

(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2021-44076

(P2021-44076A)

(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 1 7
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H O 2 1
HO 1 M 50/409 (2021.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 9
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 C	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2019-162978 (P2019-162978)	(71) 出願人	899000068
(22) 出願日	令和1年9月6日 (2019.9.6)		学校法人早稲田大学
			東京都新宿区戸塚町1丁目104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
		Fターム(参考)	5H017 AA03 CC28 EE05
			5H021 CC13 EE03 EE04
			5H029 AJ03 AK05 AL06 AL12 BJ03
			CJ15 DJ07 DJ09 EJ12 HJ01
			最終頁に続く

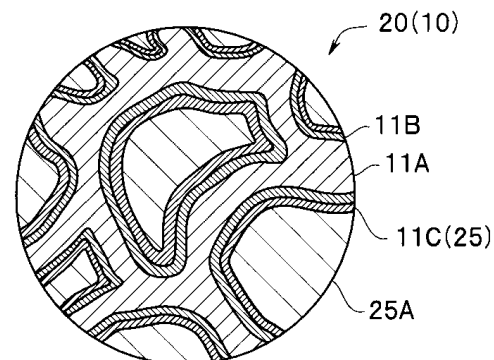
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池、および、リチウム硫黄二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 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10を提供する

【解決手段】 リチウム硫黄二次電池10は、正極20と、負極40と、正極20と負極40との間に配設されているセパレータ電解液35を含むセパレータ30と、を具備し、正極20が、多孔金属11Aと、多孔金属11Aの内部の壁面に配設されている正極活物質11Bと、正極活物質11Bを覆っている、第1の正極電解液25を含有している固体電解質である紫外線硬化型の樹脂11Cと、を含む。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、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電解液を含むセパレータと、を具備し、

前記正極が、多孔金属の内部の壁面に配設されている正極活物質と、前記正極活物質を覆っている、第 1 の正極電解液を含有している固体電解質である紫外線硬化型の樹脂と、を含むことを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

【請求項 2】

前記多孔金属が、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】

前記第 1 の正極電解液が、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 または請求項 2 に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 4】

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 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 5】

前記樹脂の周囲に、前記第 1 の正極電解液よりも低粘度の第 2 の正極電解液が充填されてい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】

前記正極活物質の周囲に、前記第 1 の正極電解液を含有する前記固体電解質である前記樹脂が隙間無く充填されてい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。

【請求項 7】

前記セパレータが、前記セパレータ電解液を含有している固体電解質である前記樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 8】

前記セパレータが、多孔体と、前記多孔体の内部の空間を充填している前記固体電解質である前記樹脂と、を含む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。

30

【請求項 9】

前記セパレータ電解液が、前記第 1 の正極電解液よりも、低粘度であることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄二次電池。

【請求項 10】

正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配設されている、セパレータ電解液を含むセパレータと、を具備し、前記正極が、多孔金属と、前記多孔金属の内部の壁面に配設されている正極活物質と、前記正極活物質を覆っている、第 1 の正極電解液を含有している固体電解質である紫外線硬化型の樹脂と、を含むリチウム硫黄二次電池の製造方法であって、

40

第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の前記多孔金属の内部の壁面に硫黄を配設する工程と、

前記硫黄を覆うように、前記第 1 の正極電解液を含有している未硬化の前記樹脂を配設する工程と、

前記樹脂を硬化処理し固体化する工程と、

前記正極の前記多孔金属の前記第 1 の主面に金属リチウム板を当接する工程と、

前記多孔金属の前記第 2 の主面と前記金属リチウム板との間に電流を印加し、前記正極の硫黄を硫化リチウムに酸化する工程と、

前記第 1 の主面から前記金属リチウム板を剥離する工程と、

前記正極活物質として硫化リチウムを含む前記正極と、負極活物質として炭素を含む前

50

記負極とを、前記セパレータを間に挟んだ状態において封止する組立工程と、を具備することを特徴とする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、多孔集電体を含む正極を具備するリチウム硫黄二次電池、および、多孔集電体を含む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、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。

【0003】

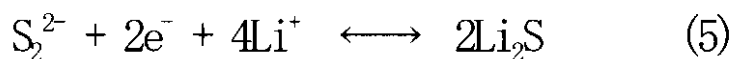
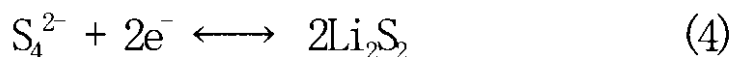
リチウムイオン二次電池よりも、さらに高容量の二次電池として、正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄電池が注目されている。硫黄は理論容量が1670mAh/g程度であり、リチウムイオン電池の代表的な正極活物質である LiCoO_2 （約140mAh/g）よりも、理論容量が10倍程度高い。また、硫黄は低コストかつ資源が豊富である。

【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。

【0005】

（反応式1～5）



【0006】

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。

【0007】

充電中に、電解液に溶出した多硫化物アニオンは、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。

【0008】

特開2012-109223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。

【 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。

【 0 0 1 0 】

電池のエネルギー密度向上には、より多くの正極活物質を正極に担持することが有効である。特開 2 0 1 8 - 2 0 0 8 2 7 号公報には、表面積の広いニッケル多孔体の内部の壁面に、正極活物質である硫化ニッケルを生成した、多孔集電体を含むリチウム硫黄二次電池が開示されている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 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

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 8 - 2 0 0 8 2 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

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、および、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の製造方法を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池は、正極と、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電解液を含むセパレータと、を具備し、前記正極が、多孔金属の内部の壁面に配設されている正極活物質と、前記正極活物質を覆っている、第 1 の正極電解液を含有している固体電解質である紫外線硬化型の樹脂と、を含む。

【 0 0 1 4 】

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、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配設されている、セパレータ電解液を含むセパレータと、を具備し、前記正極が、多孔金属と、前記多孔金属の内部の壁面に配設されている正極活物質と、前記正極活物質を覆っている、第 1 の正極電解液を含有している固体電解質である紫外線硬化型の樹脂と、を含むリチウム硫黄二次電池の製造方法であって、第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の前記多孔金属の内部の壁面に硫黄を配設する工程と、前記硫黄を覆うように、前記第 1 の正極電解液を含有している未硬化の前記樹脂を配設する工程と、前記樹脂を硬化処理し固体化する工程と、前記正極の前記多孔金属の前記第 1 の主面に金属リチウム板を当接する工程と、前記多孔金属の前記第 2 の主面と前記金属リチウム板との間に電流を印加し、前記正極の硫黄を硫化リチウムに酸化する工程と、前記第 1 の主面から前記金属リチウム板を剥離する工程と、前記正極活物質として硫化リチウムを含む前記正極と、負極活物質として炭素を含む前記負極とを、前記セパレータを間に挟んだ状態において封止する組立工程と、を具備する。

30

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

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、および、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の製造方法を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 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正極の多孔金属の写真である。

50

【図 3】第 1 実施形態のリチウム硫黄二次電池の正極の多孔金属の断面模式図である。

【図 4】第 1 実施形態のリチウム硫黄二次電池の正極の製造方法を説明するための断面模式図である。

【図 5】第 1 実施形態のリチウム硫黄二次電池の正極の断面模式図である。

【図 6】第 1 実施形態のリチウム硫黄二次電池および比較例のリチウム硫黄二次電池のクーロン効率を示すグラフである。

【図 7】第 1 実施形態の変形例 1 のリチウム硫黄二次電池の正極の断面模式図である。

【図 8】第 1 実施形態の変形例 2 のリチウム硫黄二次電池の製造方法のフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

10

【0017】

< 第 1 実施形態 >

< 電池の構成 >

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 / セパレータ電解液 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。

【0018】

20

正極 20 は、多孔金属である集電体 11A（図 2、図 3）と、集電体 11A 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 11B（図 4）と、正極電解液 25 を含む固体電解質である樹脂 11C（図 5）と、液体の正極電解液 25A（図 5）と、を有する。

【0019】

正極 20 の母材である集電体 11A 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 11B は、単体硫黄（S）と結着剤と導電剤とを含む。紫外線硬化型の樹脂 11C は、リチウム塩が溶解している正極電解液 25 を含有する固体電解質である。

【0020】

集電体 11A 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 mg/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 11A は、 4.0 mg/cm^2 以上の硫黄が担持できる。このため、電池 10 はエネルギー密度が高い。

30

【0021】

樹脂 11C は、リチウム塩が溶解している第 1 の正極電解液 25 を含む紫外線硬化型樹脂である。第 1 の正極電解液 25 は、リチウム塩 1 モルを、G1（モノグライム）0.5 モルおよび G3（トリグライム）0.5 モルからなる溶媒に溶解し、添加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 モルにて希釈したグライム系溶媒和イオン液体である。リチウムカチオンは樹脂 11C を通過できるが多硫化物アニオンは樹脂 11C を通過できない。

40

【0022】

第 2 の正極電解液 25A 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体である。第 2 の正極電解液 25A は第 1 の正極電解液 25 よりも低粘度である。

【0023】

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。

【0024】

負極 40 は、厚さ $200 \mu\text{m}$ の金属リチウム板である。

【0025】

50

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セパレータ電解液 35 の担持機能を有する。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。

【0026】

< 電池の製造方法 >

集電体 11A に用いたセルメットは、気孔率 98%、比表面積 $8500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 、孔径 0.45 mm、厚さ 1.4 mm である。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 0.3 mm 程度に圧縮されて、集電体 11A として用いられた。圧縮処理されている集電体 11A は、気孔率 85% であった。

【0027】

集電体 11A の比表面積は、 $1500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 以上が好ましく、 $3000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 以上が特に好ましい。広い表面積を得るために、集電体 11A 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 11A は機械的強度が弱く取り扱いが容易ではない。

【0028】

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 11A 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 11A 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 11A 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。

【0029】

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。

【0030】

< ステップ S10：硫黄配設工程 >

正極活物質 11B は、硫黄系活物質である単体硫黄（S）と導電剤である KB とを含むケッチェンブラック（KB）複合体である。KB 複合体の重量比は、 $(S / KB = 6 / 4)$ である。結着剤は、CMC（カルボキシメチルセルロース）および SBR（スチレン・ブタジエン・ラバー）を含み、重量比は、 $(CMC / SBR = 2 / 1)$ である。結着剤は、正極電解液 25 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、PVDF（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 11B の重量比は、 $(KB \text{ 複合体} / KB / \text{結着剤} = 60 / 30 / 3)$ である。

【0031】

正極活物質 11B は、S / KB 複合体と結着剤とに適量の N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）を加えて混練して得られた活物質スラリーを、集電体 11A に滴下してから、乾燥することにより配設される。

【0032】

第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の集電体 11A 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 11A 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、60 にて 24 時間の乾燥処理を行い、集電体 11A の内部の壁面に正極活物質 11B を配設した（図 4）。

【0033】

活物質スラリーは界面張力により、多孔の集電体 11A の孔（空隙部）の内部に浸透する。このため、集電体 11A の孔の内面、すなわち、壁面を正極活物質 11B で覆うことが容易である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

活物質スラリーの乾燥温度は溶剤である、N - メチルピロリドンの沸点 (2 0 2) よりも、低く設定されているため、溶剤は急激に蒸発することなく、正極活物質 1 1 B が集電体 1 1 A の内部の壁面に層状に配設された。もちろん、乾燥工程において、徐々に温度を上昇し、最終的に溶剤の沸点以上にまで加熱されてもよい。しかし、少なくとも溶剤の 9 0 重量 % 以上が蒸発するまでは乾燥温度は沸点以下に保持されることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

集電体 1 1 A の内部の空間(void)は一時的に溶剤を含む正極活物質 1 1 B によって充填される。溶剤が蒸発すると、内部の壁面は正極活物質 1 1 B からなる活物質層によって覆われているが、空間の大きさに比較すると、後述するように活物質層の厚さは薄いために、集電体 1 1 A の多孔性が損なわれることはない。

10

【 0 0 3 6 】

なお、正極活物質 1 1 B の硫黄量 (担持量) は、活物質配設工程の前後の重量測定から算出される。集電体 1 1 A に配設された活物質 1 1 B の硫黄量は、主面の面積を基準とすると、 $10.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

【 0 0 3 7 】

< ステップ S 2 0 : 樹脂配設工程 >

リチウム塩が溶解している第 1 の正極電解液 2 5 を含有する、未硬化のため流動性のある紫外線硬化型の樹脂 1 1 C が、多孔の集電体 1 1 A の活物質 1 1 B の上に配設される。すなわち、正極活物質 1 1 B と同じように、液状の樹脂 1 1 C は界面張力により、多孔の集電体 1 1 A の孔 (空隙部) の内部に浸透する。

20

【 0 0 3 8 】

樹脂 1 1 C は、エトキシシロートリメチロールプロパントリアクリレート (E T P T A) である。すでに説明したように、第 1 の正極電解液 2 5 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。

【 0 0 3 9 】

第 1 の正極電解液 2 5 には、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。グライムには、モノグライム (G 1 : 1 , 2 ジメトキシエタン) 、ジグライム (G 2 : ジエチレングリコールジメチルエーテル) 、トリグライム (G 3 : トリエチレングリコールジメチルエーテル) 、または、テトラグライム (G 4 : テトラエチレングリコールジメチルエーテル) 等を用いる。

30

【 0 0 4 0 】

溶媒和イオン液体に、さらに溶媒を添加してもよい。添加溶媒には、フッ素系溶媒である、 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、および、 $\text{F}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ などのハイドロフルオロエーテル (H F E) が例示される。溶媒の添加量は、例えば、イオン伝導率 (3 0) が、 $0.1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上、粘度 (3 0) が、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下となるように設定される。

【 0 0 4 1 】

樹脂 1 1 C の、第 1 の正極電解液 2 5 / E T P T A / 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 (H M P P) である。

40

【 0 0 4 2 】

< ステップ S 3 0 : 硬化工程 >

紫外線ランプを用いて、集電体 1 1 A に、 365 nm 、 $280 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外線を 2 0 秒間照射することによって、E T P T A は重合し、活物質 1 1 B を覆う固体電解質である樹脂 1 1 C となる。

【 0 0 4 3 】

樹脂 1 1 C は硬化処理されているために安定であり、第 1 の正極電解液 2 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、正極電解液 2 5 が蒸発したり変性したりすることがない。

50

【 0 0 4 4 】

なお、樹脂 1 1 C 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ていないためにおよそ实际的ではない。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。

【 0 0 4 5 】

樹脂 1 1 C の厚さは、例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。樹脂 1 1 C の厚さが、前記範囲未満では多硫化物イオンの遮蔽効果が十分ではなく、先記範囲超であると、正極電解液 2 5 を含んでいても電気抵抗が高くなる。

【 0 0 4 6 】

< ステップ S 4 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 に第 2 の正極電解液 2 5 A 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。セパレータ 3 0 にセパレータ電解液 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セパレータ電解液 3 5 をセパレータ 3 0 に浸漬させた。

【 0 0 4 7 】

第 2 の正極電解液 2 5 A には、プロピレンカーボネート等の一般的な非水溶媒を含む電解液を用いることができる。セパレータ電解液 3 5 は、第 2 の正極電解液 2 5 A と同じであるが、異なってもよい。セパレータ電解液 3 5 は、より大きな電流による充放電のためには、第 2 の正極電解液 2 5 A よりも低粘度であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

正極 2 0 の上のセパレータ 3 0 に負極 4 0 を配設し、さらにセパレータ電解液 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 製の厚さ 3.2 mm) 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 を封止し、図 1 に示す構造のリチウム硫黄電池 1 0 を作製した。なお、コインセルケース 5 1 の側壁にはガスケット 5 2 が介装されている。

【 0 0 4 9 】

組立工程では、正極活物質を含む正極 2 0 と、負極活物質を含む負極 4 0 とは、セパレータ電解液 3 5 を含むセパレータ 3 0 を間に挟んだ状態において、コインセルケース 5 1 の内部に封止される。

【 0 0 5 0 】

< 電池の特性 >

上記方法で作製した実施形態の電池 1 0 の特性評価結果を以下に示す。なお、比較のため、電池 1 0 と同じ構成で、正極 2 0 に樹脂 1 1 C が配設されていない比較例の電池 1 1 0 も作製し、同様に評価した。

【 0 0 5 1 】

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

【 0 0 5 2 】

電池 1 0 の 2 サイクル目の容量は、 $730 \text{ mAh} / \text{g} - \text{S}$ であった。電池 1 1 0 の 2 サイクル目の容量は、 $700 \text{ mAh} / \text{g} - \text{S}$ であった。なお、上記容量は、正極 2 0 の硫黄担持量で規定した容量である。電池 1 0、1 1 0 の容量 (エネルギー密度) は、担持している硫黄量に比例する。すでに説明したように正極 2 0 の硫黄担持量が、 $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、同じ平面視寸法の平板正極 (硫黄担持量 $0.3 \text{ mg} / \text{cm}^2$) の 10 倍以上である。このため、電池 1 0 の正極 2 0 の平面面積で規定した容量 (エネルギー密度) は、平板集電体を有する電池 1 1 0 の 10 倍以上である。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

図 6 に示すように、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。

【0054】

電池 10 は、樹脂 11C 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クーロン効率がよい。

【0055】

なお、集電体 11A 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。金属多孔体は、例えば、発泡樹脂の孔の内面（壁面）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。金属層がニッケルの場合には、発泡樹脂の孔の壁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、溶融塩浴を用いた電気めっき法により行われる。

【0056】

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（SBR）、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。

【0057】

樹脂 11C 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ラート、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。

【0058】

セパレータ 30 としては、例えば、セパレータ電解液 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。

【0059】

多孔シートを構成する樹脂としては、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、アラミドなどが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔セパレータおよびガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であり、セパレータ電解液 35 との反応性を低く抑えることができることから、多孔シートとして好ましい。

【0060】

多孔シートであるセパレータ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は $4\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、多孔シートからなるセパレータの微細孔の内径は、最大で $10\ \mu\text{m}$ 以下であり（通常は、 $10\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ 程度）、空孔率は $20\% \sim 80\%$ であることが好ましい。

【0061】

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、リチウムイオンを吸蔵脱離する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

第 2 の正極電解液 2 5 A およびセパレータ電解液 3 5 の少なくともいずれかに、第 1 の正極電解液 2 5 と同じグライム系溶媒和イオン液体を用いてもよい。ただし、第 2 の正極電解液 2 5 A およびセパレータ電解液 3 5 は、第 1 の正極電解液 2 5 よりも低粘度であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

例えば、第 1 の正極電解液 2 5 には、リチウム塩 1 モルを、G 1 (モノグライム) 0 . 5 モルおよび G 3 (トリグライム) 0 . 5 モルからなる溶媒に溶解した溶媒和イオン液体を用いて、第 2 の正極電解液 2 5 A およびセパレータ電解液 3 5 の少なくともいずれかに、第 1 の正極電解液 2 5 に、希釈溶媒である H F E 4 モル添加した溶媒和イオン液体を用いる。

10

【 0 0 6 4 】

< 第 1 実施形態の変形例 1 >

第 1 実施形態の変形例 1 の電池 1 0 A は、電池 1 0 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。

【 0 0 6 5 】

図 3 に示したように、電池 1 0 では正極 2 0 の集電体 1 1 A の孔には、液体の第 2 の正極電解液 2 5 A が充填されていた。これに対して、図 7 に示すように、電池 1 0 A の集電体 1 1 A の孔は、活物質 1 1 B を覆う、第 1 の正極電解液 2 5 を含有する固体電解質である紫外線硬化型の樹脂 1 1 C によって充填されている。言い替えれば、正極活物質 1 1 B の周囲に、第 1 の正極電解液 2 5 を含有する樹脂 1 1 C が隙間無く充填されている。

20

【 0 0 6 6 】

電池 1 0 A は電池 1 0 と略同じ充放電特性を有している。また、電池 1 0 A の正極 2 0 は、固体の樹脂 1 1 C が第 1 の正極電解液 2 5 を含んでいる全固体型正極であるため、取り扱いが容易である。

【 0 0 6 7 】

< 第 1 実施形態の変形例 2 >

第 1 実施形態の変形例 2 の電池 1 0 B は、電池 1 0 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。

【 0 0 6 8 】

電池 1 0 は、製造された状態では正極 2 0 は正極活物質として、単体硫黄を含んでいた。すなわち、電池 1 0 は製造されたときに充電状態となっている。これに対して、電池 1 0 B の正極 2 0 は製造された状態において正極活物質として、硫化リチウムを含んでいる。すなわち、電池 1 0 は製造されたときに放電状態となっている。

30

【 0 0 6 9 】

電池 1 0 B では、負極活物質としてリチウムを含まない炭素を用いることができる。具体的には、負極活物質として、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を用いることができる。

【 0 0 7 0 】

図 8 に示すように、電池 1 0 B の製造方法は、電池 1 0 と同じように、第 1 の主面と第 2 の主面とを有する平板の多孔金属 1 1 A の内部の壁面に正極活物質である単体硫黄 (S) を配設する工程 (ステップ S 1 0) を有する。

40

【 0 0 7 1 】

さらに、電池 1 0 B の製造方法は、正極活物質を覆うように、第 1 の正極電解液 2 5 を含有する未硬化の樹脂 1 1 C を配設する工程 (ステップ S 2 0) と、樹脂 1 1 C を紫外線硬化処理する工程 (ステップ S 3 0) と、を有する。

【 0 0 7 2 】

電池 1 0 B の製造方法では、組み立て工程 (ステップ S 4 0) の前に、正極 2 0 の単体硫黄 (S) を、硫化リチウムに酸化する工程 (ステップ S 3 2 - S 3 6) を有する。

50

【 0 0 7 3 】

< ステップ S 3 2 : 金属リチウム板当接工程 >

樹脂 1 1 C が硬化処理され、第 2 の正極電解液 2 5 A が注入された平板の正極 2 0 の第 1 の主面に、金属リチウム板が当接される。正極 2 0 と金属リチウム板との間の隙間にはセパレータ電解液 3 5 等の導電性液体が注入されていることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

< ステップ S 3 4 : 硫黄酸化工程 >

正極 2 0 の第 1 の主面と、第 2 の主面と金属リチウム板との間に電流が印加される。金属リチウムはリチウムイオンとなり、正極 2 0 の硫黄は硫化リチウムに酸化される。

【 0 0 7 5 】

< ステップ S 3 6 : 金属リチウム板剥離工程 >

第 1 の主面から金属リチウム板が剥離される。

【 0 0 7 6 】

組み立て工程 (ステップ S 4 0) は、電池 1 0 の製造方法と同じである。電池 1 0 B の製造方法では、負極活物質としてリチウムを含まない炭素を用いることができるため、電池 1 0 よりも製造が容易であり、安全性が高い。

【 0 0 7 7 】

電池 1 0 A と同じように、正極活物質 1 1 B の周囲に、正極電解液 2 5 を含有する固体電解質である樹脂 1 1 C が充填されていてもよい。

【 0 0 7 8 】

電池 1 0 B は電池 1 0 、 1 0 A と略同じ充放電特性を有している。

【 0 0 7 9 】

< 第 2 実施形態 >

第 2 実施形態の電池 1 0 C は、電池 1 0 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。

【 0 0 8 0 】

電池 1 0 B のセパレータ 3 0 は、セパレータ電解液 3 5 を含んでいる固体電解質である樹脂 1 1 C を含んでいる。例えば、樹脂 1 1 C からなるシートをセパレータ 3 0 として用いる。樹脂 1 1 C の機械的強度が十分ではない場合には、樹脂 1 1 C を保持する、多孔体からなる保持部材を用いることが好ましい。すなわち、セパレータ電解液 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 1 1 C が、内部の空間 (孔) に充填された多孔体がセパレータ 3 0 となる。

【 0 0 8 1 】

多孔体の構成は、正極 2 0 の多孔金属 (集電体 1 1 A) と略同じである。ただし、セパレータ 3 0 の多孔体は導電性を有している必要は無い。

【 0 0 8 2 】

すなわち、電池 1 0 B のセパレータ 3 0 は、多孔体を母材とし、樹脂 1 1 C が内部の空間に充填されている。樹脂 1 1 C は、紫外線硬化型であり、リチウム塩が溶解しているセパレータ電解液 3 5 を含有している固体電解質である。

【 0 0 8 3 】

< 第 2 実施形態の変形例 >

第 2 実施形態の変形例の電池 1 0 C は、電池 1 0 A 、 1 0 B 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。

【 0 0 8 4 】

電池 1 0 C は、電池 1 0 A と同じ正極 2 0 と、負極 4 0 と、電池 1 0 B と同じセパレータ 3 0 と、を具備する全固体型電池である。

【 0 0 8 5 】

なお、以上の説明では、簡単な構造の電池 1 0 等について説明した。しかし、本発明の電池は、電池 1 0 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。またセパレータ電

10

20

30

40

50

解液 3 5 は、ゲル電解質または固体電解質であってもよい。

【 0 0 8 6 】

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 】

【 0 0 8 7 】

1 0、1 0 A - 1 0 C . . . リチウム硫黄二次電池

1 1 A . . . 集電体（多孔金属）

1 1 B . . . 正極活物質

1 1 C . . . 樹脂

2 0 . . . 正極

2 5 . . . 第 1 の正極電解液

2 5 A . . . 第 2 の正極電解液

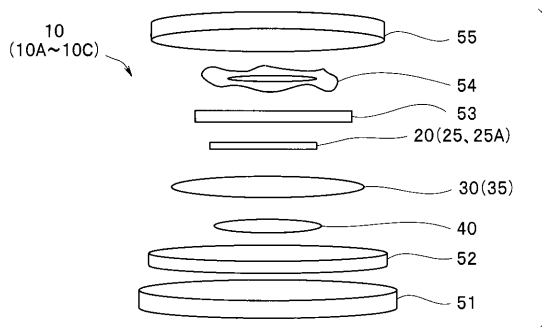
3 0 . . . セパレータ

3 5 . . . セパレータ電解液

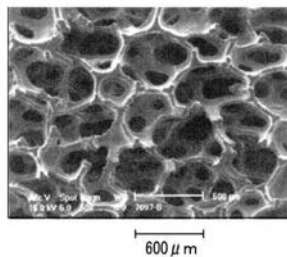
4 0 . . . 負極

10

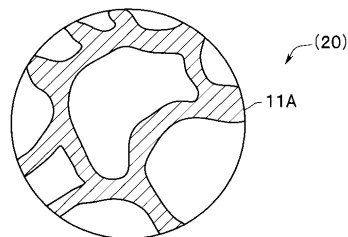
【 図 1 】



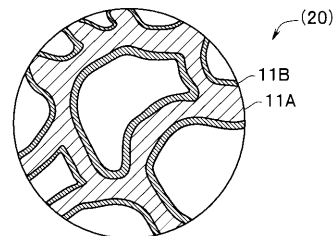
【 図 2 】



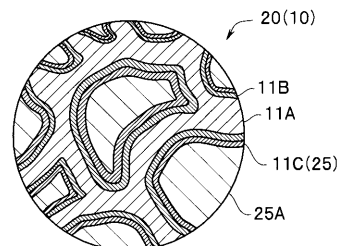
【 図 3 】



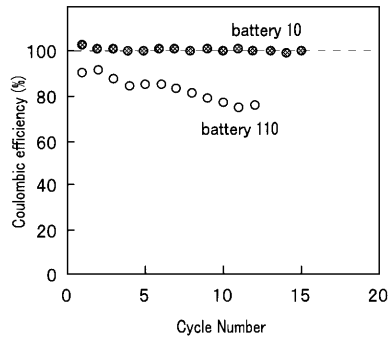
【 図 4 】



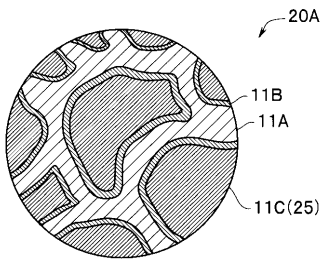
【 図 5 】



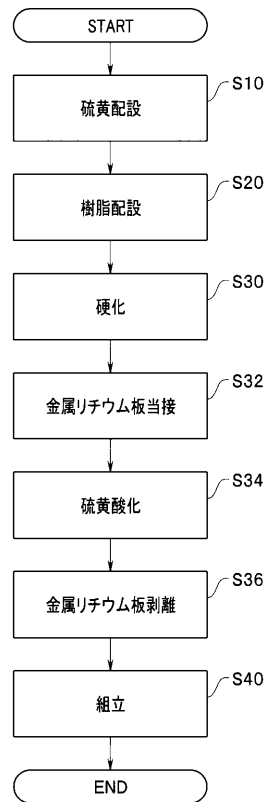
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H 0 1 M 10/058 (2010.01)</i>	H 0 1 M 10/058	
<i>H 0 1 M 4/66 (2006.01)</i>	H 0 1 M 4/66	A
<i>H 0 1 M 4/62 (2006.01)</i>	H 0 1 M 4/62	Z

F ターム(参考) 5H050 AA08 BA16 BA17 CA11 CB07 CB12 DA02 DA04 DA13 EA23
FA02 FA13 GA16 HA01