

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7112073号
(P7112073)

(45)発行日 令和4年8月3日(2022.8.3)

(24)登録日 令和4年7月26日(2022.7.26)

(51)Int. Cl.

F I

| | | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|---|
| H 0 1 M | 4/58 | (2010.01) | H 0 1 M | 4/58 | |
| H 0 1 M | 4/36 | (2006.01) | H 0 1 M | 4/36 | A |
| C 0 1 D | 15/00 | (2006.01) | C 0 1 D | 15/00 | |
| C 0 1 B | 32/00 | (2017.01) | C 0 1 B | 32/00 | |

請求項の数 14 (全 18 頁)

| | | | |
|--|-----------------------------|----------|---------------------|
| (21)出願番号 | 特願2018-124081(P2018-124081) | (73)特許権者 | 899000068 |
| (22)出願日 | 平成30年6月29日(2018.6.29) | | 学校法人早稲田大学 |
| (65)公開番号 | 特開2020-4632(P2020-4632A) | | 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 |
| (43)公開日 | 令和2年1月9日(2020.1.9) | (74)代理人 | 110002907 |
| 審査請求日 | 令和3年4月5日(2021.4.5) | | 特許業務法人イトーシン国際特許事務所 |
| (出願人による申告)平成25年、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発、産業競争力強化法第19条の適用を受ける特許出願 | | (74)代理人 | 100076233 |
| | | | 弁理士 伊藤 進 |
| | | (74)代理人 | 100101661 |
| | | | 長谷川 靖 |
| | | (74)代理人 | 100135932 |
| | | | 弁理士 篠浦 治 |
| | | (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 |
| | | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池の活物質の製造方法、リチウム硫黄電池の電極、および、リチウム硫黄電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

多環芳香族炭化水素と、炭素粒子と、リチウムと、第1の溶媒と、を含む第1の溶液を調製する第1の溶液調製工程と、
 単体硫黄と、第2の溶媒と、を含む第2の溶液を調製する第2の溶液調製工程と、
 前記第1の溶液と前記第2の溶液とを混合することによって、硫化リチウム-炭素複合体を含む第3の溶液を調製する第3の溶液調製工程と、
 前記第3の溶液から、前記多環芳香族炭化水素および前記第1の溶媒および前記第2の溶媒を除去する除去工程と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項2】

全ての工程が、100℃以下で行われることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項3】

前記除去工程が、減圧処理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電池の活物質の製造方法。

【請求項4】

前記除去工程が、導電体に塗布された前記第3の溶液に対して行われることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項5】

前記多環芳香族炭化水素の縮合芳香環の数が6個以下であることを特徴する請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項6】

前記多環芳香族炭化水素が、ナフタレン、フェナントレン、および、アントラセンの少なくともいずれかであることを特徴とする請求項5に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項7】

前記炭素粒子または前記炭素粒子の凝集体が、2 nm以上50 nm以下の空孔がある多孔体である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電池の活物質の製造方法。

10

【請求項8】

前記炭素粒子が、多孔質グラファイト、グラフェン、および、カーボンナノチューブの少なくともいずれか、または、それらの凝集体であることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項9】

前記硫化リチウム-炭素複合体の、硫化リチウム含有量が、67重量%（炭素：硫化リチウム＝1：2）以上、95重量%（炭素：硫化リチウム＝1：20）以下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電池の活物質の製造方法。

【請求項10】

20

前記第1の溶液調製工程が、前記多環芳香族炭化水素を前記第1の溶媒に溶解することによって多環芳香族炭化水素溶液を調製する第1工程と、前記多環芳香族炭化水素溶液に金属リチウムを加えることによってリチウム溶液を調製する第2工程と、前記リチウム溶液に前記炭素粒子を加えることによって前記第1の溶液を調製する第3工程と、をこの順に具備することを特徴とする請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項11】

前記第3の溶液調製工程が、前記第1の溶液に前記第2の溶液を滴下する工程、または、前記第2の溶液に前記第1の溶液を滴下する工程、であることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

30

【請求項12】

前記第1の溶液が、0.1 mol/L以上溶解限度以下の前記多環芳香族炭化水素と、前記多環芳香族炭化水素1 molに対して、0.5 mol以上2 mol以下のリチウムを含み、前記第2の溶液が、前記第2の溶液と混合される前記第1の溶液が含む前記リチウム1 molに対して、0.25 mol以上0.75 mol以下の硫黄を含むことを特徴とする請求項1から請求項11のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法。

【請求項13】

請求項1から請求項12のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法により製造された前記硫化リチウム-炭素複合体を含むことを特徴とするリチウム硫黄電池の電極。

40

【請求項14】

請求項13に記載のリチウム硫黄電池の電極を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄電池の硫化リチウム-炭素複合体を含む活物質の製造方法、リチウム硫黄電池の硫化リチウム-炭素複合体を含む電極、および、硫化リチウム-炭素複合体を含む電極を具備するリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

正極活物質として硫黄を有するリチウム硫黄二次電池の正極活物質あたりの理論容量は、 1672mAh/g であり、正極活物質として LiCoO_2 等を有する普及しているリチウム二次電池の正極活物質あたりの理論容量 137mAh/g の10倍と非常に高い。また硫黄は、低コストで資源が豊富である。

【0003】

リチウム二次電池では、金属リチウムよりも安全性の高い炭素またはシリコンを負極（アノード）に用いることが要望されている。負極に炭素を用いる充電開始型リチウム硫黄二次電池では、正極（カソード）が硫化リチウム（ Li_2S ）を含むと高容量となる。硫化リチウムは不導体であるため、正極活物質としては導体である炭素との複合体が用いられる。

10

【0004】

日本国特開2013-229227号公報には、硫酸リチウムを含む粒子と炭素粒子との混合物を 830°C に加熱することで、硫酸リチウムを還元し、炭素粒子と硫化リチウム粒子とからなる活物質を製造する方法が開示されている。

【0005】

しかし、硫酸リチウムを含む微粒子と炭素微粒子とを均一に混合しながら高温に加熱することは容易ではなかった。

【0006】

日本国特許第6270004号公報には、硫酸リチウムが溶解し炭素粒子が分散している水溶液に、エタノール等の硫酸リチウムが溶解しない溶媒を添加することで、炭素粒子の表面に硫酸ナトリウムを析出させてから、 800°C に加熱することによって、硫酸リチウムを還元し、硫化リチウム-炭素複合体を製造する方法が開示されている。

20

【0007】

すなわち、硫酸ナトリウムを炭素によって硫化リチウムに還元するには、高温の加熱工程が必要であった。このため、低温で容易に製造できる硫化リチウム-炭素複合体を含む活物質の製造方法が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

30

【特許文献1】特開2013-229227号公報

【特許文献2】特許第6270004号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の実施形態は、リチウム硫黄電池の活物質の容易な製造方法、製造が容易な高性能なリチウム硫黄電池の電極、および、製造が容易な高性能な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】

【0010】

40

実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法は、多環芳香族炭化水素と、炭素粒子と、リチウムと、第1の溶媒と、を含む第1の溶液を調製する第1の溶液調製工程と、単体硫黄と、第2の溶媒と、を含む第2の溶液を調製する第2の溶液調製工程と、前記第1の溶液と前記第2の溶液とを混合することによって、硫化リチウム-炭素複合体を含む第3の溶液を調製する第3の溶液調製工程と、前記第3の溶液から、前記多環芳香族炭化水素および前記第1の溶媒および前記第2の溶媒を除去する除去工程と、を具備する。

【0011】

また別の実施形態のリチウム硫黄電池の電極は、多環芳香族炭化水素と、炭素粒子と、リチウムと、第1の溶媒と、を含む第1の溶液を調製する第1の溶液調製工程と、単体硫黄と、第2の溶媒と、を含む第2の溶液を調製する第2の溶液調製工程と、前記第1の溶液

50

と前記第2の溶液とを混合することによって、硫化リチウム-炭素複合体を含む第3の溶液を調製する第3の溶液調製工程と、前記第3の溶液から、前記多環芳香族炭化水素および前記第1の溶媒および前記第2の溶媒を除去する除去工程と、を具備するリチウム硫黄電池の活物質の製造方法により製造された前記硫化リチウム-炭素複合体を含む。

【0012】

また別の実施形態のリチウム硫黄電池は、多環芳香族炭化水素と、炭素粒子と、リチウムと、第1の溶媒と、を含む第1の溶液を調製する第1の溶液調製工程と、単体硫黄と、第2の溶媒と、を含む第2の溶液を調製する第2の溶液調製工程と、前記第1の溶液と前記第2の溶液とを混合することによって、硫化リチウム-炭素複合体を含む第3の溶液を調製する第3の溶液調製工程と、前記第3の溶液から、前記多環芳香族炭化水素および前記第1の溶媒および前記第2の溶媒を除去する除去工程と、を具備するリチウム硫黄電池の活物質の製造方法により製造された前記硫化リチウム-炭素複合体を含むリチウム硫黄電池の電極を具備する。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の実施形態によれば、リチウム硫黄電池の活物質の容易な製造方法、製造が容易な高性能なリチウム硫黄電池の電極、および、製造が容易な高性能なリチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態のリチウム硫黄電池の構成を示す断面図である。

【図2】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法のフローチャートである。

【図3A】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3B】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3C】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3D】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3E】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3F】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図3G】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法を説明するための模式図である。

【図4】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質のXPSスペクトルを示す図である。

【図5】実施形態および比較例のリチウム硫黄電池の充放電サイクル特性を示す図である。

【図6】実施形態および比較例のリチウム硫黄電池の充放電特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<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電池（以下「電池」という）10は、正極11と、負極12と、セパレータ13と、電解液14と、を具備する二次電池である。正極11は硫化リチウム-炭素複合体（以下、「LSKB」という。）を含む正極活物質11Aと集電体11Bとからなる。負極12は単体炭素を含む負極活物質12Aと集電体12Bとを有する。単体炭素はリチウム化していない炭素を意味する。

【0016】

CR2032コイン型の電池10では、正極11と負極12とは、電解液14が注入され

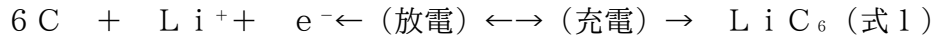
50

たセパレータ 13 を介して積層されてコインセルケース 20 に封入されている。すなわち、負極 12 の上にスペーサ 21、スプリング 22 が配設され、ふた 23 でコインセルケース 20 は封止されている。なお、コインセルケース 20 の側壁にはガスケット 24 が介装されている。

【0017】

負極 12 の負極活物質 12A はリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質として炭素を有する。以下の（式 1）に示すように、炭素は炭化リチウムに可逆的に変化するため、リチウムイオンの吸蔵（充電）／放出（放電）が可能である。

【0018】

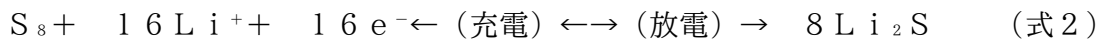


10

【0019】

一方、正極 11 の正極活物質 11A は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質として、以下の（式 2）に示すように硫黄を有する。

【0020】



【0021】

充電開始型、すなわち初期状態が放電状態の電池 10 では、負極 12 は負極活物質として単体炭素を含み、正極 11 は正極活物質として硫化リチウムを含む。

【0022】

電解液 14 は、従来のリチウムイオン電池に用いられている各種の溶媒とリチウム塩とを含む。例えば、電解液 14 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、それらの混合物が用いられる。

20

【0023】

また、電解液 14 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が、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、 $HF_2CF_2CH_2C-O-CF_2CF_2H$ 、および、 $F_3CH_2C-O-CF_2CF_2H$ などの

30

ハイドロフルオロエーテル（HFE）が例示される。

【0024】

正極 11 と負極 12 との間に配置されているセパレータ 13 としては、例えば、ガラス繊維、ポリマーからなる多孔性シートおよび不織布をあげることができる。

【0025】

電池 10 では、正極 11 は、炭素粒子の表面に硫化リチウムが形成されている LSKB44 を含む。

【0026】

<製造方法>

図 2 に示すフローチャートに沿って、実施形態のリチウム硫黄電池 10 の活物質の製造方法について説明する。

40

【0027】

<ステップ S10> 第 1 の溶液調製工程

多環芳香族炭化水素（polycyclic aromatic hydrocarbon：以下、「PAH」という。）

と、炭素粒子と、リチウムと、第 1 の溶媒と、を含む第 1 の溶液 54（図 3C 参照）が調製される。

【0028】

第 1 の溶液調製工程は、例えば、第 1 工程（ステップ S11）と第 2 工程（ステップ S12）と第 3 工程（ステップ S13）とを、この順に具備する。

【0029】

50

＜ステップS 1 1＞PAH溶液調製

第1工程では、PAHが第1の溶媒に溶解され、多環芳香族炭化水素溶液（PAH溶液）が調製される。

【0030】

例えば、図3Aに示すように、ナフタレンが、第1の溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）に加えられて、ナフタレン2モル/LのPAH溶液50が調製される。

【0031】

PAH溶液50のPAHの濃度は、0.1モル/L以上が好ましい。前記範囲未満では、製造される活物質の収率が低い。PAHの濃度上限は溶解限度である。

【0032】

第1の溶媒は、THFに限られるものではなく、PAHを溶解できる各種の有機溶媒、例えば、ジメトキシエタン、トルエン、またはベンゼンでもよい。第1の溶媒は、PAHの溶解度、価格、および安定性の観点から、特に、THF、または、ジメトキシエタンが好ましい。

【0033】

後述するように、第1の溶媒に溶解されたPAHは、金属リチウムから電子を奪ってリチウムを正イオンに酸化し、かつ、単体硫黄に電子を供給し硫黄を負イオン化する。

【0034】

このために、縮合芳香環の数が6個以下のPAHが好ましい。また、PAHを構成する環状構造は、六員環で有ることが好ましい。

【0035】

縮合芳香環の数が2個のPAHとしては、アズレン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、サポタリンなどがあげられる。

【0036】

縮合芳香環の数が3個のPAHとしては、アセナフテン、アセナフチレン、アントラセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレンなどがあげられる。

【0037】

縮合芳香環の数が4個のPAHとしては、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]フルオレン、ベンゾ[c]フェナントレン、クリセン、フルオランテン、ピレン、テトラセン、トリフェニレンなどがあげられる。

【0038】

縮合芳香環の数が5個のPAHとしては、ベンゾピレン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、ベンゾ[a]フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[i]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ジベンズ[a, h]アントラセン、ジベンズ[a, j]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、ピセン、テトラフェニレンなどがあげられる。

【0039】

縮合芳香環の数が6個のPAHとしては、アンタントレン、1,12-ベンゾペリレン、コランニユレンなどがあげられる。

【0040】

PAHは、1種で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0041】

以上の説明のように、特に好ましいPAHは、縮合芳香環の数が6個以下で、PAHを構成する環状構造が六員環で、溶媒に溶解しやすく、かつ、除去工程（S40）で除去しやすいことから、ナフタレン、フェナントレン、および、アントラセンの少なくともいずれかである。

【0042】

なお、PAHとしては、縮合芳香環に、メチル基またはエチル基などの炭化水素基が導入されたPAH誘導体でもよい。ただしリチウム金属と反応する官能基が導入されたPAH誘導体は用いることはできない。リチウム金属と反応する官能基としては水酸基やカルボキシル基があげられる。

10

20

30

40

50

【0043】

＜ステップS12＞リチウム溶液調製

第2工程では、PAH溶液に金属リチウムが加えられて、PAHとリチウムイオンとを含むリチウム溶液が調製される。すなわち、本明細書におけるリチウム溶液は、リチウムイオン (Li^+) と、PAH (PAH^-) と、第1の溶媒とを含む。

【0044】

例えば、図3Bに示すように、ナフタレン2モル/LのPAH溶液50に、ナフタレンと等モルの金属リチウムが加えられてから、2時間の攪拌処理が行われることによって、リチウム溶液52が調製される。

【0045】

PAHは、金属リチウムから電子を奪う酸化剤として機能し、電子を受け取って、負イオンとなる。PAH溶液50に加えられた金属リチウムは、電子を放出し、リチウムイオン (正イオン) となる。

【0046】

PAH溶液50に加えられる金属リチウムの量は、PAH1モルに対して、ほぼ等モルが好ましいが、例えば、0.5モル以上2モル以下であればよい。ただし、加えられた金属リチウムがすべてリチウムイオンに酸化している必要がある。前記範囲未満では、活物質の収率が低く、前記範囲超では加えられた金属リチウムを全てリチウムイオンに酸化することができない。

【0047】

＜ステップS13＞炭素粒子分散溶液調製

第3工程では、リチウム溶液52に炭素粒子が加えられて、超音波処理によって炭素粒子が分散された炭素粒子分散溶液である第1の溶液54が調製される。すなわち、第1の溶液54は、リチウムイオン (Li^+) と、PAH (PAH^-) と、炭素粒子と、第1の溶媒とを含む。

【0048】

図3Cに示すように、例えば、中空シェル構造を有する多孔質カーボンプラック粒子であるKB (ケッチェンプラック、商標、以下、「KB」という。) が、リチウム溶液52に分散された炭素粒子分散溶液54が調製される。

【0049】

第1の溶液54の炭素含有量は、製造するLSKBの炭素に対する硫化リチウムの重量比に応じて選択される。本製造方法では、炭素 ($A_w = 12$) : 硫化リチウム ($M_w = 42$) の重量比が、1 : 5、言い替えれば、硫化リチウム83重量%のLSKBを製造するために、リチウム ($A_w = 7$) を2モル含むリチウム溶液52に、8.6gの炭素粒子が分散された。

【0050】

高性能のLSKBを製造するためには、所定の空孔のある炭素粒子を用いることが好ましい。

【0051】

すなわち、図3C等では、KBを模式的に中空の球体として図示しているが、KBは、比表面積 (BET) が、 $860 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、多孔度が、60%であり、一次粒径が40nmであり、30nm程度の空孔 (中空) がある多孔体である。空孔は表面の細孔を介して外部と挿通している。また空孔の大きさは、電子顕微鏡写真の解析に基づく算術平均径である。

【0052】

溶液中で、負帯電しているKBの表面には、正イオンであるリチウムイオンが配位している。KBは、中空シェル構造を有する多孔質であるため、最外面だけでなく、空孔の壁面にもリチウムイオンは配位する。

【0053】

炭素粒子としては、特に限定されないが、特に、2nm以上50nm以下の空孔がある中

10

20

30

40

50

空シェル構造を有する多孔質の炭素粒子または炭素粒子の凝集体であることが好ましい。内部にある空孔サイズが前記範囲未満では空孔が硫化リチウムにより充填され電池活物質として機能しなくなるおそれがある。空孔サイズが前記範囲超では、表面積が狭く、充放電容量が低くなるおそれがある。

【0054】

炭素粒子は、1種で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよいし、炭素粒子の凝集体でもよい。すなわち、LSKBの炭素粒子は、KBに限られるものではない。

【0055】

炭素粒子としては、好ましくは、KB等の多孔質グラファイト、グラフェン、カーボンナノホーン、フラーレン、および、カーボンナノチューブの少なくともいずれか、または、これらの凝集体である。

10

【0056】

硫化リチウムは絶縁体のため、導電助剤を用いてもよい。導電助剤としては、グラファイト、カーボンナノファイバー、グラフェン、および、カーボンナノチューブ等があげられる。

【0057】

なお、第1の溶液調製工程は、最終的に、リチウムイオン (Li^+) と、PAH (PAH^-) と、炭素粒子と、第1の溶媒とを含む第1の溶液54が調製できれば、上記製造方法に限られるものではない。例えば、第1の溶媒に、PAHとKBと金属リチウムとが同時に加えられてもよい。

20

【0058】

＜ステップS20＞第2の溶液調製工程

単体硫黄と、第2の溶媒と、を含む第2の溶液（硫黄溶液）が調製される。例えば、図3Dに示すように、第2の溶媒として、トルエンを用いて、硫黄が1モル/Lの第2の溶液56が調製される。

【0059】

第2の溶媒は、トルエンに限られるものではなく、第1の溶媒と相溶性があり、かつ単体硫黄を溶解、または、微粒子として安定に分散できる各種の有機溶媒、例えば、ベンゼン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、またはヘキサンでもよい。なお、第2の溶媒を加熱することで、硫黄の溶解を促進できる。

30

【0060】

第2の溶液56の硫黄含有量は、適宜選択可能であり、例えば、0.1モル/L以上10モル/L以下である。前記範囲未満では、後述する除去工程（S40）において第2の溶媒を除去するのが容易ではなくなるおそれがあり、前記範囲超では、第2の溶媒に硫黄を溶解または均一に分散することが容易ではない。

【0061】

＜ステップS30＞第3の溶液調製工程

図3Eに示すように、第1の溶液54と第2の溶液56とを混合することによって、図3Fに示す、LSKBを含む第3の溶液58が調製される。

【0062】

すなわち、第1の溶液54に含まれる負に帯電しているPAHは、第2の溶液56に含まれる硫黄に電子を供給し、負イオン化とする還元剤として機能する。

40

【0063】

硫黄負イオンと、炭素粒子（KB）の表面に配位しているリチウム正イオンとが反応して、硫化リチウムとなることによって、硫化リチウム-炭素複合体（LSKB）が生成する。

【0064】

なお、副反応の発生を防止するために、第1の溶液54と第2の溶液56とは少しずつ混合されることが好ましい。例えば、攪拌されている第1の溶液54に、第2の溶液56が滴下される。逆に、第2の溶液56に第1の溶液54が滴下されてもよい。

50

【0065】

第1の溶液54に対する第2の溶液56の添加量は、第1の溶液54に含まれるリチウム量に応じて決定される。例えば、リチウムを1モル含む第1の溶液54に、硫黄を0.5モル含む第2の溶液56が添加されると、リチウムと硫黄とが全て反応して、 Li_2S となる。なお、第3の溶液58に過剰に添加されたりチウムまたは硫黄が含まれていてもよい。このため、リチウムを1モル含む第1の溶液54に、添加される第2の溶液56の硫黄は、0.1モル以上1モル以下であればよい。

【0066】

＜ステップS40＞除去工程

第3の溶液58から、PAHおよび第1の溶媒および第2の溶媒が除去され、図3Gに示すように、リチウム硫黄電池の活物質11AとしてLSKBが得られる。 10

【0067】

例えば、第3の溶液58が減圧処理（0.01気圧：12時間）されると、PAH、THFおよびトルエンが除去され、LSKBが得られる。

【0068】

除去工程は、加熱が不要な常温での減圧処理が好ましいが、例えば、100℃以下の加熱工程または、100℃以下の加熱を伴う減圧工程であってもよい。

【0069】

なお、第3の溶液58を導電体（集電体）に塗布してから、減圧処理することで、集電体11Bの表面にLSKBが配設された正極11が作製される。すなわち、正極11は活物質を結着するためのバインダを含んでいない。 20

【0070】

正極11の導電性向上を目的として、導電助剤を用いてもよい。導電助剤としては、多孔質グラファイト、グラファイト、カーボンナノファイバー、グラフェン、および、カーボンナノチューブ等があげれる。

【0071】

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、多孔体などにしたものを用いる。カーボンペーパーやバッキーペーパーなど、カーボン材料で形成される集電体を用いてもよい。また、導電性を有する樹脂または導電性フィラーを含有させた樹脂を集電体として使用してもよい。集電体の厚さは、例えば5 μm ～2mmである。 30

【0072】

例えば、集電体11Bとなるアルミニウム箔に、第3の溶液58を塗布後に除去工程（S40）を行うことによって正極活物質11Aとして、LSKBを有するリチウム硫黄電池の正極（電極）11が作製された。

【0073】

なお、比較のため、硫化リチウム粉末（LSp）と炭素粒子（KB）とバインダ（ポリビニルピロリドン）とを、60：30：10の重量混合比で混合した活物質（以下、「LSpKB」という。）をアルミニウム箔に塗布した正極111を作製した。 40

【0074】

なお、以上の全ての工程は、露点−95℃のドライルームで行われた。また、以上の全ての工程は、100℃以下で行われるため、本実施形態のリチウム硫黄電池の活物質の製造方法は容易であり、エネルギー消費が少ないため環境負荷が小さく、かつ、安価な方法である。

【0075】

そして、本実施形態の製造方法により製造されたりチウム硫黄電池の電極および前記電極を有するリチウム硫黄電池は、製造が容易で高性能で安価である。

【0076】

なお、実施形態の製造方法により製造された活物質と、他の製造方法により製造された活 50

物質との相違に係る構造又は特性を特定する文言は見出すことができなかった。また、かかる構造又は特性を、測定に基づき解析し特定することも不可能であった。

【0077】

＜硫化リチウム－炭素複合体の解析＞

図4に、本製造方法で製造された、LSKBのXPSスペクトルを示す。Li₂Sに相当する162.2 eV、160.0 eVのピークと、硫黄に相当する166.7 eVのピークが確認された。

【0078】

なお、Li₂S－Cの比表面積（BET）は、13.7 m²/gであった。すなわち、KBの比表面積860 m²/gに比べて、Li₂S－Cの比表面積は小さい。このことから、Li₂Sは、KBの最外表面だけでなく、内部の空隙にも析出している。

10

【0079】

＜電池特性＞

次に、上述の製造方法で製造された、硫化リチウム－炭素複合体（LSKB）を正極活物質11Aとしアルミニウム箔を集電体11Bとする正極11を用いて電池10が作製され、充放電特性が評価された。

【0080】

リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない負極としては、特に単体炭素を用いることが好ましい。例えば、負極活物質には、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、もしくはソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材または非結晶性炭素材等の炭素材料を、結着剤等と混合して用いることが好ましい。

20

【0081】

リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない負極としては、シリコン、アルミニウム、または、すず等、及び、それらの合金、混合物も用いることが出来る。

【0082】

負極12は、グラファイト（C）とアセチレンブラック（AB）とポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、重量比90：5：5で、N－メチルピロリドン（NMP）と混合し、ニッケル箔（集電体12B）に塗布し、乾燥することで作製された。

【0083】

セパレータ13は厚さ200 μmのガラスフィルタ（東洋濾紙社製：GA－55）である。電解液14は、エーテルとリチウム金属塩（LiTSI）とが錯体を形成した非プロトン性溶媒和イオン液体を、溶媒で希釈した。エーテルとしては、モノグリム：トリグリム＝2：1（モル比）のエーテルを用い、リチウム金属塩としては、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（LiTFSa）を用い、溶媒としてはリチウムの4倍モルのハイドロフルオロエーテル（HFE）を用いた。すなわち、電解液14は、化学式で示すと、[Li（G1）（G2）][TFSa]－4HFEで示される。

30

【0084】

硫黄を活物質とする二次電池の放電反応では硫黄がLi₂Sまで還元される過程で、リチウムポリスルフィドと呼ばれる（Li₂S_N：Li₂S₈、Li₂S₄、Li₂S₂）の化学種を経由する。溶媒和イオン液体は、リチウムポリスルフィドに対する溶解度が極めて低いため、リチウム硫黄二次電池に用いると高サイクル特性を実現できる。

40

【0085】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、正極11に電解液14を適量加え、60℃で60分間、電解液を正極11に浸漬させた。正極11と負極12とを、セパレータ13を介して積層し電解液14を注入した後、コインセルケース20（SUS304、厚さ3.2 mm）に封入し、負極12の上にスペーサ21を載置した。スペーサ21の上にスプリング22を配置した。スプリング22の上から蓋23でコインセルケース20を封止した。

。

【0086】

50

充放電試験は、30℃、電流密度、0.2C（1C=1166mA/g-Li₂S）にて行った。

【0087】

なお、比較のため、LSPKBとバインダとを含む活物質を有する負極111を用いて、電池110を作製した。

【0088】

図5に示すように、電池10の放電容量は、初期において、820mAh/gと高く、100回充放電試験（100サイクル）後でも682mAh/gであった。そして、100サイクルの平均クーロン効率は99%であった。

【0089】

これに対して、電池110は、放電容量は、初期において、150mAh/gであり、100回充放電試験（100サイクル）後では100mAh/gになった。そして、100サイクルの平均クーロン効率は89%であった。

【0090】

次に、正極活物質11Aの硫化リチウム-炭素複合体（LSKB）の、硫化リチウム含有量（重量比）を、（A）炭素：硫化リチウム=1：3（LS3KB）、（B）炭素：硫化リチウム=1：5（LS5KB）、（C）炭素：硫化リチウム=1：8（LS8KB）、および比較例として（D）炭素：硫化リチウム=0：1（LS）、とした電池を作製し、充放電特性を測定した。

【0091】

図6の充放電特性に示すように、LS3KB、LS5KB、またはLS8KBの正極活物質11Aを含む実施形態の電池A、B、Cは、いずれもLSの正極活物質11Aを含む比較例の電池Dよりも、充放電容量が大きく、高特性を示した。特に、電池A、B、Cは、いずれも過電圧ΔEが0.2Vと、電池Dの過電圧0.5Vに比べて大幅に小さくなった。

【0092】

すなわち、硫化リチウムは導電率が低く、正極活物質11Aはバインダを含んでいないが、LSKBは、硫化リチウムが導電率の高い炭素粒子と複合化されているため、LSKBを正極活物質11Aとする電池は過電圧が小さく高性能である。

【0093】

別途行った試作結果から、硫化リチウム-炭素複合体の硫化リチウム含有量（重量比）が67重量%（炭素：硫化リチウム=1：2）以上、95重量%（炭素：硫化リチウム=1：20）以下の電池は、従来の電池および比較例の電池よりも、高性能であった。

【0094】

すなわち、硫化リチウム-炭素複合体（LSKB）の硫化リチウム含有量が、67重量%以上であれば、高容量の電池が得られ、95重量%以下であれば、導電率が大きくは増加しない。

【0095】

なお、硫化リチウム-炭素複合体（LSKB）の硫化リチウム含有量は、80重量%（炭素：硫化リチウム=1：4）以上、85重量%（炭素：硫化リチウム=1：6）以下が、特に、容量と導電率とのバランスがよいため、特に好ましい。

【0096】

実施形態のリチウム硫黄電池10は、正極11と負極12とをセパレータ13を介して離間して配置し、セパレータ内に電解液14を含ませてセルを構成しているが、このセルを複数個積層または巻回してケースに収容した構造でもよい。正極および負極の集電体は、ケース外部に引き出されたそれぞれのタブ（端子）と電氣的に接続される。

【0097】

また、以上では、炭素粒子としてKBを、第1の溶媒としてTHFを、第2の溶媒としてトルエンを、多環芳香族炭化水素としてナフタレンを、それぞれ用いた実施例について説明したが、すでに記載のように実施例以外の材料を用いても、実施例と同様の効果が得ら

10

20

30

40

50

れることは言うまでも無い。

【0098】

本発明は、上述した各実施例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。

【符号の説明】

【0099】

10、110・・・リチウム硫黄電池

11・・・正極

11A・・・正極活物質

11B・・・集電体

12・・・負極

12A・・・負極活物質

12B・・・集電体

13・・・セパレータ

14・・・電解液

20・・・コインセルケース

21・・・スペーサ

22・・・スプリング

23・・・蓋

24・・・ガスケット

50・・・PAH溶液

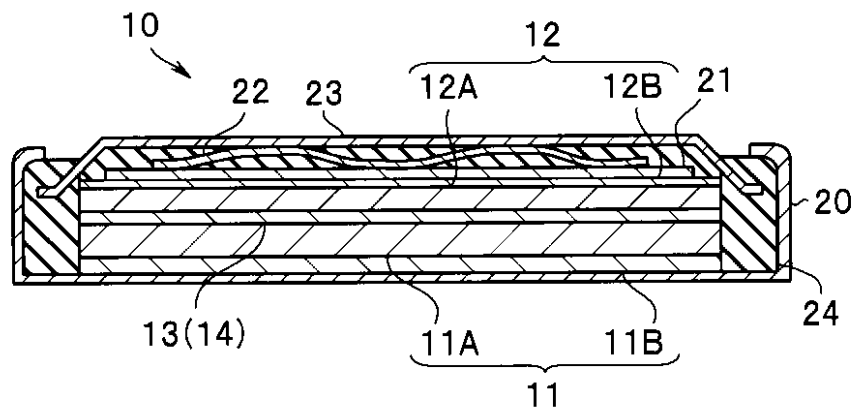
52・・・リチウム溶液

54・・・第1の溶液（炭素粒子分散溶液）

56・・・第2の溶液

58・・・第3の溶液

【図1】



10

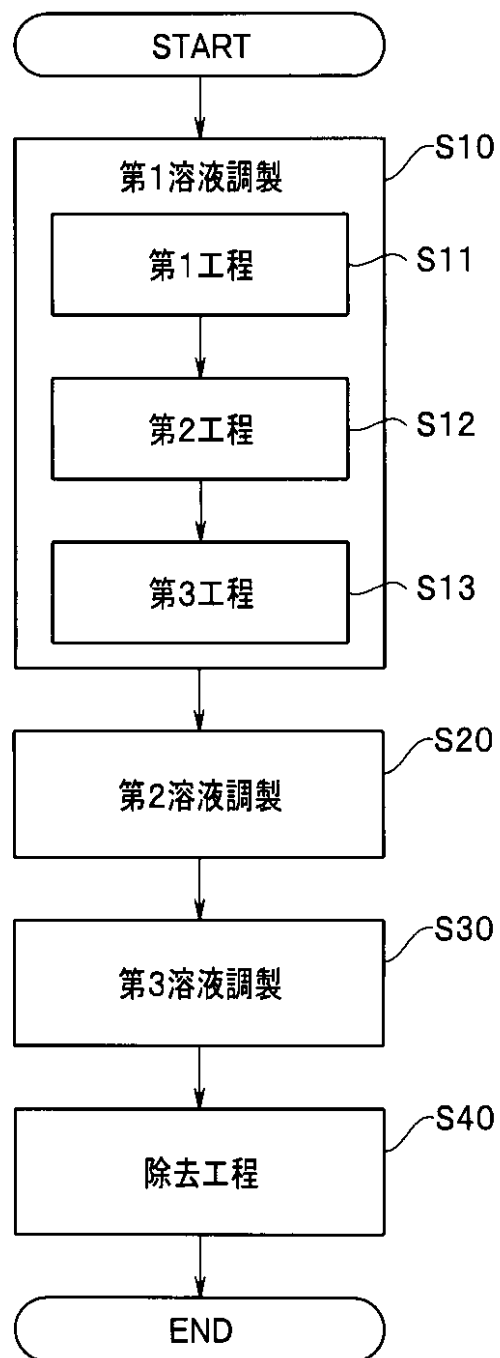
20

30

40

50

【図2】



10

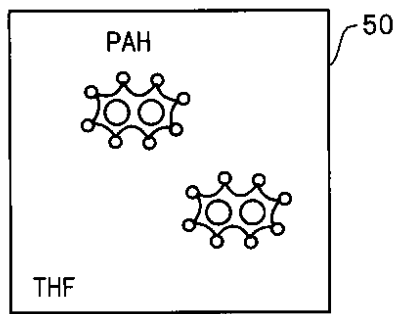
20

30

40

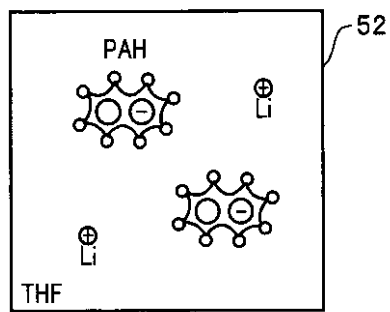
50

【図 3 A】



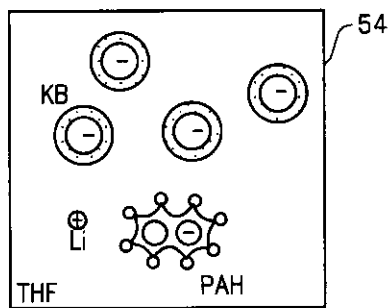
10

【図 3 B】



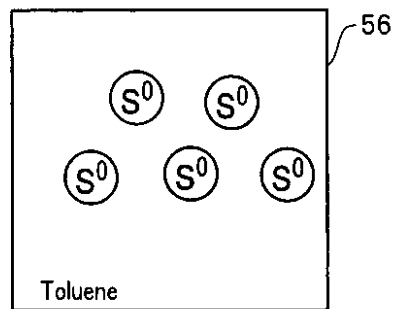
20

【図 3 C】



30

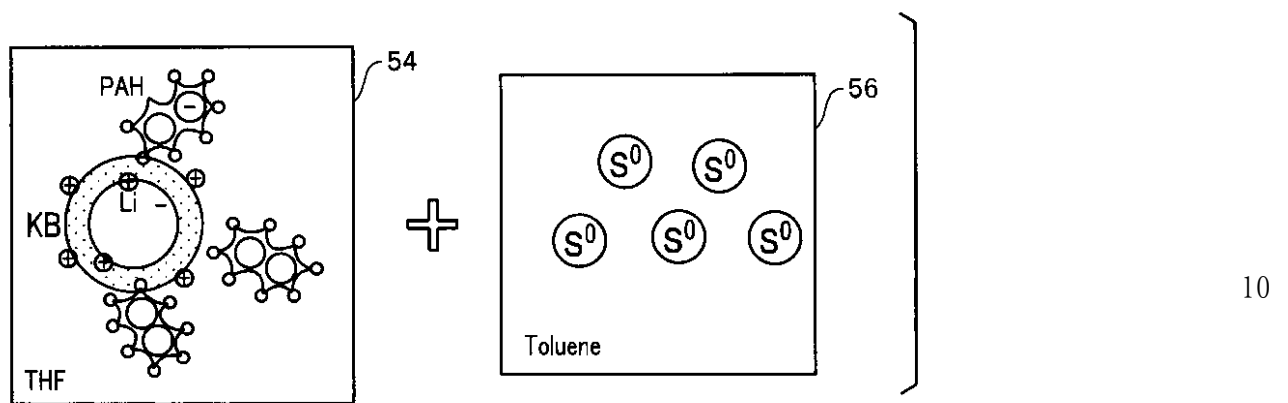
【図 3 D】



40

50

【図 3 E】



【図 3 F】



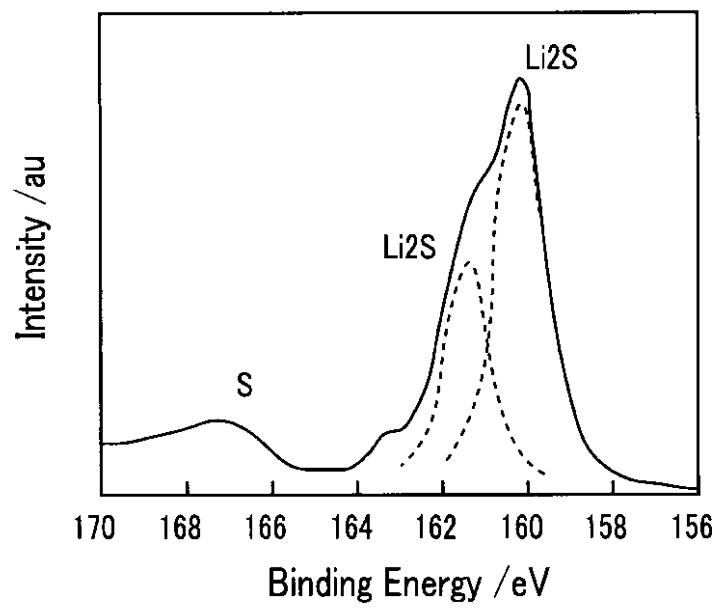
【図 3 G】



40

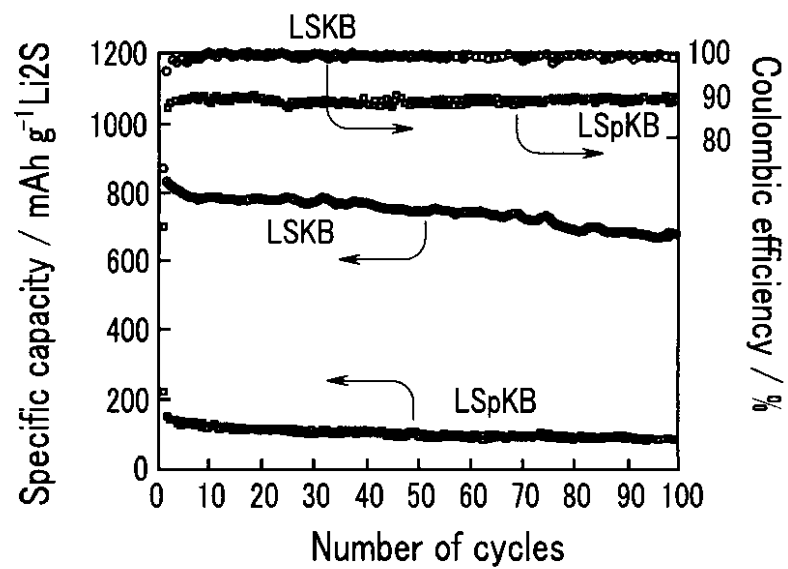
50

【図4】



10

【図5】



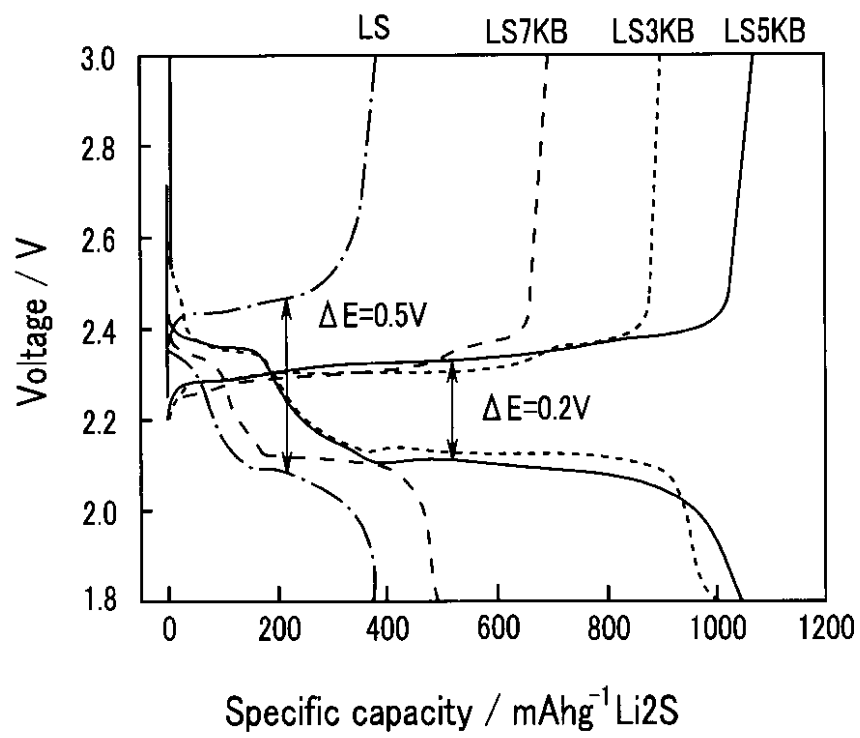
20

30

40

50

【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 門間 聡之
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 ウ ユンエン
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 横島 時彦
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 奈良 洋希
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

審査官 小森 利永子

- (56)参考文献 国際公開第2016/068043 (WO, A1)
国際公開第2012/102037 (WO, A1)
特開2013-229227 (JP, A)
Yunwen Wu et al., On-site chemical pre-lithiation of S cathode at room temperature on a 3D nano-structured current collector, Journal of Power Sources, 2017年, 366, pp.65-71
Xuemin Li et al., Facile Synthesis of Lithium Sulfide Nanocrystals for Use in Advanced Rechargeable Batteries, ACS Applied Materials & Interfaces, 2015年, 7, pp.28444-28451

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-4/62
C01D 15/00
C01B 32/00