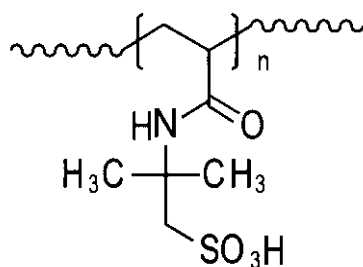
【0019】

正極活物質22は、ポリマー膜25によって覆われている。ポリマー膜25は、（式1）に示す直鎖高分子である分子量2,000、000のポリAMP S（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）である。ポリマー膜25は、電池組立後は、電解液が含浸したゲル電解質膜となっている。

30

【0020】

（式1）



40

【0021】

負極40は、厚さ200 μmの金属リチウム板である。

【0022】

負極40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

50

、リチウムイオンを吸蔵脱離する。

【0023】

正極20と負極40の間に配置されているセパレータ30は、必須の構成要素ではないが、セパレータ30は、極間距離を短くする機能および電解液35を担持する機能を有する。

【0024】

セパレータ30としては、例えば、電解液35を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、樹脂からなる多孔シートおよび不織布を挙げることができる。多孔シートは、例えば、多孔樹脂で構成される。電池10では、セパレータ30は、ポリプロピレン多孔シートである。

10

【0025】

電解液は、1モルのリチウム塩を、1、2-ジメトキシエタン(DME)1モルおよび1,3-ジオキソラン(DOL)1モルからなる溶媒に溶解した有機電解液である。

【0026】

リチウム塩は、Li-TFSI(リチウム(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド)である。

【0027】

リチウム塩として、例えば、(LiBF₄)、(Li[FSO₃])：リチウムビス(フルオロスルホニル)アミド)、または、(LiClO₄)を用いてもよい。電解液35の溶媒には、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメトキシエタン(DME)または、それらの混合物を用いてもよい。

20

【0028】

また、電解液35には、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体も、難揮発性、低粘性、高リチウムイオン濃度、高いリチウムイオン導電性を有するため、特に好ましく用いられる。また、非プロトン性溶媒和イオン液体に、溶媒を添加し、希釈した電解液も用いることができる。添加溶媒には、錯体の構造を壊さない溶媒が好ましく用いられる。このような添加溶媒としては、フッ素系の溶媒である、HF₂CF₂CH₂C-O-CF₂CF₂H、および、F₃CH₂C-O-CF₂CF₂Hなどのハイドロフルオロエーテル(HFE)が例示される。

30

【0029】

<電池の製造方法>

次に、電池10の製造方法を説明する。

【0030】

<ステップS10：正極作製工程>

【0031】

集電体21に用いたセルメットは、気孔率98%、比表面積8500m²/m³、孔径0.45mm、厚さ1.0mmである。

【0032】

集電体21の比表面積は、1500m²/m³以上が好ましく、3000m²/m³以上が特に好ましい。広い表面積を得るために、集電体21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%超の集電体21は機械的強度が弱く取り扱いが容易ではない。

40

【0033】

二次元表面を有する平板状の集電体の表面積は平面視寸法に比例する。これに対して三次元網目構造を有する集電体21の表面積は、平面視寸法(外面面積)および厚さに比例する。集電体21の表面積は、同じ平面視寸法の二次元表面を有する集電体の表面積の2倍以上が好ましく、5倍以上が特に好ましい。なお、技術的な観点から集電体21の表面積は、同じ平面視寸法の二次元表面を有する集電体の表面積の100倍以下である。

【0034】

50

比表面積は、例えば、静電容量法によって測定される。静電容量法は、試料の静電容量が表面積に比例することを利用する測定方法である。表面積が既知の金属板等を複数枚用意し、それぞれの静電容量を測定する。そして、「静電容量」対「面積」の検量線を作成することで、試料の表面積が検量法により算出される。一方、気孔率は、試料の比重と体積とから算出される。

【 0 0 3 5 】

なお、集電体 2 1 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の金属多孔体を用いることができる。金属表面にカーボンがコーティングされていてもよい。

【 0 0 3 6 】

正極活物質 2 2 は、硫黄系活物質である単体硫黄 (S) と導電剤である K B とを含むケッチェンブラック (K B) 複合体である。K B 複合体の重量比は、(S / K B = 6 / 4) である。結着剤は、C M C (カルボキシメチルセルロース) および S B R (スチレン・ブタジエン・ラバー) を含み、重量比は、(C M C / S B R = 2 / 1) である。結着剤は、電解液 3 5 と反応しないものであれば特に限定されることはなく、例えば、P V D F (ポリフッ化ビニリデン)、または、ポリテトラフルオロエチレンでもよい。正極活物質 2 2 の重量比は、(K B 複合体 / K B / 結着剤 = 6 0 / 3 0 / 3) である。

【 0 0 3 7 】

正極活物質 2 2 は、S / K B 複合体と結着剤とに適量の N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を加えて混練して得られた活物質スラリーを、集電体 2 1 に滴下してから、乾燥することにより配設される。

【 0 0 3 8 】

第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の集電体 2 1 の表面 (主面) に活物質スラリーを滴下すると、活物質スラリーは多孔体である集電体 2 1 の内部の空間に吸い込まれていく。適量のスラリーを滴下後に、6 0 にて 2 4 時間の乾燥処理を行い、集電体 2 1 の内部の壁面に正極活物質 2 2 を配設した。

【 0 0 3 9 】

なお、正極活物質 2 2 の硫黄量 (担持量) は、活物質配設の前後の重量測定から算出される。集電体 2 1 に配設された活物質 2 2 の硫黄量は、主面の面積を基準とすると、1 0 . 0 m g / c m ² であった。

【 0 0 4 0 】

< ステップ S 2 0 : ポリマー膜配設工程 >

正極活物質 2 2 が配設された正極 2 0 に、(式 1) に示したスルホン酸基を有するポリマーの 1 5 重量水溶液をディップコーティングした。そして、6 0 にて 1 5 時間の減圧乾燥を行うことで、正極活物質 2 2 がポリマー膜 2 5 によって覆われた正極 2 0 が作製された。

【 0 0 4 1 】

ポリマー膜 2 5 を配設する前の正極 2 0 の重量 W 1 に対して、ポリマー膜 2 5 を配設後の正極の重量 W 2 は、1 1 9 重量 % であった。

【 0 0 4 2 】

< ステップ S 3 0 : 組立工程 >

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、正極 2 0 に電解液 3 5 を滴下してから、正極 2 0 の上にセパレータ 3 0 が配設される。さらに、セパレータ 3 0 に電解液 3 5 を適量加えてから、6 0 で 6 0 分間保持することによって電解液 3 5 をセパレータ 3 0 に浸漬させた。

【 0 0 4 3 】

正極 2 0 の上のセパレータ 3 0 に負極 4 0 を配設し、さらに電解液 3 5 を注入した後、2 0 3 2 型のコインセルケース 5 1 (S U S 3 0 4 製、厚さ 3 . 2 m m) に入れて、負極 4 0 の上にセパレータ 3 0 を載置した。セパレータ 3 0 の上にスプリングワッシャー 5 4 を配置した。スプリングワッシャー 5 4 の上から上蓋 5 5 でコインセルケース 5 1 を封止

10

20

30

40

50

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。

【0044】

組立工程では、正極活物質を含む正極 20 と、負極活物質を含む負極 40 とは、電解液 35 を含むセパレータ 30 を間に挟んだ状態において、コインセルケース 51 の内部に封止される。

【0045】

< 電池の特性 >

上記方法で作製した実施形態の電池 10 の特性評価結果を以下に示す。なお、比較のため、電池 10 と同じ構成で、正極 20 にポリマー膜 25 が配設されていない比較例の電池 110 も作製し、同様に評価した。

10

【0046】

充放電評価は、カットオフ電位を、 $1.5\text{ V} - 3.0\text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 、充放電速度を 0.1 C 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、 $1.5\text{ V} - 3.0\text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 、走査速度を 0.1 mV/s とした。なお、充放電速度の 0.1 C は、10 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。) である。

【0047】

電池 10、110 の 2 サイクル目の容量は、ともに、約 900 mAh/g-S であった。しかし、10 サイクル後に、電池 10 は、容量維持率が 83% 、充放電効率が 90% であったのに対して、電池 110 は、容量維持率が 77% 、充放電効率は、 80% 以下であった。

20

【0048】

電池 10 は、ポリマー膜 25 によって、正極 20 からの硫黄の溶出が防止されているために、電池 110 よりも、容量維持率および充放電効率がよい。

【0049】

特に、電池 10 は、ポリマー膜 25 がスルホン酸基を有するために、マイナス電荷の多硫化アニオンは、強いマイナス電荷を有するスルホン酸基との反発によって正極 20 からの溶出が防止される。すなわち、スルホン酸基を有するポリマー膜 25 は、スルホン酸基を有していないポリマー膜よりも、多硫化アニオンの電解液への溶出を抑制している。

30

【0050】

< 第 2 実施形態 >

第 2 実施形態の電池 10A は、ポリマー膜 25A だけが、電池 10 のポリマー膜 25 と異なる。このため、他の構成要素の説明は省略する。

【0051】

電池 10A のポリマー膜 25A は、スルホン酸基を有するモノマーと、架橋剤と開始剤とを含むモノマー膜の紫外線硬化処理によって作製される。

【0052】

電池 10A の製造方法は、ステップ S10 (正極作製工程) および、ステップ S30 (組立工程) は、電池 10 の製造方法と略同じである。一方、ポリマー膜配設工程 (ステップ S20) は、モノマー膜配設工程 (ステップ S22) と、紫外線硬化工程 (ステップ S24) とを含む。

40

【0053】

< ステップ S22 : モノマー膜配設工程 >

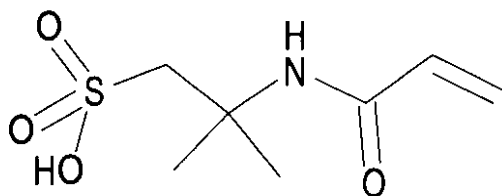
スルホン酸基を有するモノマーと架橋剤と開始剤とを含むモノマー溶液を、正極活物質 22 が配設された正極に塗布し、正極活物質 22 をモノマー膜によって覆う。

【0054】

モノマーは、(式 2) に示す、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) である。

(式 2)

50

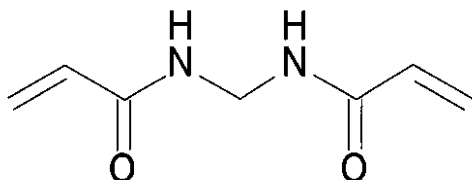


【 0 0 5 5 】

架橋剤は、(式3)に示す、N,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)である。

10

(式3)

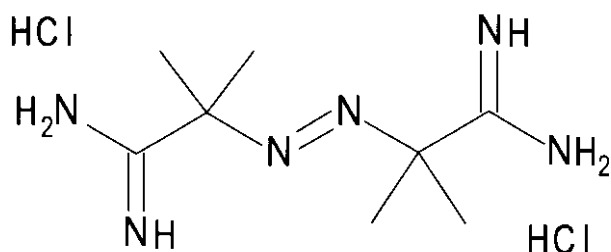


【 0 0 5 6 】

開始剤は、(式4)に示す、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(AMPA)である。

20

(式4)



【 0 0 5 7 】

30

モノマー溶液は、1.8ミリモルのモノマーと、0.2ミリモルの架橋剤と、0.09ミリモルの開始剤とを、3mLの水に溶解することによって調製した。すなわち、モノマー溶液の(モノマー：架橋剤：開始剤)のモル比は、(9：1：0.45)である。

【 0 0 5 8 】

活物質22が配設された集電体21にモノマー溶液が含浸されてから、15時間の真空乾燥(40)が行われることによって、モノマー膜が作製された。

【 0 0 5 9 】

<ステップS24：紫外線硬化工程>

モノマー膜に紫外線を照射することによって、正極活物質22を覆う、スルホン酸基を有するポリマー膜25Aが作製された。

40

【 0 0 6 0 】

例えば、波長365nm、1080mW/cm²の紫外線が20秒間、モノマー膜に照射された。

【 0 0 6 1 】

なお、モノマー膜を配設前の正極の重量W1に対する、ポリマー膜25Aを配設した正極の重量W2は225%であった。すなわち、ポリマー膜25Aの重量は、ポリマー膜25Aを配設前の正極の重量に対して125重量%であった。

【 0 0 6 2 】

図3に、電池10Aのサイクル特性を示す。初期容量は約900mAh/g-Sであった。10サイクル後における、容量維持率は、88%であり、図示しないが充放電効率は

50

95%である。さらに、25サイクルにおける容量維持率は、78%であり、充放電効率は95%であった。

【0063】

電池10Aが、電池10よりも高性能な原因は、ポリマー膜25、25Aの構造の相違である。ポリマー膜25Aは、化学架橋型であるため、分子間のつなぎ目である架橋点が多く、3次元の緻密な網目構造を形成しているスルホン酸ネットワークポリマーである。

【0064】

ポリマー膜25Aは、3次元の緻密な網目構造によって、物理的に多硫化アニオンを通過しにくい。さらに、ポリマー膜25Aでは、多硫化アニオンとスルホン酸基との電的反発作用も、3次元の緻密な網目構造によって強化されている。

10

【0065】

スルホン酸基が緻密な網目構造を形成しているポリマー膜25Aの狭い隙間に含浸している電解液には、正極活物22において生成された多硫化アニオンは溶出し難い。

【0066】

なお、ポリマー膜25Aがアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸と架橋剤と開始剤を含むモノマー溶液の紫外線硬化処理によって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、非常に困難で非現実的である。

【0067】

なお、ポリマー膜25Aの重量W2がポリマー膜25Aを配設前の正極の重量W1に対して150重量%の電池では、サイクル特性が電池10Aほどは良くなかった。また、ポリマー膜25Aの重量がポリマー膜25Aを配設前の正極の重量に対して250重量%の電池では、抵抗が高くレート特性が電池10Aほどは良くなかった。このため、ポリマー膜25の重量は、ポリマー膜25を配設前の正極の重量に対して50重量%超かつ150重量%未満であることが好ましい。

20

【0068】

なお、スルホン酸基を有するモノマーは、スルホン酸基を有していれば、AMPSに限られるものではない。例えば、モノマーとして、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、アクリル酸エチルスルホン酸、アクリル酸ブチルスルホン酸、イソプレンスルホン酸を挙げることができる。

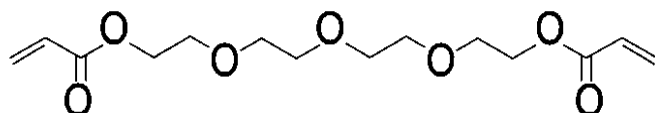
30

【0069】

また、架橋剤も、MBAに限られるものではない。例えば、架橋剤として、(式5)に示す、N、N'-テトラエチレングリコールジアクリラートを用いたポリマー膜25Bを有する電池10Bの特性(容量維持率、充放電効率)は、電池10Aと略同じ特性であった。

【0070】

(式5)



40

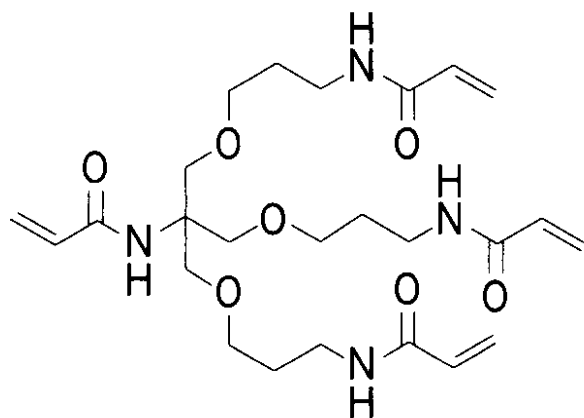
【0071】

一方、架橋剤として、(式6)に示す化合物を用いたポリマー膜25Cを有する電池10Cの特性(容量維持率、充放電効率)は、電池10A、10Bよりも、やや低下した。

【0072】

(式6)

N,N'-{[(2-acrylamido-2-[(3-acrylamidopropoxy)methyl]propane-1,3-diyl)bis(oxy)]bis(propane-1,3-diyl)}diacrylamide



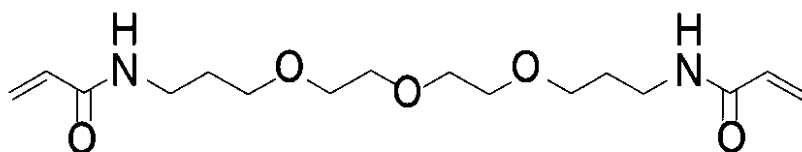
10

【 0 0 7 3 】

また、架橋剤として、(式7)に示す化合物を用いたポリマー膜25Dを有する電池10Dの特性(容量維持率、充放電効率)は、電池10Cと同程度であった。

【 0 0 7 4 】

(式7)



20

N,N'-diacryloyl-4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine

【 0 0 7 5 】

なお、電池10C、10Dはいずれも、電池10よりは高特性であった。

【 0 0 7 6 】

架橋剤としては官能基としてラジカル重合性の官能基、特にビニル基を有する架橋剤が好ましい。架橋剤が有する官能基の数は2以上であればよい。例えば、架橋剤として、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体等のエステル系単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体等の不飽和カルボン酸単量体、無水マレイン酸単量体を用いてもよい。

30

【 0 0 7 7 】

架橋剤の具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P、P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N、N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1、2-ポリブタジエンが挙げられる。

40

【 0 0 7 8 】

また、開始剤は、光によって分解し開始ラジカルを発生する化合物であればよい。開始剤として、例えば、アシルホスフィンオキサイド、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジル、ベンゾフェノン、および、アンスラキノン、および、水溶性アゾ系開始剤から選ばれる1種以上を用いてもよい。

【 0 0 7 9 】

開始剤の具体例としては、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2、2-ジメトキシ-1、2-ジフェニルエタ

50

ン - 1 - オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3 - メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4、4' - ジメトキシベンゾフェノン、4、4' - ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、2、4、6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス - (2、6 - ジメトキシベンゾイル) - 2、4、4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、オリゴ(2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - (1 - メチルピニル)フェニル)プロパノン)が挙げられる。

【0080】

< 第3実施形態 >

第3実施形態の電池10Eは、電池10A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。

【0081】

電池10Eでは、重合前のモノマー溶液が、リチウム塩を含む。すなわち、電池10Eのポリマー膜25Eは、組立工程の前から、リチウム塩を含む。

【0082】

電池10Eのポリマー膜25Eを製造するためのモノマー溶液は、1.8ミリモルのAMP Sと、0.2ミリモルのMBAAと、0.09ミリモルのAMPAと、0.5ミリモルのLi-TFSIと、を、3mLの水に溶解することによって調製した。

【0083】

電池10Eの10サイクルにおける充放電効率は98%であった。さらに、50サイクルにおける充放電効率も98%であった。

【0084】

さらに、電池10Eは1Cにおける放電量が0.1Cにおける放電容量の64%と、電池110と略同じレート特性であった。なお、電池10Eの抵抗値(DC)は、電池10Bの2/3であった。

【0085】

モノマー溶液に加えるリチウム塩は、モノマーに対して、10モル%以上が好ましい。リチウム塩の添加量が、前記範囲未満では効果が顕著ではない。なお、リチウム塩の添加量の上限は、1モル%程度である。

【0086】

なお、以上の説明では、簡単な構造の電池10等について説明した。しかし、本発明の電池は、電池10等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。

【0087】

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】

【0088】

10、10A～10E・・・リチウム硫黄二次電池

20・・・正極

21・・・集電体

22・・・正極活物質

25、25A～25E・・・ポリマー膜

10

20

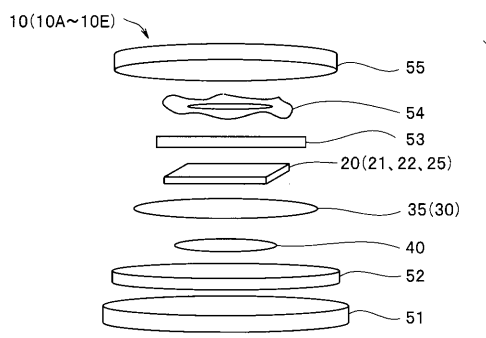
30

40

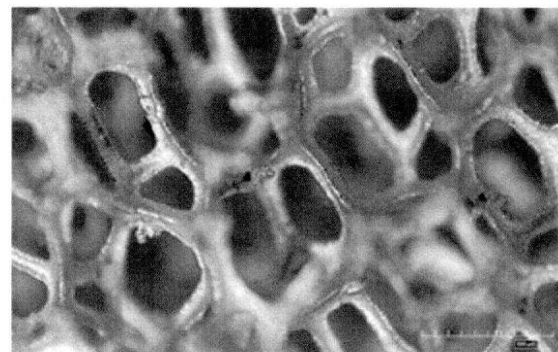
50

- 3 0 . . . セパレータ
- 3 5 . . . 電解液
- 4 0 . . . 負極
- 5 1 . . . コインセルケース
- 5 2 . . . ガasket
- 5 4 . . . スプリングワッシャー
- 5 5 . . . 上蓋

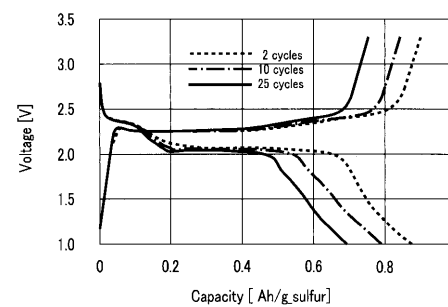
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 山吹 一大

山口県宇部市常盤台 2 丁目 1 6 - 1 国立大学法人山口大学工学部内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC25 EE04 EE05 HH02

5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA11 CB07 CB12 DA06 DA08 EA23

FA02 FA18 GA22 HA08 HA09