

(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2022-138313
(P2022-138313A)

(43)公開日 令和4年9月26日(2022.9.26)

(51)Int.Cl.	F I	テマコード(参考)
C01B 32/348	(2017.01)	C01B 32/348
C01B 32/05	(2017.01)	C01B 32/05
H01M 10/052	(2010.01)	H01M 10/052
H01M 10/0569	(2010.01)	H01M 10/0569
H01M 4/136	(2010.01)	H01M 4/136

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-38121(P2021-38121)	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	令和3年3月10日(2021.3.10)	(71)出願人	399030060 学校法人 関西大学 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
		(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
		(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
		(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
		(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

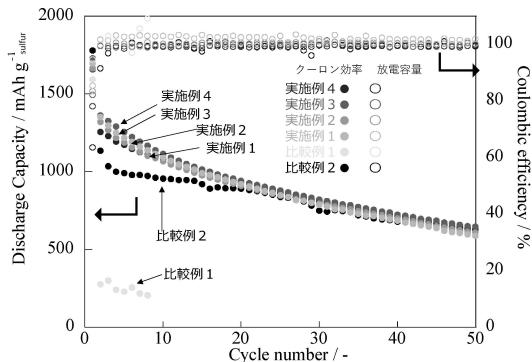
(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池

(57)【要約】

【課題】1回目放電容量が大きく、1回目クーロン効率が高く、サイクル特性に優れたりチウム硫黄電池を提供する。

【解決手段】窒素含有量が0.3質量%以上であり、窒素吸脱着法のBET法で得られる比表面積が1000m²/g以上であり、急冷固相密度関数法(QSDFT)により得られる細孔容積が0.45cm³/g以上の多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を含む正極と、リチウムを含む負極と、スルホニル基を有する第一溶媒、フッ素系溶媒である第二溶媒及びリチウム含有電解質を含む電解液を有するリチウム硫黄電池。

【選択図】図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質炭素材料と硫黄とを含む複合材料を含む正極と、
リチウムを含む負極と、

スルホニル基を有する第一溶媒と、フッ素系溶媒である第二溶媒と、リチウム含有電解質とを含む電解液とを有し、

前記多孔質炭素材料は、窒素含有量が0.3質量%以上であり、窒素吸脱着法のBET法で得られる比表面積が1000m²/g以上であり、急冷固相密度関数法(QSDF)により得られる細孔容積が0.45cm³/g以上であり、

前記第一溶媒が、前記リチウム含有電解質のリチウム1molに対して、1.0~8.0 10
molである、

リチウム硫黄電池。

【請求項 2】

前記第一溶媒が、スルホラン、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、及びエチルイソプロピルスルホンから選択される1種以上の溶媒である、請求項1に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 3】

前記第二溶媒が、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、及び1,1,2,2-テトラフルオロー-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-ブロパン(HFE)から選択される1種以上の溶媒である、請求項1又は2に記載のリチウム硫黄電池。 20

【請求項 4】

前記第二溶媒が、前記第一溶媒1molに対して、0.1~5molである、請求項1~3のいずれか一項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 5】

前記複合材料中における硫黄含有量が、35~90質量%である、請求項1~4のいずれか一項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記多孔質炭素材料が、窒素含有炭素材料を賦活することにより製造され、下記(I)式で定義される窒素含有量の減少率が、30~99質量%である、請求項1~5のいずれか一項に記載のリチウム硫黄電池。 30

$$\text{窒素含有量の減少率(質量\%)} = ((B - A) / B) \times 100 \quad (I)$$

(式(I)において、Aは前記多孔質炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)であり、Bは前記窒素含有炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)である。)

【請求項 7】

前記窒素含有炭素材料中の窒素含有量が、2~45質量%である、請求項6に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 8】

前記賦活が、薬品賦活である、請求項6又は7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、硫黄を含む正極活性物質、リチウムを含む負極活性物質、及び電解液を有するリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、非水電解質としてリチウム塩の有機電解液を用いており、軽量でエネルギー密度が高く、携帯電話又はノートパソコンの電源として利用されており、今後はハイブリッド車に代表される電動自動車等の移動体用の電源としての利用も期待されている。そのため、近年では、容量密度がより高く、しかも低コストである電池に対す

30

40

50

る要求がますます高まっている。

【0003】

一般に、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、Co、Ni、Mn、及びFe等とLiとを含む金属酸化物が用いられているが、近年、これらの正極活物質に代えて、理論的な容量密度が極めて高く、しかも低コストである硫黄を正極活物質に用いるリチウム硫黄電池の開発が行われている。リチウム硫黄電池は、硫黄系化合物を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属又はリチウムイオン等の金属イオンの挿入脱離が起こる物質、例えば、シリコンを負極活物質として用いる二次電池である。

硫黄の酸化還元反応は可逆的であり、反応電子数が多いことから、1672 mA h/gという金属酸化物正極の約10倍の高い理論容量を持っている。

10

【0004】

しかしながら、リチウムと硫黄から成る正極活物質には、下記の問題点が存在する。

まず、リチウムと硫黄から成る正極活物質は、電気伝導性に乏しいため、表面に近い部分のみでしか電子の授受を行えず、電気化学的酸化還元反応に関与する硫黄の利用率が低くなるため、電池容量が低くなってしまうという問題点を有している。

【0005】

また、充放電中の反応によって、式； Li_2S_x （式中、xは4～8）で表されるリチウムポリスルフィドが電解液へ溶出してしまい、正極上に存在する硫黄を損失してしまう原因となり、これに伴い、リチウム硫黄電池の容量が低下する、という問題点を有している。かかるリチウム硫黄電池の容量低下を防ぐためには、 Li_2S_x の溶出を止めることが望ましい。

20

【0006】

上述した問題点を解決する技術として、導電性材料である炭素材料と硫黄とを複合化する技術が提案されている。

本発明者らは、硫黄と活性炭を155°Cで5時間加熱することによって、炭素材料へ硫黄を融解拡散させることにより、硫黄を31%含む活性炭から成る複合体を作製する技術を見出している（非特許文献1参照）。

30

【0007】

更に本発明者らは、窒素含有炭素材料を薬品賦活して、窒素含有の多孔質炭素材料を炭素材料として用い、得られた炭素材料へ硫黄を融解拡散させることにより、硫黄と複合化する技術を見出している（特許文献1参照）。

30

特許文献1に開示されている技術において、窒素含有の多孔質炭素材料を用いて得られた「炭素材料と硫黄との複合体」は、硫黄の担持量が54～62質量%と大きく、これをリチウム硫黄電池の正極活物質として用いた場合、硫黄質量当たりの容量、及び硫黄と炭素材料を含む複合体当たりの容量が大きく、かつサイクル特性に優れている、という利点を有している。

【0008】

特許文献2では硫黄／ケッテンブラックから製造された正極を用い、スルホランを溶媒として用いたリチウム硫黄電池が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2018-39685号公報

【特許文献2】再表2019/049826号公表

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Progress in Natural Science: Materials International, 25, 612-621 (2015)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0011】

しかしながら、非特許文献1に記載されている複合体を正極活物質として用いたリチウム硫黄電池は、硫黄質量当たりの容量は比較的大きいが、硫黄含有量が31質量%であるため、硫黄と炭素材料を含む複合体の質量当たりの容量が低いという問題点を有している。特許文献1に記載されている技術により得られる複合体は、非特許文献1に記載されている技術により得られる複合体に比べて、硫黄の担持量が大きく、これをリチウム硫黄電池の正極活物質として用いた場合、硫黄質量当たりの容量、及び硫黄と炭素材料を含む複合体当たりの容量が大きい。しかしながら、1回目クーロン効率が低い、サイクル特性が不十分である、という問題点を有している。

10

【0012】

特許文献2に記載されている技術は、1回目放電容量が0.1Cにおいて、図12、図17、図22、及び図24に記載されているように800mA h/g程度であり放電容量が低いという問題点を有している。

10

【0013】

そこで本発明においては、上述した従来技術の問題点に鑑み、1回目放電容量が大きく、1回目クーロン効率が高く、サイクル特性に優れたりチウム硫黄電池を提供すること目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討を行った結果、特定の構造を有する多孔質炭素材料と硫黄を含む正極、リチウムを含む負極、特定の電解液を有するリチウム硫黄電池が上述した従来技術の問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0015】

すなわち、本発明は、下記のとおりである。

[1] 多孔質炭素材料と硫黄とを含む複合材料を含む正極と、リチウムを含む負極と、スルホニル基を有する第一溶媒と、フッ素系溶媒である第二溶媒と、リチウム含有電解質とを含む電解液とを有し、前記多孔質炭素材料は、窒素含有量が0.3質量%以上であり、窒素吸脱着法のBET法で得られる比表面積が1000m²/g以上であり、急冷固相密度関数法(QSDFT)により得られる細孔容積が0.45cm³/g以上であり、前記第一溶媒が、前記リチウム含有電解質のリチウム1molに対して、1.0~8.0molである、リチウム硫黄電池。

30

【0016】

[2] 前記第一溶媒が、スルホラン、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、及びエチルイソプロピルスルホンから選択される1種以上の溶媒である、[1]に記載のリチウム硫黄電池。

30

【0017】

[3] 前記第二溶媒が、フルオロエチレンカーボネート(FEC)、及び1,1,2,2-テトラフルオロ-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-プロパン(HF-E)から選択される1種以上の溶媒である、[1]又は[2]に記載のリチウム硫黄電池。

40

◦ 【0018】

[4] 前記第二溶媒が、前記第一溶媒1molに対して、0.1~5molである、[1]~[3]のいずれかに記載のリチウム硫黄電池。

【0019】

[5] 前記複合材料中における硫黄含有量が、35~90質量%である、[1]~[4]のいずれかに記載のリチウム硫黄電池。

【0020】

[6] 前記多孔質炭素材料が、窒素含有炭素材料を賦活することにより製造され、下記(I)式で定義される窒素含有量の減少率が、30~99質量%である、[1]~[5]の

50

いずれかに記載のリチウム硫黄電池。

$$\text{窒素含有量の減少率 (質量\%)} = ((B - A) / B) \times 100 \quad (\text{I})$$

(式(I)において、Aは前記多孔質炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)であり、Bは前記窒素含有炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)である。)

【0021】

〔7〕前記窒素含有炭素材料中の窒素含有量が、2～45質量%である、〔6〕に記載のリチウム硫黄電池。

【0022】

〔8〕前記賦活が、薬品賦活である、〔6〕又は〔7〕に記載のリチウム硫黄電池。

10

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、1回目放電容量が大きく、1回目クーロン効率が高く、サイクル特性に優れたりチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】多孔質炭素材料のレーザーラマンスペクトルから、ピークからの高さ(H1、及びH2)、並びに最小値Mからの高さ(L)を算出する方法についての説明図である。

20

【図2】実施例に記載の多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料、及び硫黄のみを測定したときの熱質量分析(TG)のグラフである。

【図3】実施例の〔多孔質炭素材料の製造〕で得られた多孔質炭素材料のレーザーラマンスペクトルである。

【図4】実施例の〔多孔質炭素材料の製造〕で得られた多孔質炭素材料における、窒素吸脱着法の急冷固相密度関数法(QSDFT)のスリットモデルにより得られた細孔分布図である。

【図5】実施例1～5、及び比較例1の1回目充放電曲線である。

【図6】実施例1～4、比較例1、及び比較例2のサイクル特性を示すグラフである。

【図7】実施例3、実施例6、及び実施例7のサイクル特性を示すグラフである。

【図8】実施例3、実施例8、及び実施例9における、1回目、2回目、及び30回目の充放電曲線である。

30

【図9】実施例3、実施例8、及び実施例9のサイクル特性を示すグラフである。

【図10】比較例1のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図11】実施例1のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図12】実施例2のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図13】実施例3のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図14】実施例4のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図15】実施例5のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【図16】比較例2のサイクリックボルタンメトリー(CV)である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

40

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という。)について詳細に説明する。

本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されるものではない。すなわち、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0026】

以下、本実施形態のリチウム硫黄電池について説明する。

本実施形態のリチウム硫黄電池は、正極と、負極と、電解液とを有し、これらに加えて通常はセパレータ、及び外装体を備える。

【0027】

50

<正極>

本実施形態の正極は、多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を含む。

【0028】

(多孔質炭素材料)

本実施形態に用いる多孔質炭素材料は、窒素含有量が0.3質量%以上、窒素吸脱着法のBET法で得られる比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、かつ急冷固相密度関数法(QSDFT)により得られる細孔容積が $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。

多孔質炭素材料が、上述の構成を有することにより、当該多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を正極に用いたリチウム硫黄電池は、硫黄質量当たりのクーロン効率、及び放電容量が大きく、並びに優れたサイクル特性が実現できる。

10

【0029】

本実施形態に用いる多孔質炭素材料の好ましい製造方法としては、窒素含有炭素材料を製造する工程、及び窒素含有炭素材料を賦活、例えば薬品賦活する工程を有する製造方法が挙げられる。賦活、例えば薬品賦活後に、不活性ガス中で熱処理する工程を含んでもよい。

【0030】

多孔質炭素材料を用いたリチウム硫黄電池が優れた特性を発現する理由は定かではないが、本発明者らは、以下のように推測している。ただし、この推測により本発明は何ら限定されない。

窒素含有炭素材料に対して賦活、例えば薬品賦活、及び熱処理を行うことによって細孔を形成すると、窒素部分が優先して除去されるため、ミクロ孔が優先して形成される。生成したミクロ孔への硫黄の固定化による溶出抑制並びに電子授受が可能な硫黄の量が増えること、残留した窒素官能基への硫黄の固定化、これらが複合的に機能した結果、本実施形態の複合材料をリチウム硫黄電池の正極の活物質として用いた場合に優れた効果を発現していると考えられる。

20

【0031】

本明細書において、「細孔容積」の「細孔」とは、急冷固相密度関数法(QSDFT)により一義的に定まり、当該方法により得られる細孔分布図において、細孔径が 2 nm 以下の細孔をミクロ孔といい、細孔径が 2 nm を超えて 50 nm 以下の細孔をメソ孔といい、細孔径が 50 nm を超える細孔をマクロ孔というものとする。

30

【0032】

多孔質炭素材料は、窒素含有炭素材料を賦活(例えば、薬品賦活)することにより製造され、下記式(I)で定義される窒素含有量の減少率が、30~99質量%であることが好ましい。

【0033】

$$\text{窒素含有量の減少率(質量\%)} = ((B - A) / B) \times 100 \quad (\text{I})$$

(式(I)において、Aは多孔質炭素材料中のXPS(X線光電子分光分析)で測定される窒素含有量(質量%)であり、Bは窒素含有炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)である。)。具体的な測定方法は、実施例のとおりである。

40

【0034】

[窒素含有炭素材料、及び窒素含有炭素材料の製造工程]

多孔質炭素材料の製造方法で用いる窒素含有炭素材料とは、窒素を含む炭素材料である。

【0035】

窒素含有炭素材料は、例えば、低分子の窒素含有有機化合物を原料として重合させ、得られたポリマーを炭化処理して製造する方法、低分子の窒素含有有機化合物を原料として化学気相蒸着(CVD)させて製造する方法、ポリマーに低分子の窒素含有有機化合物を含浸又は反応させた後に炭化処理して製造する方法、窒素を含む天然物を炭化処理して製造する方法、並びに炭化物にアンモニア処理及び/又はアンモ酸化処理等の後処理を行うことによって製造する方法等によって製造することができる。

50

【0036】

具体的には、ピロール、アセトニトリル、及び2, 3, 6, 7-テトラシアノ-1, 4, 5, 8-テトラアザナフタレン等の窒素含有有機化合物を化学気相蒸着させる方法、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、ポリアクリロニトリル、アズルミン酸、メレム(melam)重合体、ポリピロール、及びポリイミド等、又はこれらを他のポリマーと混合して得られた前駆体を炭化させる方法、豆類等を炭化させる方法、並びに活性炭等の炭素材料にアンモニアガスと酸素含有ガスを反応させる方法等によって窒素含有炭素材料を製造することができる。

【0037】

上記のように各種有機化合物を原料として熱履歴を与える場合、600°C以上の熱履歴を与えることが好ましい。

10

【0038】

窒素含有炭素材料としては、窒素含有量の多い窒素含有炭素材料であることが好ましい。窒素含有炭素材料中の窒素含有量は、CHN分析によって測定される。具体的な測定方法は、実施例のとおりである。

【0039】

本実施形態においては、窒素含有炭素材料の窒素含有量は、2~45質量%であることが好ましい。窒素含有量の下限値は、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましく、10質量%以上が更により好ましい。窒素含有量の上限値は、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下が更に好ましく、30質量%以下が更により好ましい。窒素含有量が2質量%以上の窒素含有炭素材料を用いると、ミクロ孔が発達し易い。窒素含有量が45質量%以下の窒素含有炭素材料は炭素構造が発達し易い。

20

【0040】

窒素含有炭素材料の窒素含有量は、原料として用いるポリマーの窒素含有量を適宜選択する方法により制御することができる。

例えば、窒素含有量の多い窒素含有炭素材料の製造する方法としては、窒素含有量の多いポリマーを炭化する方法を例示できる。

30

【0041】

具体的には、アズルミン酸、メレム重合体、ポリアクリロニトリルを炭化して製造された窒素含有炭素材料等が挙げられ、好ましくはアズルミン酸を炭化して製造された窒素含有炭素材料である。

アズルミン酸とは青酸又は青酸オリゴマーを重合して得られるポリマーである。青酸オリゴマーとは青酸の2量体以上である。

【0042】

ポリマーの炭化処理の条件は、例えば、回転炉、トンネル炉、管状炉、ボックス炉、及び流動焼成炉等を用い、不活性ガス雰囲気下で加熱処理を施すことである。加熱処理の温度は、特に限定されないが、好ましくは600~1200°C、より好ましくは700~1000°C、更に好ましくは750~900°Cである。

40

【0043】

上記不活性ガスとしては、以下のガスに限定されないが、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオン等の不活性ガスが挙げられる。また、不活性ガス雰囲気が減圧下、つまり大気圧よりも低い圧力環境であってもよい。これらの中では、不活性ガスとして窒素ガスを用いることが好ましい。不活性ガス雰囲気は、不活性ガスが静止していても流通していてもよいが、流通しているのが好ましい。その不活性ガス中の酸素濃度は、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、1000 ppm以下が更に好ましい。

【0044】

炭化処理の時間としては、好ましくは10秒間~100時間、より好ましくは5分間~10時間、更に好ましくは15分間~5時間、更により好ましくは30分間~2時間である。

50

【0045】

また、炭化処理の際の圧力は、不活性ガスを用いる場合、好ましくは0.01~5 MPa

50

、より好ましくは0.05～1 MPa、更に好ましくは0.08～0.3 MPa、更により好ましくは0.09～0.15 MPaである。

【0046】

上記の工程で製造された窒素含有炭素材料は、Cu K α 線をX線源として得られるX線回折図(XRD)において、回折角(2 θ)のピーク位置について、(002)面に由来する22.5～26.8°の位置にメインピークを有する材料であることが好ましく、また43.0～46.0°の位置、通常は44.0～45.5°の位置に弱いピークが観察されるものであることが好ましい。

【0047】

窒素含有炭素材料は、炭素及び窒素以外に、酸素及び水素等の他の原子も含んでもよい。 10

【0048】

[窒素含有炭素材料を賦活して多孔質炭素材料を製造する工程]

次に、窒素含有炭素材料を賦活して多孔質炭素材料の製造する工程について説明する。賦活とは、窒素含有炭素材料を多孔質化するための処理である。

【0049】

窒素含有炭素材料の賦活工程においては、特に薬品賦活が、比表面積が大きく、ミクロ孔率が高く、細孔容積が大きい多孔質炭素材料を得易い、という観点から好ましい。

【0050】

薬品賦活工程は、窒素含有炭素材料を薬品と混合して加熱処理することにより行われる。薬品賦活に用いる薬品とは、25°C、大気圧において固体である薬品、及びその水和物、並びに水溶液を指す。 20

薬品としては、特に限定されないが、例えば、水酸化カリウム、及び水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸カリウム、及び炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩；硫酸カリウム、及び硫酸ナトリウム等のアルカリ金属の硫酸塩；塩化亜鉛、塩化カルシウム、硫化カリウム、並びに磷酸等であり、その水溶液又は水和物を挙げることができる。これらの1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】

薬品賦活は、比表面積と細孔容積を所望の範囲に制御する観点から、好ましくは、アルカリ金属を含む薬品を用いたアルカリ賦活である。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、及び炭酸ナトリウム等による賦活が挙げられる。 30

【0052】

薬品賦活工程における、窒素含有炭素材料に対する薬品の使用量は、特に限定されないが、薬品／窒素含有炭素材料(質量比)は0.1～10が好ましい。薬品／窒素含有炭素材料(質量比)の下限値は、0.3以上がより好ましく、0.5以上が更に好ましい。また、薬品／窒素含有炭素材料(質量比)の上限値は、5以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。薬品／窒素含有炭素材料(質量比)が0.1以上であると細孔の発達が十分に行われ、10以下であると過賦活を防止でき細孔壁の破壊を抑制できる。

【0053】

薬品賦活の雰囲気は、不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオン等のガスが挙げられる。

【0054】

薬品賦活処理は、特に限定されるものではないが、例えば、500～1100°C、より好ましくは600°C～1000°C、更に好ましくは700°C～900°Cの温度で行われる。薬品賦活処理の温度が500°C以上であると、賦活の進行が十分なものとなり、1100°C以下であると、賦活の過度の進行を抑制でき、また賦活装置の腐食の発生を防止することができる。

【0055】

薬品賦活処理の時間は、特に限定されるものではないが、10分～50時間が好ましく、より好ましくは30分～10時間、更に好ましくは1～5時間である。

【0056】

10

20

30

40

50

薬品賦活処理の圧力は、通常、常圧であるが、加圧下又は減圧下で行うことも可能である。

【0057】

賦活炉としては、回転炉、トンネル炉、管状炉、ボックス炉、及び流動焼成炉等を用いることができる。

【0058】

薬品賦活終了後は、賦活した窒素含有炭素材料を水洗して、薬品賦活に用いた金属成分等を洗浄し、塩酸、硫酸、及び硝酸等で中和して、再度水洗して酸を洗浄する洗浄工程を設けることが好ましい。

【0059】

洗浄工程を行った後に、洗浄された生成物を濾過等の固液分離処理を行い、乾燥処理を行う。

【0060】

薬品賦活後に、不活性ガス中で熱処理してもよい。不活性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオン等の不活性ガスが挙げられる。

【0061】

また、不活性ガス雰囲気が減圧下、つまり大気圧よりも低い圧力環境であってもよい。これらの中では、不活性ガスとして窒素ガスを用いることが好ましい。

不活性ガス雰囲気は、不活性ガスが静止していても流通していてもよいが、流通していることが好ましい。

その不活性ガス中の酸素濃度は、5%以下が好ましく、1%以下がより好ましく、1000 ppm以下が更に好ましい。

【0062】

熱処理の温度は、比表面積と細孔容積を所望の範囲に制御する観点から、温度の下限は、900°C以上であることが好ましい。より好ましくは1000°C以上であり、更に好ましくは1100°C以上であり、更により好ましくは1200°C以上であり、より更に好ましくは1300°C以上である。また、温度の上限は、1800°C以下が好ましく、1600°C以下がより好ましい。

【0063】

熱処理の時間としては、好ましくは10秒間～100時間、より好ましくは5分間～10時間、更に好ましくは15分間～5時間、更により好ましくは30分間～2時間である。

【0064】

また、熱処理の際の圧力は、不活性ガスを用いる場合、好ましくは0.01～5 MPa、より好ましくは0.05～1 MPa、更に好ましくは0.08～0.3 MPa、更により好ましくは0.09～0.15 MPaである。

【0065】

熱処理は、上述した賦活炉で行うことができる。

【0066】

賦活工程、例えば薬品賦活工程における下記式(I)で定義される窒素含有量の減少率は、好ましくは30～99質量%である。

【0067】

$$\text{窒素含有量の減少率(質量\%)} = ((B - A) / B) \times 100 \quad (\text{I})$$

(式(I)式において、Aは多孔質炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)であり、かつBは窒素含有炭素材料中のXPSで測定される窒素含有量(質量%)である。)

【0068】

窒素含有量の減少率の下限値は、75質量%以上がより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましい。上限は98質量%以下がより好ましく、95質量%以下が更に好ましい。窒素含有量の減少率が30質量%以上であればミクロ孔が発達するので好ましい。

窒素を残留させるという観点、および比表面積と細孔容積を所望範囲とする観点から窒素

10

20

30

40

50

含有量の減少率は9.9質量%以下が好ましい。

【0069】

式(I)で定義される窒素含有量の減少率は、窒素含有炭素材料の選択、窒素含有炭素材料に対する賦活工程での条件の選択により、上記数値範囲に制御することができる。

【0070】

[多孔質炭素材料の形態]

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料は、粉碎法によって製造される。

粉碎は窒素含有有機化合物、窒素含有炭素材料、多孔質炭素材料のいずれの製造工程においても実施してもよい。

【0071】

多孔質炭素材料の平均粒子径は、SEM(走査型電子顕微鏡)で観察して0.1~100μmが好ましく、0.5~20μmがより好ましく、1~5μmが更に好ましい。アスペクト比は5以下が好ましく、2以下がより好ましく、更に好ましくは1.5以下である。

10

【0072】

[多孔質炭素材料の物性]

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料は、窒素含有量が0.3質量%以上、窒素吸脱着法のBET法で得られる比表面積が1000m²/g以上、かつ急冷固相密度関数法(QSDFT)により得られる細孔容積が0.45cm³/g以上である。

【0073】

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料の窒素含有量は、X線光電子分光分析(XPS)によって下記の条件で測定される。

[測定条件]

【0074】

X線源:Mg管球(Mg-Kα線)、管電圧:12kV、エミッショントン電流:50mA、分析面積:Φ600μm、取り込み領域:N1s、C1s、O1s、Pass-Energy:10eV

【0075】

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料中の窒素含有量の下限は、後述する観点から、0.3質量%以上とし、0.5質量%以上であることが好ましく、0.8質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることが更に好ましい。また、後述する観点から、窒素含有量の上限は6質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが更に好ましい。

30

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料は、窒素含有炭素材料の賦活工程、例えば薬品賦活工程中に、窒素含有炭素材料から窒素原子を抜いて、窒素原子を特定の割合で残すことにより形成することができる。

窒素原子は、その不対電子効果によって、炭素原子と比較して、硫黄原子との親和性に優れるため、賦活工程、例えば薬品賦活工程後に得られた多孔質炭素材料中の窒素含有量が0.3質量%以上であると、多孔質炭素材料と硫黄との複合体を形成するときに、硫黄を細孔中に効果的に担持することができると考えられる。

40

また窒素含有量が6質量%以下であると、前述のように、多くの窒素原子が抜けたことにより生成した細孔を有する多孔質炭素材料が得られると考えられる。そのためリチウム硫黄電池の正極の活物質として好適であると考えられる。

【0076】

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料の酸素含有量は、好ましくは2~20質量%であり、より好ましくは5~15質量%であり、更に好ましくは9~13質量%である。

【0077】

本実施形態の多孔質炭素材料の比表面積は、1000m²/g以上であり、1100m²/g以上が好ましく、1300m²/g以上がより好ましく、1500m²/g以上が更に好ましい。比表面積は、3000m²/g以下が好ましく、2500m²/g以下がより好ま

50

しい。

【0078】

硫黄質量当たりの放電容量を大きく、更には優れたサイクル特性を実現する観点から前記の範囲が好ましい。

【0079】

多孔質炭素材料の比表面積は、窒素含有炭素材料の薬品賦活条件、及び不活性ガス中での熱処理条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

【0080】

窒素吸脱着法の急冷固相密度関数法（Q S D F T）のスリットモデルにより得られる細孔容積は、 $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、 $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上が好ましく、 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.70\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上が更に好ましく、 $0.80\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上が更により好ましい。細孔容積は、 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下がより好ましい。

10

多孔質炭素材料と硫黄を含む構成される本実施形態の複合材料を正極の活物質として用いるリチウム硫黄電池について、細孔容積が $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である多孔質炭素材料は、多くの硫黄を含有できるため、硫黄と炭素材料の合計の質量当たりの放電容量が大きくなる。そのため正極質量当たりの放電容量が大きくなる。

【0081】

多孔質炭素材料の細孔容積は、窒素含有炭素材料の賦活条件、及び不活性ガス中での熱処理条件を調整することにより、上記数値範囲に制御することができる。

20

【0082】

また、本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料は、窒素吸脱着法の急冷固相密度関数法（Q S D F T）のスリットモデルにより得られる細孔分布図において、細孔径 $0.7\sim3\text{ nm}$ の細孔容積が $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.70\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。

【0083】

また、上記細孔分布図において、細孔径 $0.7\sim2\text{ nm}$ の細孔容積が $0.35\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。

30

【0084】

図1は、本実施形態の多孔質炭素材料のレーザーラマンスペクトルの一例であり、かかるスペクトルから、ピークからの高さ（H1、及びH2）、並びに最小値Mからの高さ（L）を算出する方法についての説明図である。

【0085】

本実施形態の複合材料に用いる多孔質炭素材料は、図1に示す多孔質炭素材料のレーザーラマンスペクトルに示すように、波数 $800\sim1900\text{ cm}^{-1}$ のレーザーラマンスペクトルにおいて、 $1250\sim1385\text{ cm}^{-1}$ の間にピークP1と、 $1550\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の間にピークP2という少なくとも2つの主要なピークを有し、P1とP2の間の最小点Mのベースラインからの高さLと、P1のベースラインからの高さH1との比（L/H1）が、硫黄質量当たりの放電容量を一層大きく、更には一層優れたサイクル特性を実現する観点から、 $0.40\sim0.65$ であることが好ましい。

40

【0086】

本実施形態では、レーザーラマンスペクトルは、以下の条件で測定される。

[測定条件]

L D励起固体レーザー $\lambda : 532\text{ nm}$ 47 mW 測定条件 532 nm 照射 2.34 mW 露光時間 10 秒 積算 10 回 グレーテング 600 G/mm

【0087】

図1中、P1、及びP2は、レーザーラマンスペクトルにおけるラマンシフトが $1200\sim1700\text{ cm}^{-1}$ の間の主要な2つのピークである。P1は $1250\sim1385\text{ cm}^{-1}$ の間のピークであり、P2は $1550\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の間のピークである。

50

【0088】

比（L/H1）は、より好ましくは0.50～0.60であり、更に好ましくは0.55～0.58である。

【0089】

比（L/H2）は、硫黄質量当たりの放電容量を一層大きく、更には一層優れたサイクル特性を実現する観点から、好ましくは0.40～0.65であり、より好ましくは0.50～0.60であり、更に好ましくは0.55～0.59である。

【0090】

比（H1/H2）は、好ましくは0.5～2.0であり、より好ましくは0.7～1.3である。

10

【0091】

ピークP1の半値幅としては、30～130cm⁻¹が好ましく、50～120cm⁻¹がより好ましく、更に好ましくは100～110cm⁻¹である。なお、本実施形態において、半値幅とは、半値全幅（FWHM）を意味する。

【0092】

ピークP2の半値幅としては、20～90cm⁻¹が好ましく、40～80cm⁻¹がより好ましく、更に好ましくは65～70cm⁻¹である。

【0093】

なお、図1は、本実施形態の多孔質炭素材料から得られるレーザーラマンスペクトルを何ら限定するものではない。

20

【0094】

図1中、B1は800～1250cm⁻¹の最小の強度値であり、B2は1700～1900cm⁻¹の間の最小の強度値である。

本実施形態で用いるレーザーラマンスペクトルにおけるベースラインは、B1、及びB2を結んだ直線である。

【0095】

次に、図1に示すC1、及びC2は、それぞれ、ピークP1、及びP2からラマンシフト軸（横軸）に下ろした垂線とベースラインの交点である。

【0096】

Dは、ピークP1及びP2との間における最小の強度値Mからラマンシフト軸（横軸）に下ろした垂線とベースラインの交点であり、高さLは、最小の強度値Mからラマンシフト軸に下ろした垂線とベースラインの交点までの長さである。具体的には、高さLは、図1に例示するレーザーラマンスペクトルにおいて、線分MDの長さである。

30

【0097】

一方、高さH1は、P1からラマンシフト軸に下ろした垂線とベースラインの交点までの長さである。具体的には、図1に例示するレーザーラマンスペクトルにおいて、線分P1C1の長さが、高さH1に相当する。

【0098】

高さH2は、P2からラマンシフト軸に下ろした垂線とベースラインの交点までの長さである。具体的には、高さH2は、図1に例示するレーザーラマンスペクトルにおいて、線分P2C2の長さが、高さH2に相当する。

40

【0099】

(硫黄)

本実施形態の複合材料は、硫黄を含む。

硫黄としては、硫黄が含まれている単体や、化合物であれば特に限定されない。このような硫黄としては、例えば、単体の硫黄（S）、及び化合物の硫化リチウム（Li₂S）等が挙げられる。好ましくは、単体の硫黄（S）である。本実施形態において、単体の硫黄（S）を硫黄と表記する。

【0100】

（多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の製造方法）

50

本実施形態の多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の製造方法は、多孔質炭素材料と硫黄を混合する工程を含む。

なお、本実施形態の複合材料の製造工程においては、その他の添加剤が、本実施形態の効果を妨げない範囲において含有されていてもよい。

【0101】

混合する方法について説明する。

混合方法としては、乾式雰囲気において多孔質炭素材料と硫黄を混合する方法、及び溶媒存在下の湿式雰囲気で多孔質炭素材料と硫黄を混合し溶媒を除去する方法等を例示することができる。

乾式又は湿式雰囲気での多孔質炭素材料と硫黄を混合する方法としては、多孔質炭素材料と硫黄を混合器に入れ、混合器中で混合する方法を例示できる。混合器としては、乳鉢やボールミル等を例示できる。

【0102】

複合材料の製造方法では、硫黄を融解して、多孔質炭素材料に充填する工程を含む。

【0103】

多孔質炭素材料と硫黄を混合する工程の後に、硫黄の融点以上に加熱して硫黄を融解させて、毛細管現象によって多孔質炭素材料の細孔内へ硫黄を含浸させ、充填させる。

【0104】

加熱温度は、硫黄の融点である107°C以上であればよいが、好ましくは130°C以上であり、より好ましくは150°C以上である。また、加熱温度は、好ましくは200°C以下であり、より好ましくは180°C以下であり、更に好ましくは170°C以下である。

【0105】

硫黄の揮発を抑制する観点から、細孔内への硫黄の含浸は、密閉容器中で行うことが好ましい。反応時間は0.1～100時間が好ましく、より好ましくは0.5～20時間であり、更に好ましくは1～10時間である。

【0106】

雰囲気は、空気でもよいし、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオン等の不活性ガスでもよい。

【0107】

次いで、細孔に充填されなかった硫黄を除去するために、硫黄の含浸処理をした多孔質炭素材料を加熱する。加熱温度は、250°C以上が好ましく、270°C以上がより好ましく、290°C以上が更に好ましい。加熱温度は、500°C以下が好ましく、400°C以下が好ましく、330°C以下が更に好ましい。

【0108】

加熱時間は、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、2時間以上が更に好ましい。

【0109】

容器は、密閉容器でも開放容器でもよい。密閉容器の場合は、容器の上部は加熱部よりも温度が低いことが好ましい。雰囲気は空気でもよいし、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びネオン等の不活性ガスでもよいが、操作の容易さという観点から空気が好ましい。

【0110】

複合材料と硫黄を混合するときの質量比率は、多孔質炭素材料の細孔に硫黄を不足なく充填するという観点から、多孔質炭素材料1質量部に対して、硫黄は0.3質量部以上が好ましく、0.9質量部以上がより好ましく、1.1質量部以上が更に好ましい。質量比率は、多孔質炭素材料の細孔に充填されず表面に残留した硫黄を蒸発させて除去するが、蒸発物を少なくし蒸発に必要なエネルギーを削減するという観点から、多孔質炭素材料1質量部に対して、硫黄は20質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましく、5質量部以下が更に好ましい。

【0111】

本実施形態の複合材料中における硫黄含有量は、35～90質量%が好ましい。硫黄含有

10

20

30

40

50

量の下限値は、複合材料当たりの放電容量を一層大きくする観点から40質量%以上が好ましく、より好ましくは43質量%以上であり、更に好ましくは45質量%以上である。硫黄含有量の上限値は多孔質炭素材料の製造の観点から70質量%以下であり、67質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましい。

【0112】

本実施形態の複合材料中における多孔質炭素材料含有量は、10～65質量%が好ましい。多孔質炭素材料含有量の下限値は、30質量%以上が好ましく、より好ましくは33質量%以上であり、更に好ましくは35質量%以上である。多孔質炭素材料含有量の上限値は60質量%以下であり、57質量%以下がより好ましく、55質量%以下が更に好ましい。

10

【0113】

本実施形態において、硫黄含有量（質量%）は、下記式：

$$\text{硫黄含有量} = (\text{硫黄の質量}) / (\text{多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の質量}) \times 100$$

により算出される値である。

【0114】

本実施形態の複合材料中の硫黄含有量は、多孔質炭素材料の微細孔に取り込まれた硫黄は蒸発し難く、微細孔外の硫黄は蒸発し易いことを利用して、サンプルを以下の方法で調製し、熱質量分析（TG）により測定することができる。

20

【0115】

多孔質炭素材料と硫黄を混合した後、密閉容器中で、155°Cで5時間保持し、硫黄を融解させ、毛細管現象によって多孔質炭素材料の細孔内へ充填させる。その後、そのまま300°Cまで昇温し、2時間保持し、多孔質炭素材料の表面に残留した硫黄を蒸発させて除去し、室温まで空冷し、容器を開放して多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を取り出して、サンプルとする。

20

【0116】

続いて、熱質量分析（TG）を用いて、多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料中の硫黄含有量を測定する。具体的には、島津製作所社製、DTG-60AHを用い、セルに試料を10mg入れ、測定ガスAr、流量50ml/min.、開始温度30°C、昇温速度5°C/min.、及び上限温度600°Cの条件下で測定を行う。

30

【0117】

便宜上、後述する実施例の〔多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料〕で製造した多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料について、上記条件下にて測定して得た熱質量分析（TG）のグラフである図2を用いて、硫黄含有量の算出方法を説明する。

30

【0118】

図2に示す熱質量分析（TG）のグラフにおいて、昇温とともに質量が減少していくが、これは、細孔に充填した硫黄の昇華に対応している。300°C～500°Cの領域に、グラフの接線の傾きが不連続に変化する点が出現する。これは、この時点で多孔質炭素材料のみが残った状態となっていることに対応している。

40

【0119】

初期値の質量%を100、グラフの接線の傾きが不連続に変化する点の質量%がXであるとすると、複合材料の硫黄含有量Yは、初期値（100）から多孔質炭素材料Xの割合を引いた値であるため、「Y=100-X」と定義される。

40

【0120】

参考として本測定方法では、硫黄のみをTG測定にかけると、図2のように、300°Cまでに硫黄は昇華して硫黄は残留しないことがわかる。X=0であり、Y=100であり、硫黄含有量Yは100質量%でと算出される。

50

【0121】

本実施形態の多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料は、CuK α 線をX線源として得られるX線回折図（XRD）において、硫黄に特徴的なピークを実質的に有さないことが好ましい。

50

【0122】

硫黄の特徴的なピークは、 $23.0^\circ \pm 0.3^\circ$ の位置に強いピーク P 2 を有し、その他に、 $15.3^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $25.8^\circ \pm 0.3^\circ$ 、 $26.7^\circ \pm 0.3^\circ$ 、及び $27.7^\circ \pm 0.3^\circ$ の位置にピークを有する。

【0123】

多孔質炭素材料は、XRDにおいて $23.2 \sim 24.5^\circ$ にブロードなピーク P 1 を有する。

本実施形態において、「硫黄に特徴的なピークを実質的に有さない」とは、ピーク P 2 の強度を I (P 2) とし、ピーク P 1 の強度を I (P 1) としたときに、 $I(P2)/I(P1)$ が、0.2 以下であり、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 0.05 以下であることを意味する。 10

【0124】**(リチウム硫黄電池の正極)**

本実施形態のリチウム硫黄電池の正極は、以上のようにして得られた多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を含有する。

本実施形態のリチウム硫黄電池の正極は、本実施形態の複合材料と、必要に応じて、結着材と、導電助剤と、集電体とを備える。

複合材料は、活物質として機能するが、本実施形態のリチウム硫黄電池の正極は、多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料以外の活物質を含んでもよい。

【0125】

本実施形態の正極に用いられる結着材としては、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、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、テトラフルオロエチレン-パーカーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴムなどのビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレン系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン-パーカーフルオロアルキルビニルエーテル系フッ素ゴム、熱可塑性フッ素ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム (SBR)、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、水系バインダー、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。なお、これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。 20 30

【0126】

結着材の含有割合は、活物質 100 質量%に対して 1 ~ 20 質量%であることが好ましく、2 ~ 10 質量%であることがより好ましい。結着材の含有割合が 1 質量%以上あると正極の強度が十分になり、結着材の含有割合が 20 質量%以下であると電気抵抗の増大又は容量の低下を更に抑制できる。

【0127】

本実施形態の正極に用いられる導電助剤としては、特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、及びカーボンナノチューブが挙げられる。なお、これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0128】

導電助剤の含有割合は、活物質 100 質量%に対して 1 ~ 20 質量%であることが好ましく、2 ~ 15 質量%であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0129】

本実施形態の正極に用いられる集電体としては、電極の電気的接続を可能にするものであれば特に限定されず、その材質として、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、及びこれらの金属を含む合金等が挙げられる。これらの中で、アルミニウム、チタン、タンタル、及びこれらの金属を含む合金から成る群より選ばれるものが好ましく、アルミニウムがより好ましい。これらの金属又は合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にしたものを作成することができる。

【0130】

次に、本実施形態のリチウム硫黄電池の正極の製造方法を説明する。

本実施形態のリチウム硫黄電池の正極の製造方法は、活物質として多孔質炭素材料と硫黄を含む本実施形態の複合材料を用いる以外は、公知の方法であれば特に限定されない。

10

【0131】

例えば、多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料に、結着材、導電助剤及び溶媒を加えてスラリーとし、そのスラリーを集電体に塗布や充填し、乾燥した後にプレスして高密度化することにより、リチウム硫黄電池の正極を製造する方法が挙げられる。

【0132】

集電体に積層する正極層の厚みは、 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。正極層の厚みが $20 \mu\text{m}$ 以上であると、電池全体に対する活物質量の割合が多くなり、エネルギー密度も多くの傾向があるため好ましい。一方で、正極層の厚みが $400 \mu\text{m}$ 以下であると、電極内部の抵抗が小さくなり、出力密度が上がる傾向があるため好ましい。

20

【0133】

本実施形態のリチウム硫黄電池の正極の製造に用いる溶媒は、水系、及び非水系のいずれでもよい。

非水系の溶媒としては、特に限定されないが、例えば、N-メチルピロリドン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチル等が挙げられる。

【0134】

上記スラリーは、攪拌機、加圧ニーダー、ボールミル及びスーパーサンドミル等の分散装置により混練して調製される。

30

【0135】

また、上記スラリーに、粘度を調整するための増粘剤を添加してもよい。増粘剤としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スターチ、リン酸化スターチ及びカゼインが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0136】**<負極>**

負極に用いられる負極活物質としては、リチウムを含む材料であればよく、金属リチウム、リチウム合金、リチウム酸化物、リチウム複合酸化物、リチウム硫化物、リチウム複合硫化物、及びリチウムをプレドープした炭素材料などが挙げられる。リチウム合金としては、例えば、アルミニウム又はシリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、及びカルシウム等とリチウムとの合金が挙げられる。負極活物質は、金属リチウム、又はシリコンとリチウムとの合金であることが好ましい。リチウム複合酸化物としては、チタン酸リチウムが挙げられる。リチウムをプレドープした炭素材料としては黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、活性炭、カーボンファイバー、及びコークスなどが挙げられる。負極は、正極と同様にして、集電体上に負極活物質を含有する負極層を形成することにより、製造することができる。

40

【0137】

負極としては、負極活物質とグラファイト、アセチレンブラック、及びケッテンブラック等の導電助剤と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極材としたもの

50

を、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。

負極の集電体としては、電極の電気的接続を可能にするものであれば特に限定されず、その材質としては、特に限定されないが、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、及びステンレスが挙げられる。これらの内、薄膜に加工し易いという観点及びコストの観点から、銅が好ましい。集電体の形状としては、例えば、箔状、穴開け箔状、及びメッシュ状が挙げられる。また、集電体として、多孔性材料、例えば、ポーラスメタル（発泡メタル）及びカーボンペーパー等も用いることができる。

【0138】

＜電解液＞

10

電解液は、スルホニル基を有する第一溶媒と、フッ素系溶媒である第二溶媒と、リチウム含有電解質とを含む。

スルホニル基とは、 $-S(=O_2)-$ である。スルホニル基を有する第一溶媒としては、スルホラン（SL）、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、及びエチルイソプロピルスルホンを例示できる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。中でもスルホラン、及びエチルメチルスルホンが好ましく、スルホランがより好ましい。

リチウム含有電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF(CF₃)₅、LiCF₂(CF₃)₄、LiCF₃(CF₃)₃、LiCF₄(CF₃)₂、LiCF₅(CF₃)、LiCF₃(C₂F₅)₃、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(C₂F₅CO)₂、LiI、LiAlCl₄、LiBC₄O₈、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）及びリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（LiFSI）が挙げられる。

20

【0139】

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、LiPF₆、LiFSI、及びLiTFSIが好ましく、LiTFSIがより好ましい。

【0140】

電解液におけるリチウム含有電解質とスルホニル基を有する第一溶媒の比率は、スルホニル基を有する第一溶媒が、リチウム含有電解質のリチウム1molに対して、1.0~8.0molであり、2.1~6.0molが好ましく、2.3~5.5molがより好ましく、2.5~4.0molが更に好ましい。1.0mol未満の高濃度では、1回目クロン効率が低く、8.0molを超える低濃度ではサイクル特性が悪い。

30

理由は定かでないが、電解液のリチウム含有電解質が高濃度になると、リチウムイオンを介して、隣り合う溶媒分子のスルホニル基の酸素と配位結合することで架橋構造が形成され、リチウムイオンが隣のリチウムイオンが配位しているサイトにホッピングするためと思われる。1.0mol未満ではLi₂SからS₈への反応が十分進まず、8.0molを超える低濃度ではポリスルフィドの溶出が生じると思われる。

【0141】

電解液は、第二溶媒としてフッ素系溶媒を含む。フッ素系溶媒としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、及び1,1,2,2-テトラフルオロ-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)-プロパン（HF-E）、及びそれらの混合物が好ましい。より好ましくはHF-Eである。

40

【0142】

第二溶媒の比率は、第一溶媒1molに対して、0.1~5molであることが好ましく、より好ましくは0.25~3molであり、更に好ましくは0.2~1.5molである。第二溶媒は、粘度は低下させてイオン導電率を向上させる観点から0.1mol以上が好ましく、また、スルホニル基によるリチウムイオンのホッピング効果促進の観点から5mol以下が好ましい。

【0143】

＜セパレータ＞

50

セパレータは、通常のリチウム硫黄電池に用いられるものであれば、材質又は形状は特に制限されない。このセパレータは、正極と負極とが物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高いものであることが好ましい。

【0144】

セパレータとしては、例えば、合成樹脂微多孔膜、織布、及び不織布等が挙げられ、合成樹脂微多孔膜が好ましい。合成樹脂微多孔膜の材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリブテン等のポリオレフィン；ポリアミド、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、並びにポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0145】

これらの中では、ポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。なお、作製するリチウム硫黄電池の正極と負極とを直接接触させない構造にした場合は、セパレータを用いる必要はない。

【0146】

本実施形態のリチウム硫黄電池の電極体の構造は、特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群としたりすることによって、これら極板群を外装体中に封入した構造とすることが一般的である。

【0147】

<外装体>

外装体としては、金属缶、及びラミネートフィルム等を使用できる。

金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。この場合は、例えば、当該金属缶を負極端子とし、絶縁体を挟んで金属缶にかしめられた金属蓋を正極端子とする。電極タブによって電極体と端子とを電気的に接続する。

【0148】

また、ラミネートフィルムとしては、金属箔と樹脂フィルムとを積層したフィルムが好ましく、外層樹脂フィルム／金属箔／内層樹脂フィルムから成る3層構成のものが例示される。外層樹脂フィルムは接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものであり、ナイロン又はポリエステル等の樹脂が好適に使用できる。

【0149】

金属箔は、水分及びガスの透過を防ぐためのものであり、銅、アルミニウム、及びステンレス等の箔が好適に使用できる。また、内層樹脂フィルムは、内部に収納する電解液から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に溶融封口せるためのものであり、ポリオレフィン、及び酸変成ポリオレフィン等が好適に使用できる。

【0150】

ラミネートフィルム外装体を使用する場合は、電極端子の端部を外装体の外部空間に引き出した状態でラミネートフィルムの周縁部をシールする。シール方法は、ヒートシールが好ましい。

【0151】

本実施形態のリチウム硫黄電池は、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、及び円筒型電池等の形態を有するものとすることができます。

【0152】

<リチウム硫黄電池の運転>

リチウム硫黄電池におけるカットオフ電圧の下限は、充放電反応以外の副反応を抑制する点から0.8Vが好ましく、より好ましくは1.0Vであり、更に好ましくは1.2Vであり、更により好ましくは1.4Vである。リチウム硫黄電池におけるカットオフ電圧の上限は、4.0Vが好ましく、より好ましくは3.7V、更に好ましくは3.4V、更により好ましくは3.0Vである。なお、本実施形態において、カットオフ電圧とは、リチウムイオン電池の充電末、あるいは放電末を判断する上で基準となる電圧を称する。

【0153】

10

20

30

40

50

本実施形態のリチウム硫黄電池は、セパレータを介して対向して配置された負極及び正極を含む電極体と、当該電極体を収納する外装体とを有し、外装体内的空間に電解液を注入し、シールすることにより製造することができる。

【実施例】

【0154】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて、本実施形態を更に詳細に説明するが、これらは例示的なものであり、本実施形態は、以下の実施例及び比較例により何ら限定されるものではない。

したがって、当業者は以下に示す実施例に様々な変更を加えて本発明を実施することができ、かかる変更は本発明に包含される。

10

【0155】

〔分析方法〕

(CHN分析方法)

窒素含有炭素材料を測定用試料とした。

ジェイサイエンスラボ社製の元素分析装置（商品名「MICRO CORDER J M 1 0」）を用い、 $2500 \mu\text{g}$ の試料を試料台に充填してCHN分析を行った。試料炉の温度を 950°C 、燃焼炉（酸化銅触媒）の温度を 850°C 、還元炉（銀粒+酸化銅のゾーン、還元銅のゾーンと酸化銅のゾーンとから成る）の温度を 550°C に設定した。また、酸素流量を $15 \text{ mL}/\text{分}$ 、He流量を $150 \text{ mL}/\text{分}$ に設定した。検出器として熱伝導度検出器（TCD）を用いた。アンチピリン（Antipyrine）を用いてマニュアルに記載の方法でキャリブレーションを行った。

20

なお、酸素元素の含有量（質量%）は、 100 質量%から炭素元素、窒素元素、及び水素元素の含有量（質量%）を差し引くことによって算出した。

【0156】

(比表面積、細孔分布図、及び細孔容積)

多孔質炭素材料を測定用試料とした。

Quantachrome社のAUTOSORB iQを用い、BET法により比表面積を測定した。また、窒素吸脱着法の急冷固相密度関数法（QSDFT）のスリットモデルにより細孔分布図を得て、その図を用いて細孔容積を算出した。

30

具体的には、試料を 100°C で3時間真空脱気して、測定した。液体窒素温度で窒素の吸着等温線を測定し、比表面積、細孔分布、及び細孔容積の測定を行った。

【0157】

(X線光電子分光分析（XPS）の測定法)

窒素含有炭素材料、及び多孔質炭素材料を測定用試料とした。

JEOL社製JPS-9010MC（商品名）を用い、粉末用セルに測定用試料を充填して下記の条件で測定した。

40

(条件)

X線源：Mg管球（Mg-K α 線）、管電圧： 12 kV 、エミッショントン電流： 50 mA 、分析面積： $\Phi 600 \mu\text{m}$ 、取り込み領域：N 1 s、C 1 s、O 1 s、Pass-Energy： 10 eV

得られたスペクトルは、C 1 sのピーク位置でエネルギー補正を行った。炭素元素、窒素元素、及び酸素元素の含有量（質量%）の合計を 100 質量%とした。

【0158】

(レーザーラマンスペクトルの測定法)

多孔質炭素材料を測定用試料とした。

Tokyo Instruments Inc. 社製の3D顕微レーザーラマン分光装置NanoFinder 30（商品名）を用い、粉末用セルに測定用試料を充填して下記の条件で測定した。

40

(条件)

LD励起固体レーザー $\lambda : 532 \text{ nm}$ 47 mW 測定条件 532 nm 、照射2. 34

50

mW、露光時間10秒、積算10回、グレーティング600G/mm
 $1250 \sim 1385\text{ cm}^{-1}$ の間のピークをP1とする。
 $1550 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の間のピークをP2とする。
P1とP2の間の、最小点Mのベースラインからの高さをLとする。
P1のベースラインからの高さをH1とする。
P2のベースラインからの高さをH2とする。

【0159】

(SEMの測定方法)

多孔質炭素材料、及び複合材料を測定対象とした。
走査型顕微鏡((株) 日立ハイテクノロジーズ製 SU-1500 (商品名) 、 H i t a c h i H i g h - T e c h S o l u t i o n s)を用いた。
アルミ製の試料台に導電性カーボンテープを用い、各粉末試料を貼り付け、チャンバー内に取り付けた。
チャンバー内を真空にした後、Working distanceを15mm、加速電圧15kVで試料を観察した。多孔質炭素材料の平均粒子径、及びアスペクト比の測定を行った。

【0160】

(硫黄含有量の測定方法)

多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の硫黄の含有量の測定を、熱質量分析 (TG) を用いて以下の方法で行った。
島津製作所社製、DTG-60AHを用い、セルに試料を10mg入れ、測定ガスAr、流量50mL/min.、開始温度30°C、昇温速度5°C/min.、及び上限温度600°Cの条件下で測定を行った。

得られた熱質量分析 (TG) から硫黄含有量の算出方法を図2を用いて説明する。
熱質量分析 (TG) のグラフにおいて、昇温とともに質量が減少していくが、これは、細孔に充填した硫黄の昇華に対応している。300°C～500°Cの領域に、グラフの接線の傾きが不連続に変化する点が出現する。これは、この時点で多孔質炭素材料のみが残った状態となっていることに対応している。
初期値の質量%を100、グラフの接線の傾きが不連続に変化する点の質量%が多孔質炭素材料含有量Xであるとすると、硫黄含有量Yは、初期値 (100) から多孔質炭素材料の割合を引いた値であるため、 $Y = 100 - X$ 、と定義される。

【0161】

[窒素含有炭素材料の製造例]

[アズルミン酸の製造]

水350gに青酸150gを溶解させた水溶液を容器中で調製し、この水溶液を攪拌しながら、25%アンモニア水溶液120gを10分かけて添加し、得られた混合液を35°Cに加熱した。すると、青酸の重合が始まり黒褐色の重合物が析出し始め、温度は徐々に上昇し45°Cとなった。

重合が始まってから2時間後、30質量%青酸水溶液を200g/時間の速度で添加し始め、4時間かけて800g添加した。

青酸水溶液の添加中は容器を冷却して反応温度が50°Cを維持するように制御した。この温度で重合反応液を100時間攪拌した。

得られた黒色沈殿物をろ過によって分離した。このときの沈殿物の収率は、用いた青酸の全量に対して96質量%であった。分離後の沈殿物を水洗した後、乾燥器にて120°Cで4時間乾燥させて、アズルミン酸を得た。

【0162】

得られたアズルミン酸について、ジェイサイエンスラボ社製の元素分析装置 (商品名「MICRO CORDER JM10」) を用い、 $2500\mu\text{g}$ のアズルミン酸試料を試料台に充填してCHN分析を行った。

試料炉の温度を950°C、燃焼炉 (酸化銅触媒) の温度を850°C、還元炉 (銀粒+酸化

10

20

30

40

50

銅のゾーン、還元銅のゾーンと酸化銅のゾーンとから成る)の温度を550℃に設定した。また、酸素流量を15mL/分、He流量を150mL/分に設定した。検出器として熱伝導度検出器(TCD)を用いた。

アンチピリン(Antipyrene)を用いてマニュアルに記載の方法でキャリブレーションを行った。

その結果、上記のようにして得られたアズルミン酸の組成は、炭素元素40.0質量%、窒素元素29.8質量%、水素元素4.1質量%であった。

ここで、上述の乾燥条件では吸着水が残存するため、差分は主に吸着水中の酸素元素と水素元素とに由来するものと考えられる。

【0163】

10

[窒素含有炭素材料の製造]

上述のようにして得られたアズルミン酸6.7gを内径25mmの石英管に充填し、大気圧下、550Ncc/min.の窒素気流中で1時間20分かけて800℃まで昇温し、800℃で1時間ホールドして炭化処理をして、続いて遊星ボールミルにて粉碎して、窒素含有炭素材料を得た。

<CHN分析方法>

窒素含有炭素材料のCHN分析結果(原子比、質量%)を下記表1に示す。

<XPS分析方法>

窒素含有炭素材料のXPS分析結果(原子比、質量%)を下記表1に示す。

【0164】

20

【表1】

	CHN分析結果 原子比(質量%)				XPS分析結果 原子比(質量%)		
	C	N	H	O	C	N	O
窒素含有炭素材料	72.7	19.8	2.0	7.5	76.89	14.59	8.52

30

【0165】

[多孔質炭素材料の製造]

上述した【窒素含有炭素材料の製造】で得られた窒素含有炭素材料2gを、水酸化カリウム4gと純水の混合溶液20mLに加え、沈殿を防ぐために攪拌させながら、100℃で水を除去した。

その後、石英ボートに試料を移し、横型管状炉の石英管に入れ、アルゴンガスを流量500Ncc/min.で流し、5分間放置することでガス交換を行った。交換後、15分かけて150℃まで昇温し、150℃で1時間加熱処理することで、内容物を乾燥させた。

その後、800℃まで1時間かけて昇温し、1時間加熱処理を行い、その後に降温して内容物を回収した。

内容物を0.3Lの水で水洗し、更に1mol/Lの塩酸水溶液0.5Lで水洗し、その後、水で炉液がほぼ中性になるまで水洗し、濾過で回収し、乾燥させて多孔質炭素材料を得た。

本操作を反復して多孔質炭素材料を量産した。平均粒子径はSEMで観察して、5~10μm程度、アスペクト比は概ね1.5以下であった。

【0166】

40

<XPS分析>

多孔質炭素材料のXPS分析結果(原子比、質量%)を下記表2に示す。

窒素含有量の減少率は、85質量%($= ((14.59 - 2.19) / 14.59) \times 100$)であった。

50

<ラマン分析>

多孔質炭素材料のレーザーラマンスペクトルを図3に、そのスペクトルから算出した結果を表2に示す。

<比表面積及び細孔容積の測定>

多孔質炭素材料の比表面積を表2に示す。また、多孔質炭素材料の細孔分布図の結果を図4に、図4から算出した結果を表2にそれぞれ示す。

【0167】

10

20

30

40

50

【表2】

	XPS分析結果 原子比(質量%)			窒素含有量 減少率 (質量%)			細孔容積分布(cm^3/g)			ラマン分析結果				
	C	N	O	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (0.6nm以上) (cm^3/g)	0.7-2nm (cm^3/g)	0.7-3nm (cm^3/g)	0.7nm以上 (cm^3/g)	比(L/H1)	比(L/H2)	比(H1/H2)	P1半値幅 (cm^{-1})	P2半値幅 (cm^{-1})	
多孔質炭素材料	85.39	2.19	12.43	85	2231	1.059	0.692	0.832	0.891	0.56	0.57	1.01	107	68

10

20

30

40

50

【0168】

[多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の製造]

上述のようにして製造した多孔質炭素材料 0.43 g に、硫黄を、多孔質炭素材料：硫黄 = 40 : 60 (質量比) になるように加えて、乳鉢で 10 分混合した。その後、内径 20 mm、及び高さ 60 mm の密閉容器に混合物を入れ、155°C で 5 時間保持し、硫黄を融解させ、毛細管現象にて多孔質炭素材料の細孔内へ硫黄を充填させた。その後、そのまま 300°C まで昇温し、2 時間保持し、残留硫黄を蒸発させて除去した。

室温まで空冷し、容器を開放して多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料を得た。

なお、複合化の工程は全て大気下で行った。

【0169】

10

<硫黄含有量の測定>

得られた多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料の硫黄含有量を熱質量分析 (TG) で測定した。その結果、図 2 に示すとおり、多孔質炭素材料含有量 (X) = 42 であり、硫黄含有量 (Y) = 58 であり、硫黄含有量 Y は 58 質量% (表 3) であった。

【0170】

【表 3】

	硫黄含有量 (質量%)
複合材料	58

20

【0171】

[リチウム硫黄電池の作製]

(リチウム硫黄電池の正極の作製)

カルボキシメチルセルロース (CMC) (増粘剤) を純水に溶解させて 2 質量% 溶液を調製した。

これにアセチレンブラック (導電助剤) を添加し、次いで、活物質 (後述する実施例 1 ~ 2 で製造した多孔質炭素材料と硫黄を含む複合材料、比較例 1 ~ 2 で製造した多孔質炭素材料と硫黄との複合体) 、スチレンブタジエンゴム (SBR) (結着材) を添加し、正極スラリーを調製した。

活物質と導電助剤と増粘剤と結着材との質量比は、活物質 : 導電助剤 : 増粘剤 : 結着材 = 84 : 10 : 3 : 3 になるようにした。

得られた正極スラリーを、A1 (アルミニウム) 集電箔 (集電体) に活物質量として約 2.0 mg/cm² となるように充填した。

その後、大気圧下で 40°C のオーブンで 1 時間乾燥した。

乾燥後、乾燥物をロールプレスに通して加圧成形し、ポンチにて Φ 12 mm のサイズに打ち抜き、真空下 50 度のオーブンで乾燥させて、リチウム硫黄電池の正極を得た。正極層の厚みは約 75 μm であった。

【0172】

30

(リチウム硫黄電池用の負極の作製)

露点 -40°C 以下の大気雰囲気中において、厚さ 200 μm の Li (リチウム) 箔を、Φ 13 mm のポンチにて打ち抜き、リチウム硫黄電池用の負極とした。

【0173】

40

(リチウム硫黄電池の作製)

露点 -40°C 以下の大気雰囲気中において以下の手順でリチウム硫黄電池を作製した。

上記項目 (リチウム硫黄電池の正極の作製) により作製した正極、上記項目 (リチウム硫黄電池用の負極の作製) により作製した負極、リチウム含有電解質としてリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiTFSI) 、スルホニル基を有する第一溶媒としてスルホラン (SL) 、フッ素系溶媒である第二溶媒として 1,1,2,2-テト

50

ラフルオロ-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ) -プロパン(HFE)を用いた。

セパレータとして、ポリプロピレン系微多孔膜を用いた。

セルとして2極式フラットセルを用い、そのセル内に、正極とセパレータと負極とを順に積層するように収容し、更に電解液を注入し、リチウム硫黄電池を作製した。

【0174】

〔充放電試験〕

活物質(正極)を作用極とし、定電流充放電試験を行った。

充電時のモードは、C. C. 法(C. C. はconstant currentの略称である。)とし、放電時はC. C. モードとした。

設定電流密度は167.2 mA/gとした(電流密度1672 mA/gを1Cと定義する。以下、167.2 mA/gを0.1Cと示す。)。

カットオフ電圧については、実施例1~7、比較例1、及び2については、下限を1.0Vとし、上限を3.0Vとした。また、実施例8については、下限を1.5Vとし、上限を3.0Vとした。実施例9については、下限を1.5Vとし、上限を3.5Vとした。

なお、充放電試験は、全て25°Cの環境にて行った。

充電容量、及び放電容量は、硫黄の質量当たりで定義した。

なお、クーロン効率は下記式によって算出した。

$$\text{クーロン効率} (\%) = ((\text{充電容量} (\text{mA h/g-sulfur}) - \text{硫酸化物}) / (\text{放電容量} (\text{mA h/g-sulfur}))) \times 100$$

【0175】

〔サイクリックボルタンメトリー(CV)測定〕

走査速度0.05 mV/s、電圧範囲1.0V~3.0V、温度25°Cにおいて測定した。図中の番号はサイクル数を表す。

【0176】

〔比較例1〕

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。サイクル特性を図6に示す。CVを図10に示す。

【0177】

〔実施例1〕

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。サイクル特性を図6に示す。CVを図11に示す。

【0178】

〔実施例2〕

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。サイクル特性を図6に示す。CVを図12に示す。

【0179】

〔実施例3〕

10

20

30

40

50

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

カットオフ電圧の下限を1.0Vとし、上限を3.0Vとして、充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。1回目、2回目、及び3回目の充放電特性を図8に示す。サイクル特性を図6、7、及び9に示す。CVを図13に示す。

【0180】

[実施例4]

10

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。サイクル特性を図6に示す。CVを図14に示す。

【0181】

[実施例5]

20

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。1回目充放電曲線を図5に示す。CVを図15に示す。

【0182】

[実施例6]

30

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。サイクル特性を図7に示す。

【0183】

[実施例7]

40

(リチウム硫黄電池の作製)

リチウム硫黄電池の作製に従って、リチウム硫黄電池を作製した。LiTFSI、SL、及びHFEの配合量(mol)、並びにモル比率を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。サイクル特性を図7に示す。

【0184】

[比較例2]

50

(リチウム硫黄電池の作製)

第一溶媒としてスルホラン(SL)に代えて、テトラグライム(G4)を用い、LiTFSI、G4、及びHFEのモル比率が、LiTFSI : G4 : HFE = 10 : 8 : 40とした以外は比較例1を反復してリチウム硫黄電池を作製した。この電解液組成はG4を用いるときの好適な組成比である。なお、LiTFSI、G4、及びHFEの配合量(mol)を表4に示す。

(充放電試験)

充放電試験を0.1Cで実施した。結果を表4に示す。サイクル特性を図6に示す。CVを図16に示す。

【0185】

[実施例8]

(リチウム硫黄電池の作製)

実施例3と同様の方法により、リチウム硫黄電池を作製した。

(充放電試験)

カットオフ電圧の下限を1.5Vとし、上限を3.0Vとした以外は、実施例3と同様の方法により、充放電試験を実施した。充放電特性（1回目、2回目、及び30回目）を図8に示す。サイクル特性を図9に示す。

[0186]

[実施例9]

(リチウム硫黄電池の作製)

10

実施例3と同様の方法により、リチウム硫黄電池を作製した。

(充放電試験)

カットオフ電圧の下限を1.5Vとし、上限を3.5Vとした以外は、実施例3と同様の方法により、充放電試験を実施した。充放電特性（1回目、及び2回目）を図8に示す。サイクル特性を図9に示す。

[0187]

20

30

40

50

【表4】

	電解液の配合量 (mol)			LiTFSIに対するSLモル比	SLに対するHFEモル比	1回目放電容量 (mAh/g-S)	1回目クーロン効率 (%)
	LiTFSI	SL	G4	HFE	SL/LiTFSI	HFE/SL	
比較例 1	0.19	2	0	1.26	10.5	0.63	1595
実施例 1	0.38	2	0	1.26	5.2	0.63	1697
実施例 2	0.57	2	0	1.26	3.5	0.63	1665
実施例 3	0.76	2	0	1.26	2.6	0.63	1644
実施例 4	0.96	2	0	1.26	2.1	0.63	1658
実施例 5	1.00	2	0	2	2.0	1	1679
実施例 6	0.76	2	0	0.63	2.6	0.32	1764
実施例 7	0.76	2	0	2.52	2.6	1.26	1712
比較例 2	2.50	0	2	1.0	0	—	1780

10

20

30

40

50

【0188】

表4より、第一溶媒をスルホランとする本実施形態の実施例は、第一溶媒をテトラグライムとする比較例2よりも1回目クーロン効率が著しく向上する。また、表4、及び図6よ

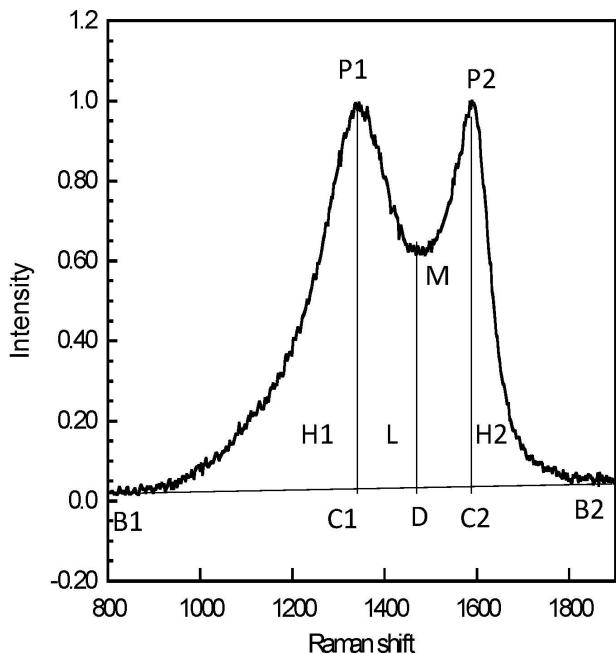
り、実施例の電解液組成は、比較例1の電解液組成よりも1回目放電容量が大きく、サイクル特性に優れていることが分かる。即ち、本実施形態は、1回目クーロン効率が高く、1回目放電容量が大きく、サイクル特性に優れていることが分かる。また、図9よりカットオフ電圧の下限を1.5Vになると、サイクル特性が更に向かうことが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0189】

本実施形態のリチウム硫黄電池は、1回目クーロン効率が高く、1回目放電容量が大きく、サイクル特性に優れており、産業上の利用可能性がある。

【図1】

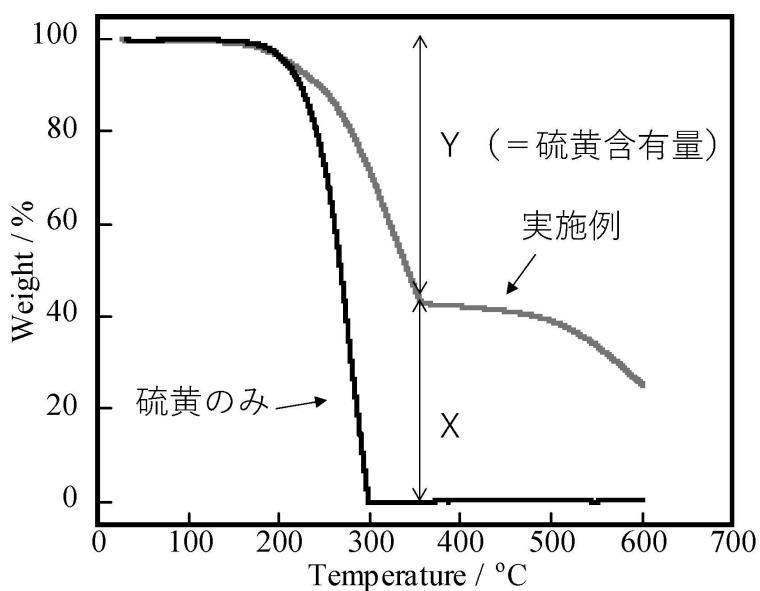


10

20

30

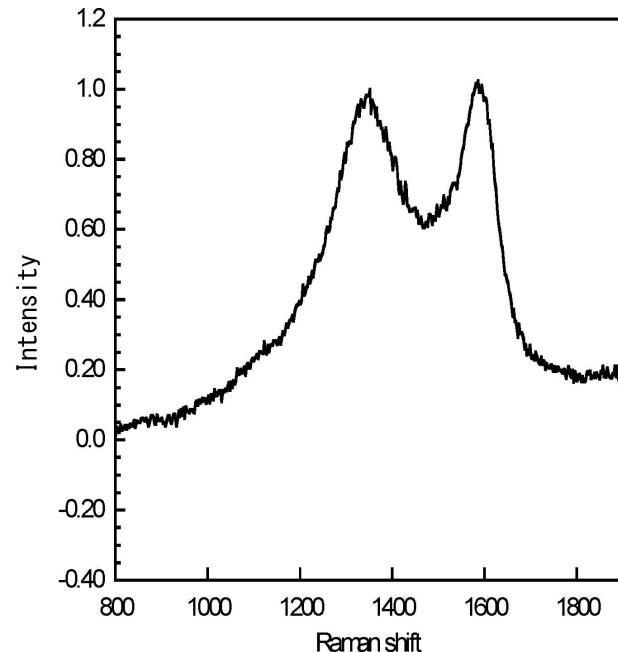
【図2】



40

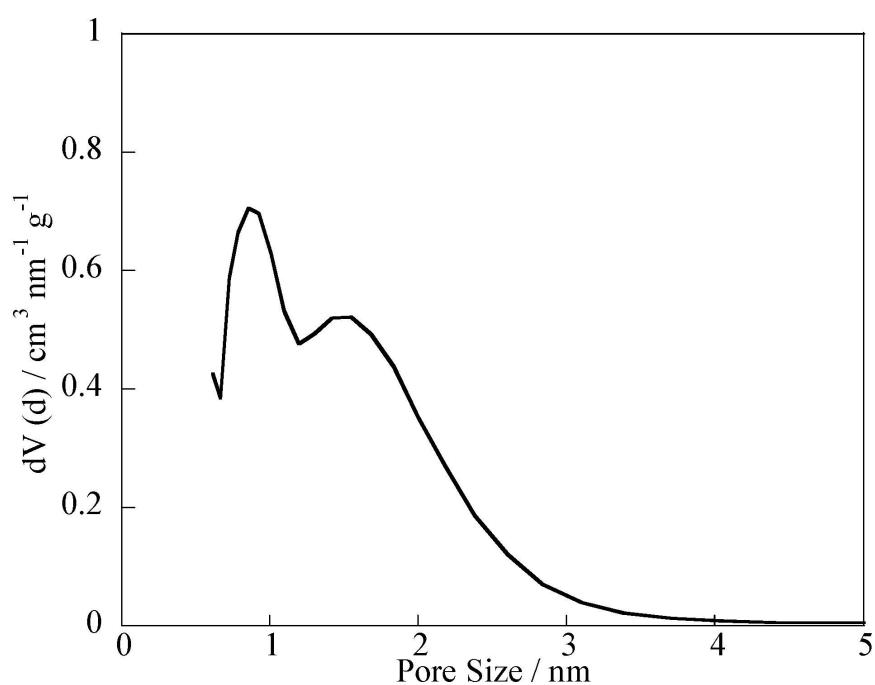
50

【図3】



10

【図4】

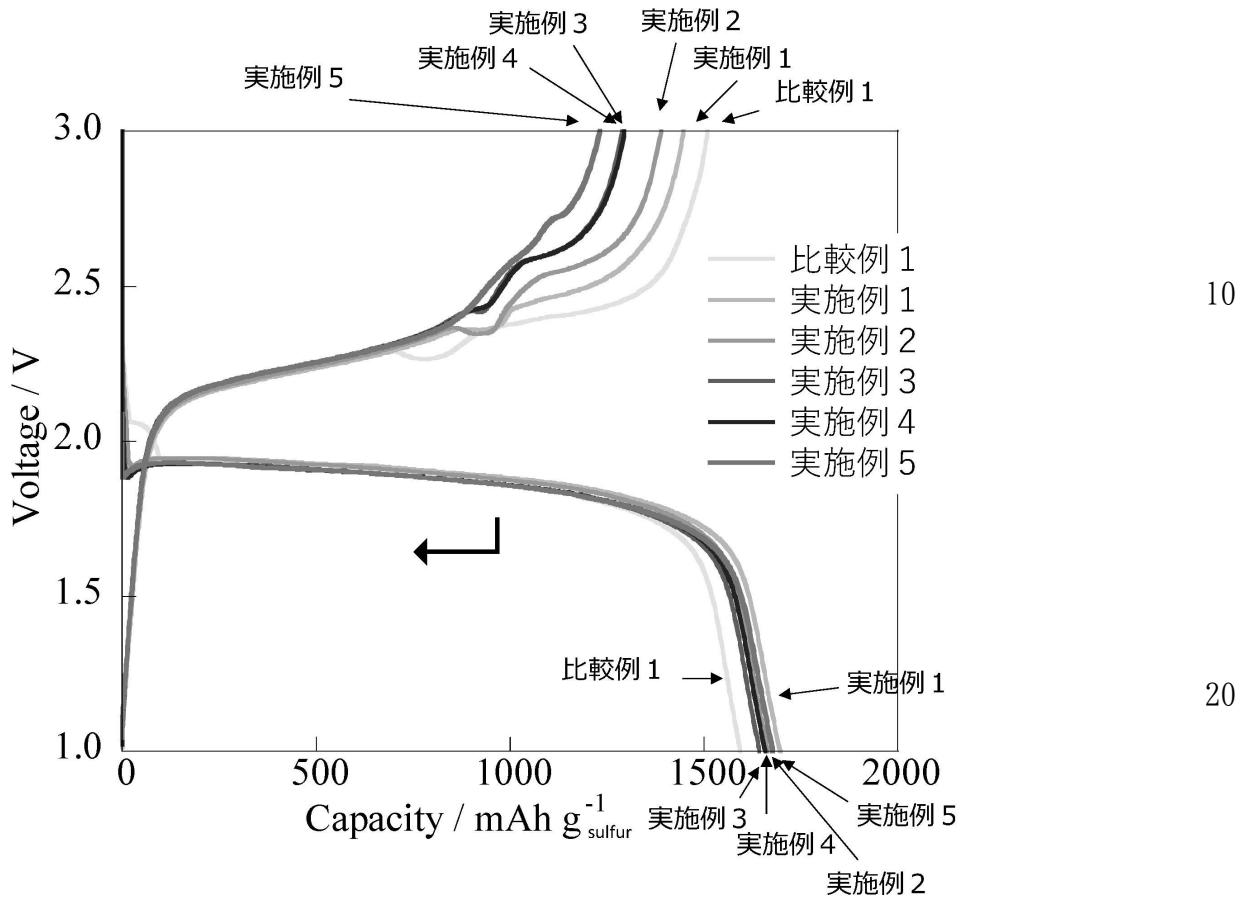


30

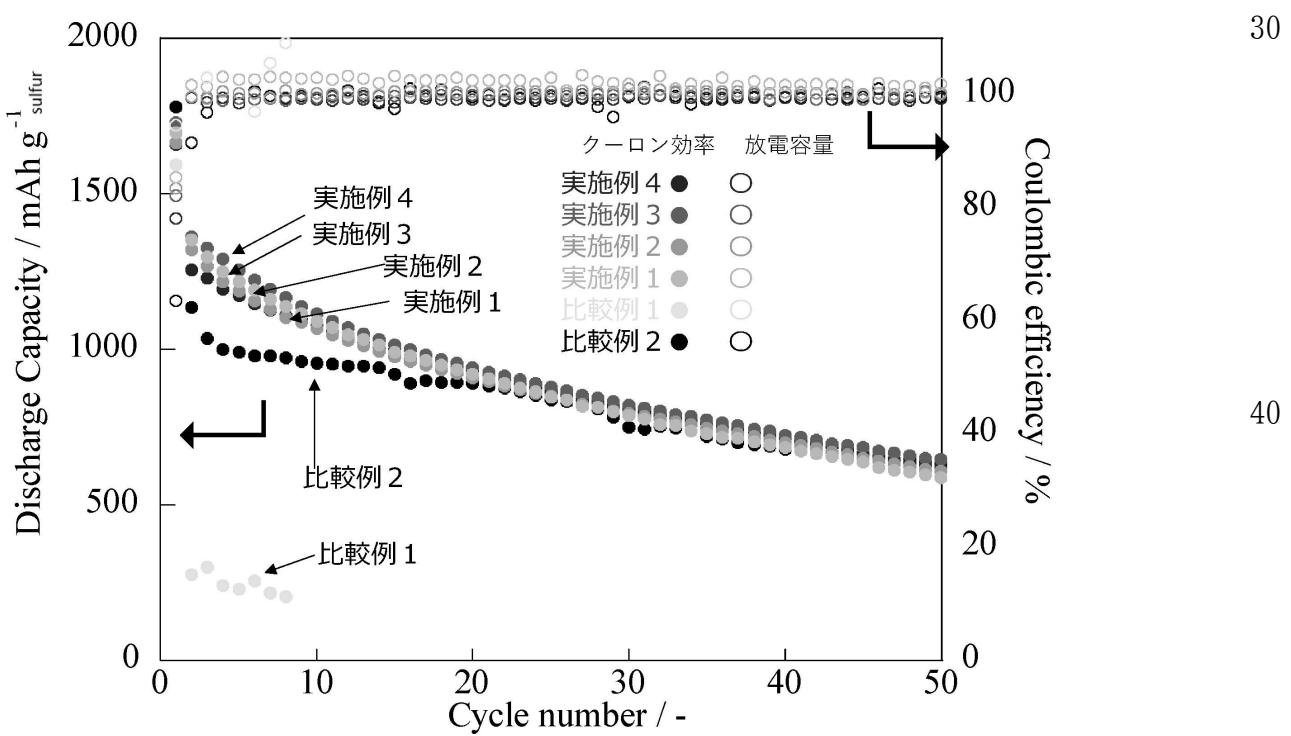
40

50

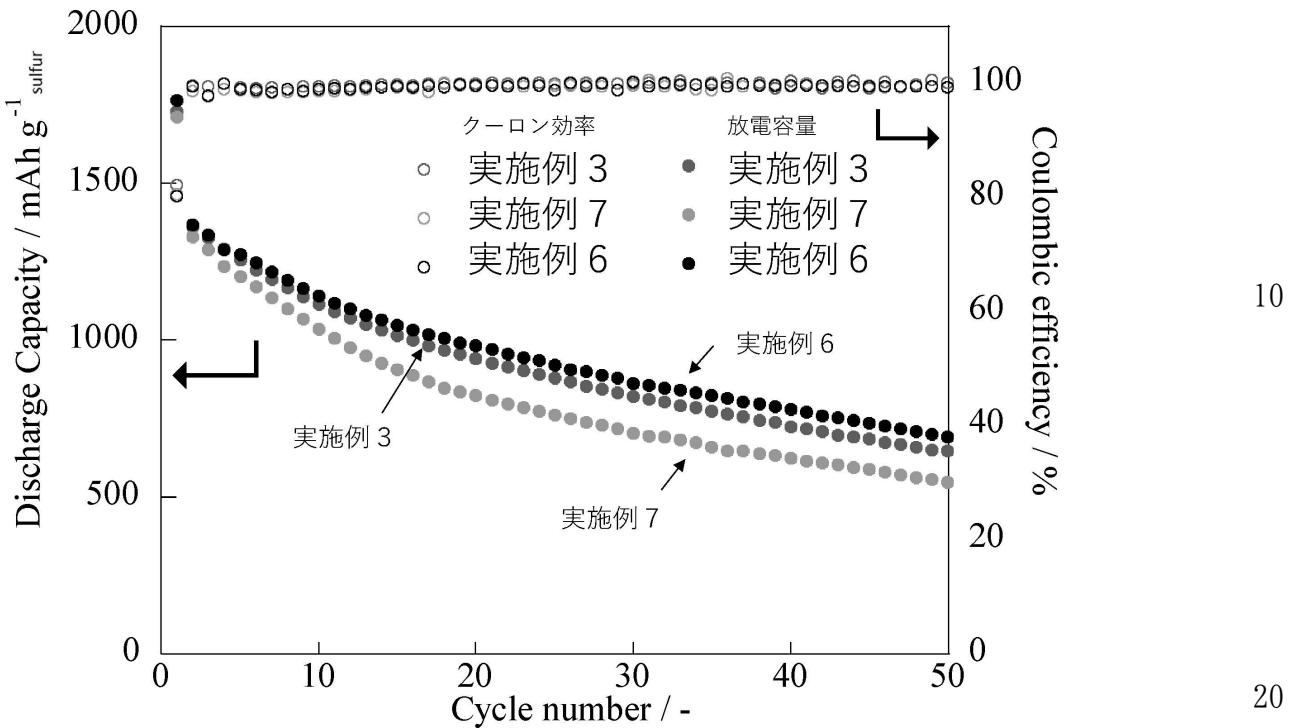
【図5】



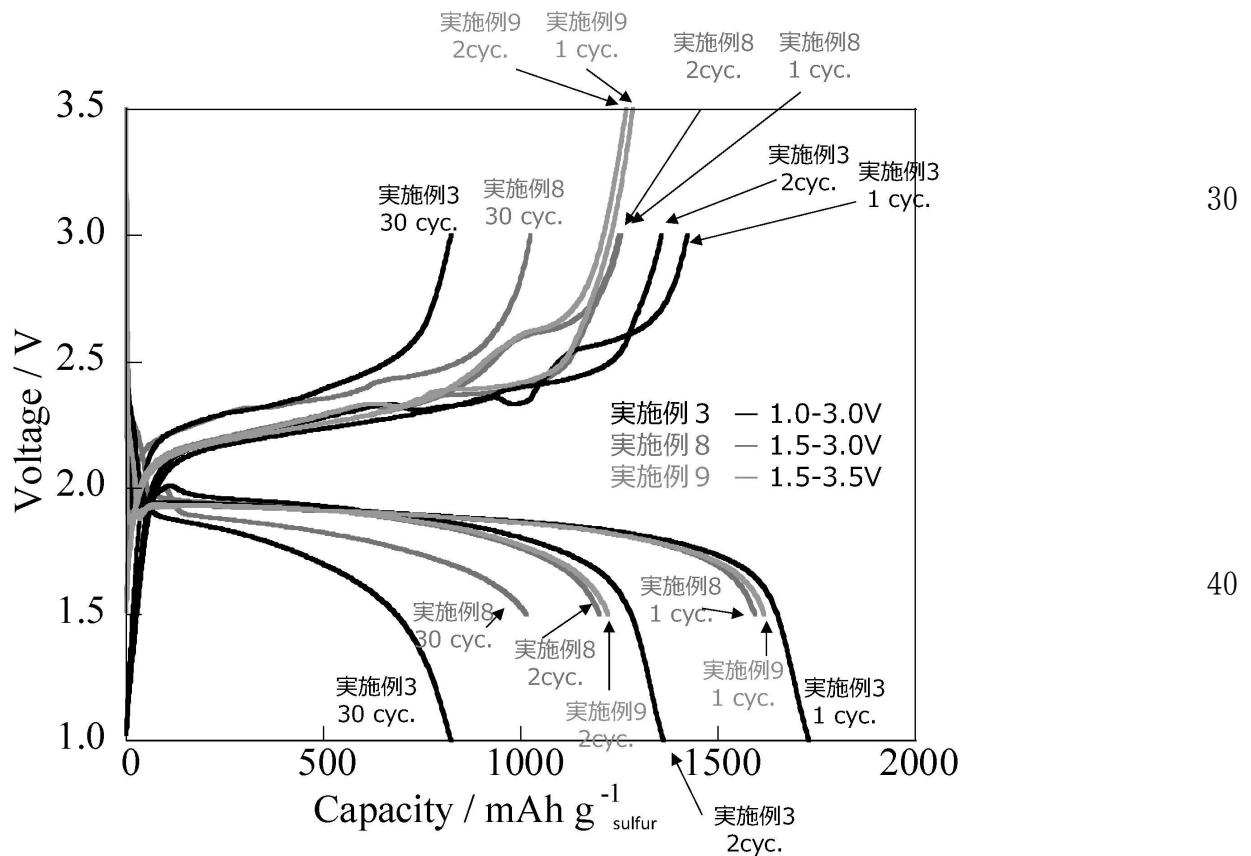
【図6】



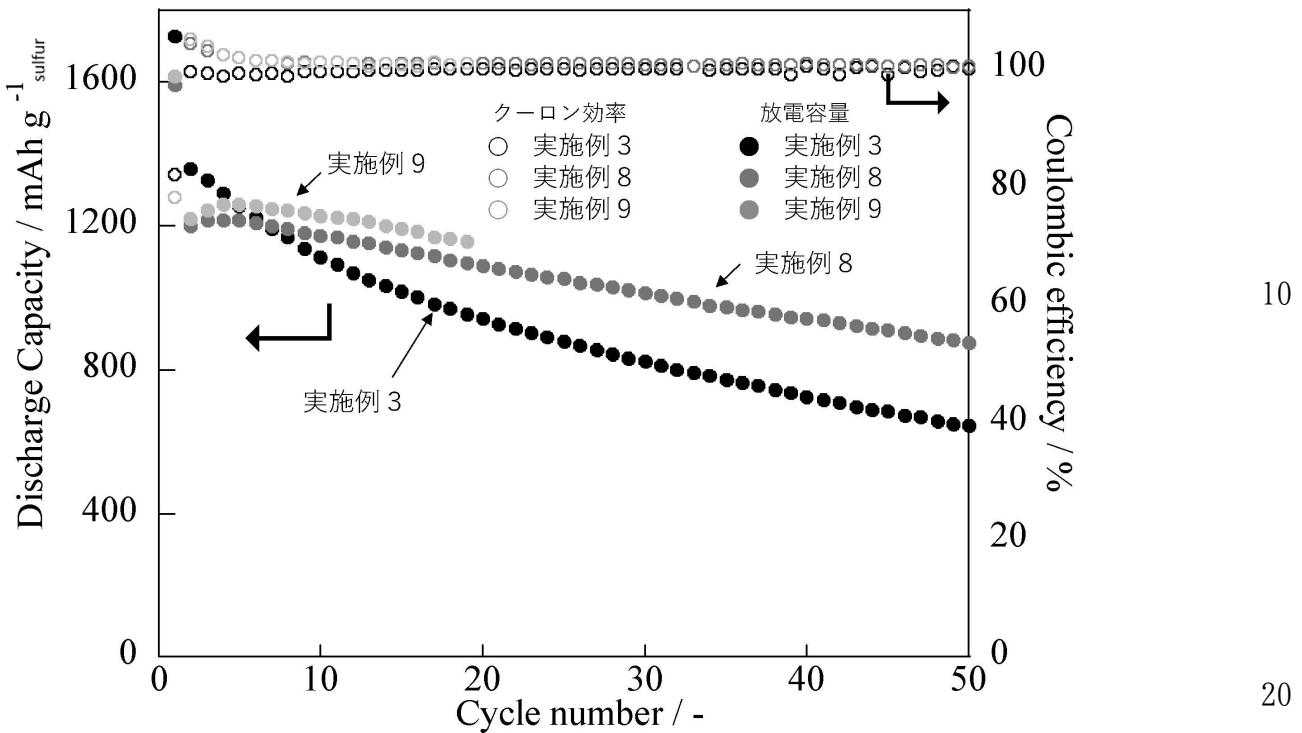
【図7】



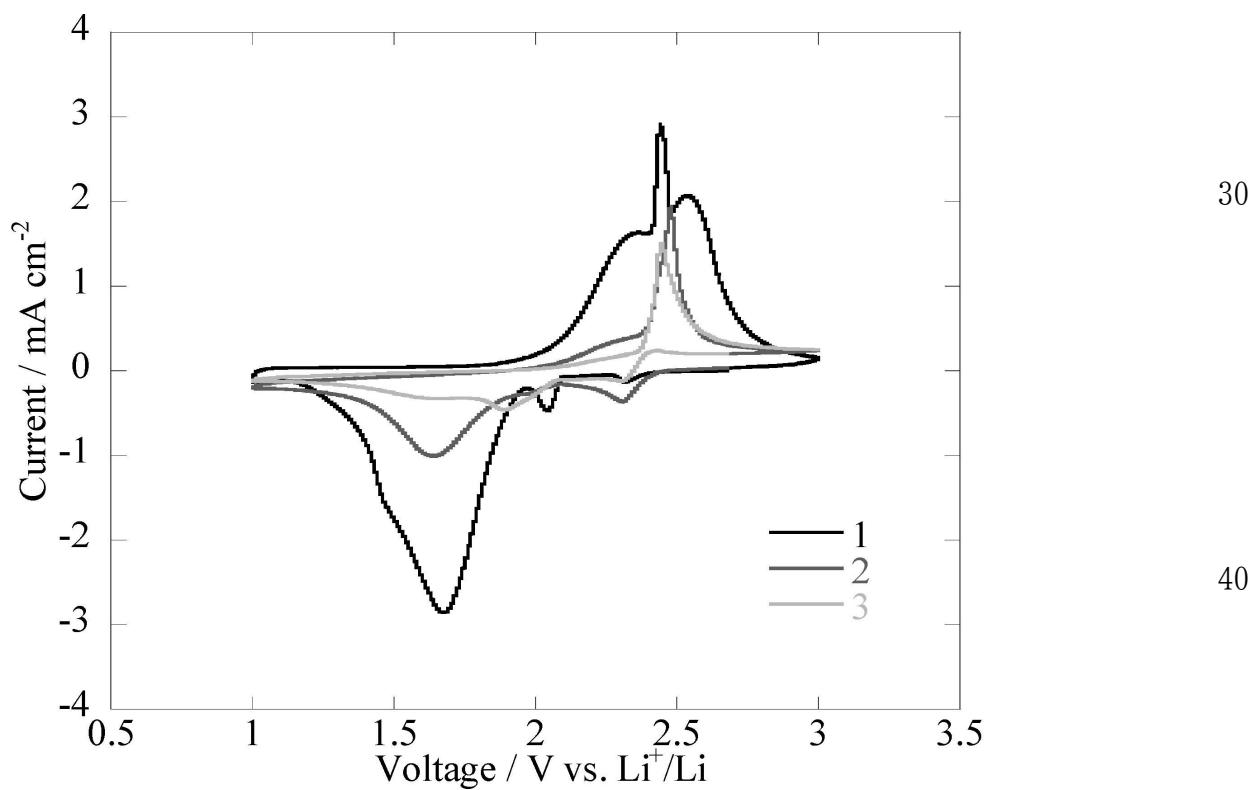
【図8】



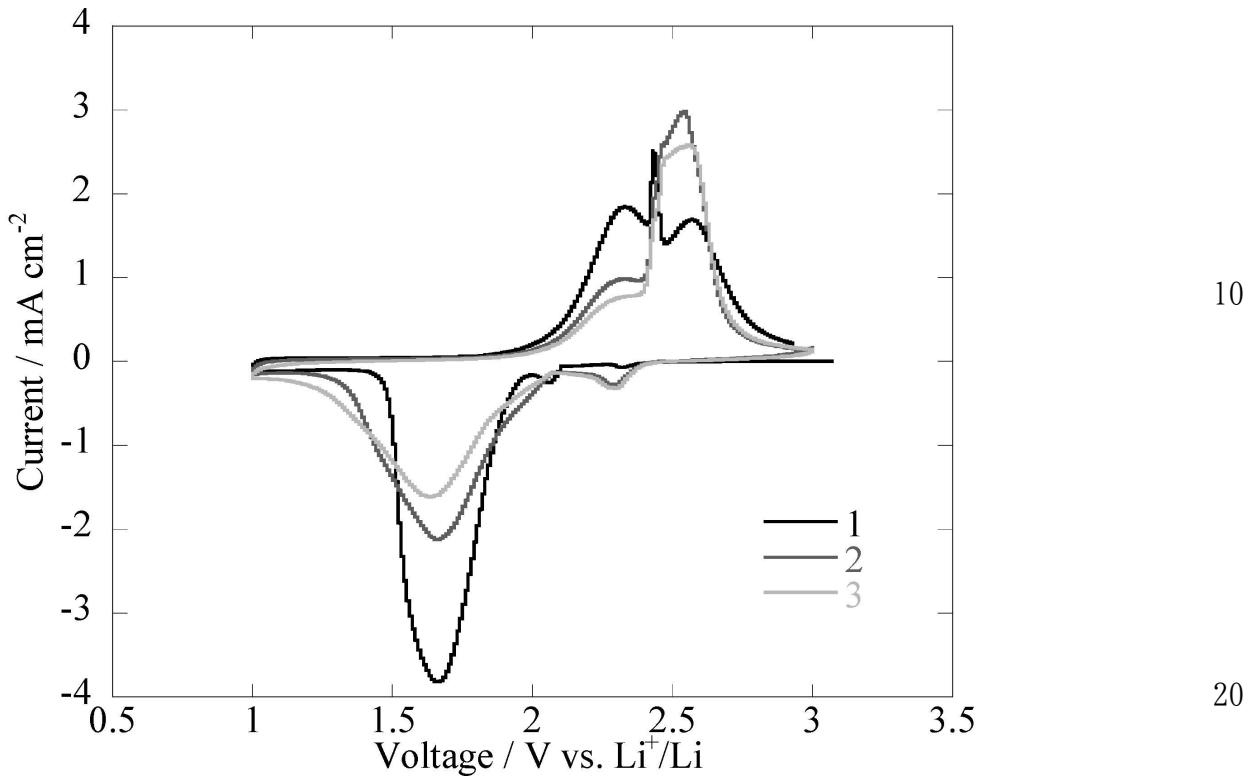
【図9】



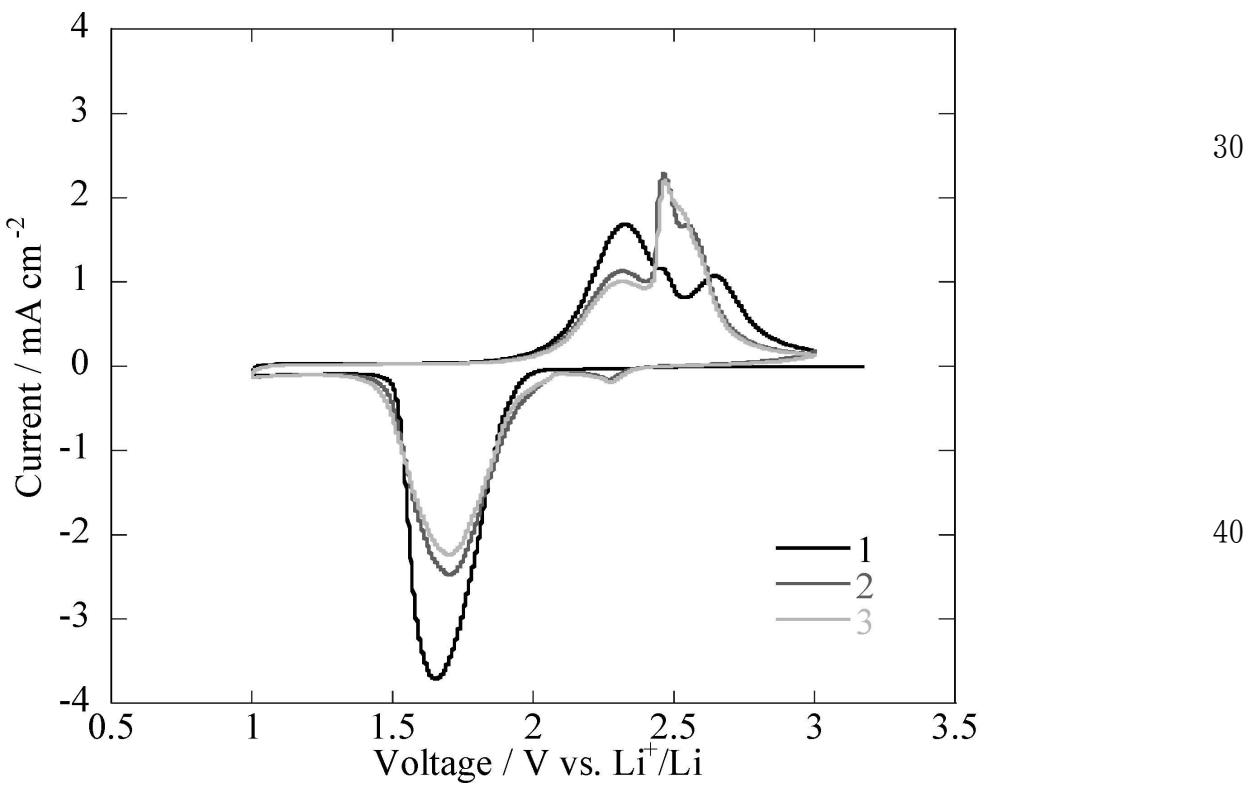
【図10】



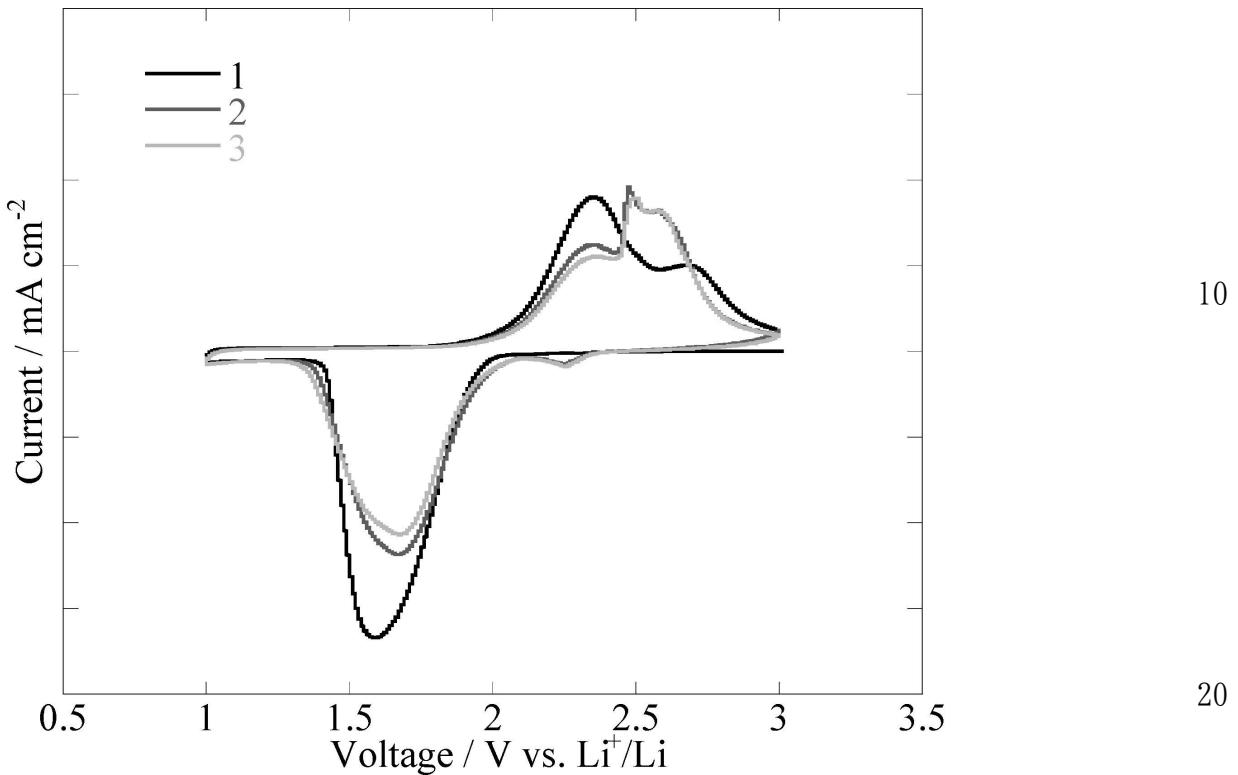
【図1 1】



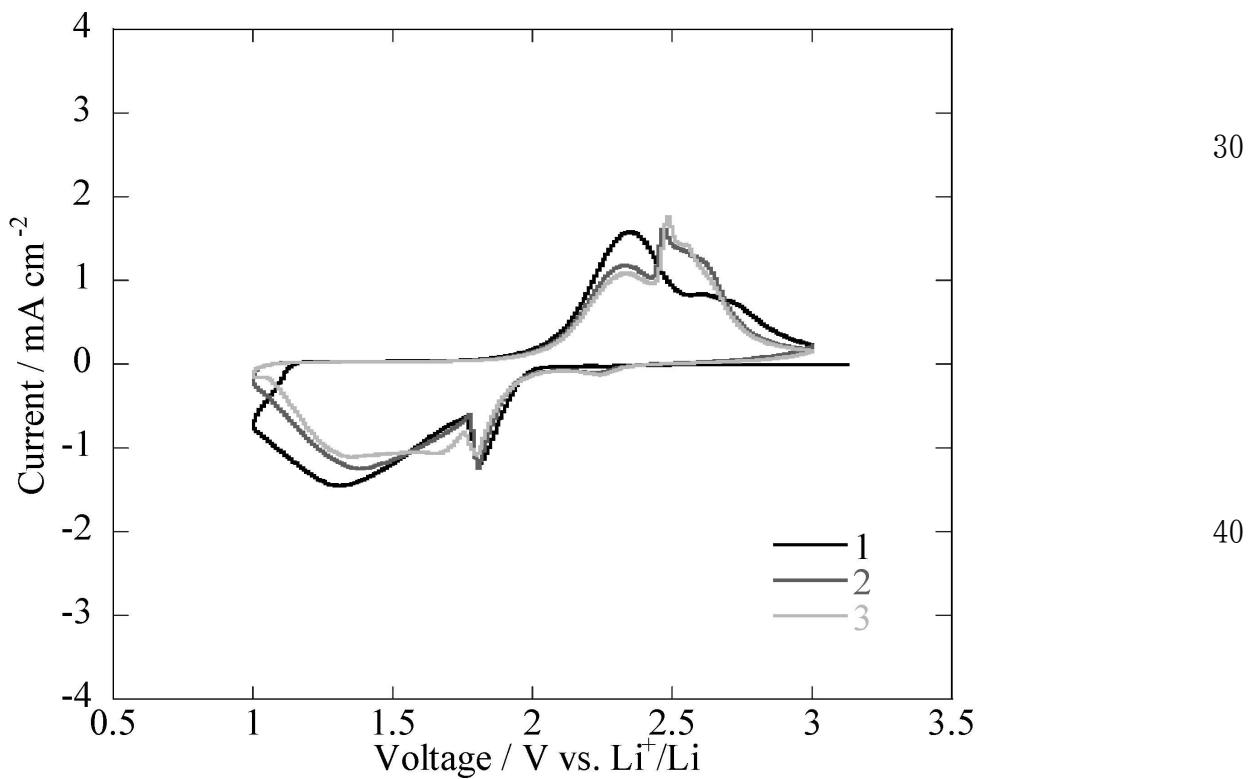
【図1 2】



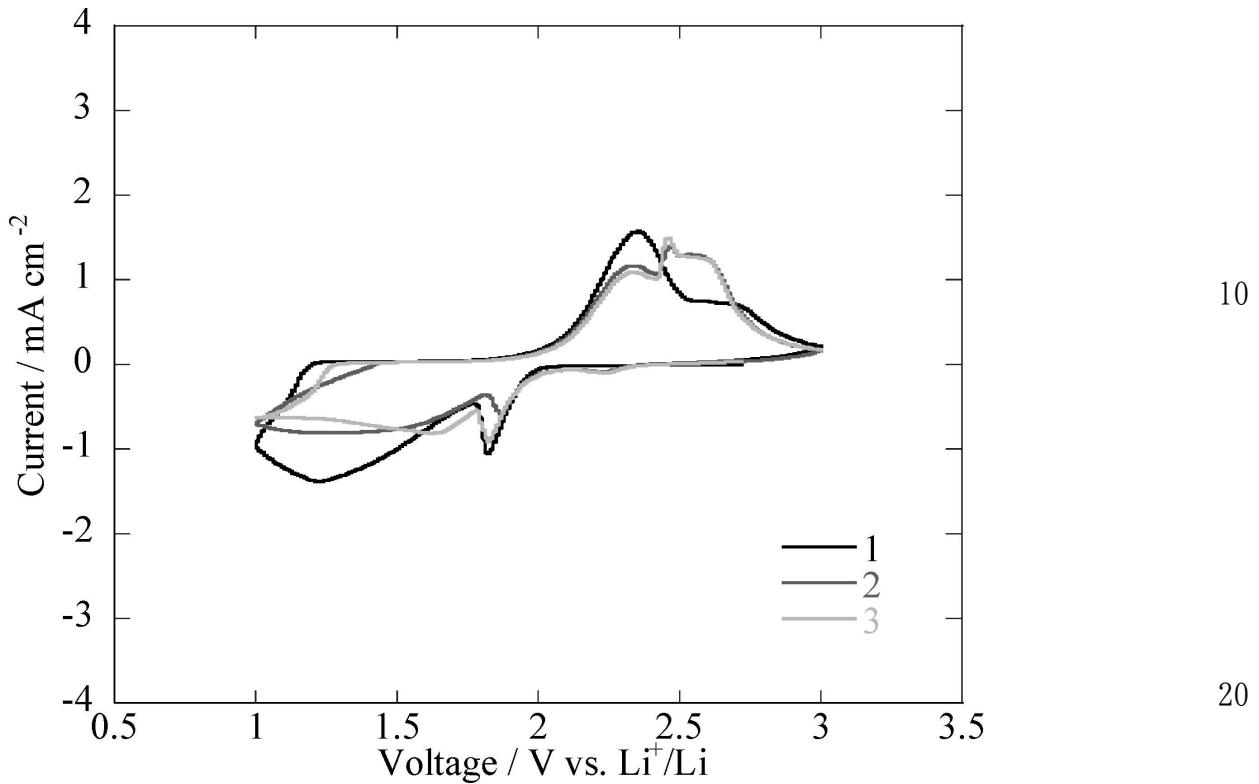
【図13】



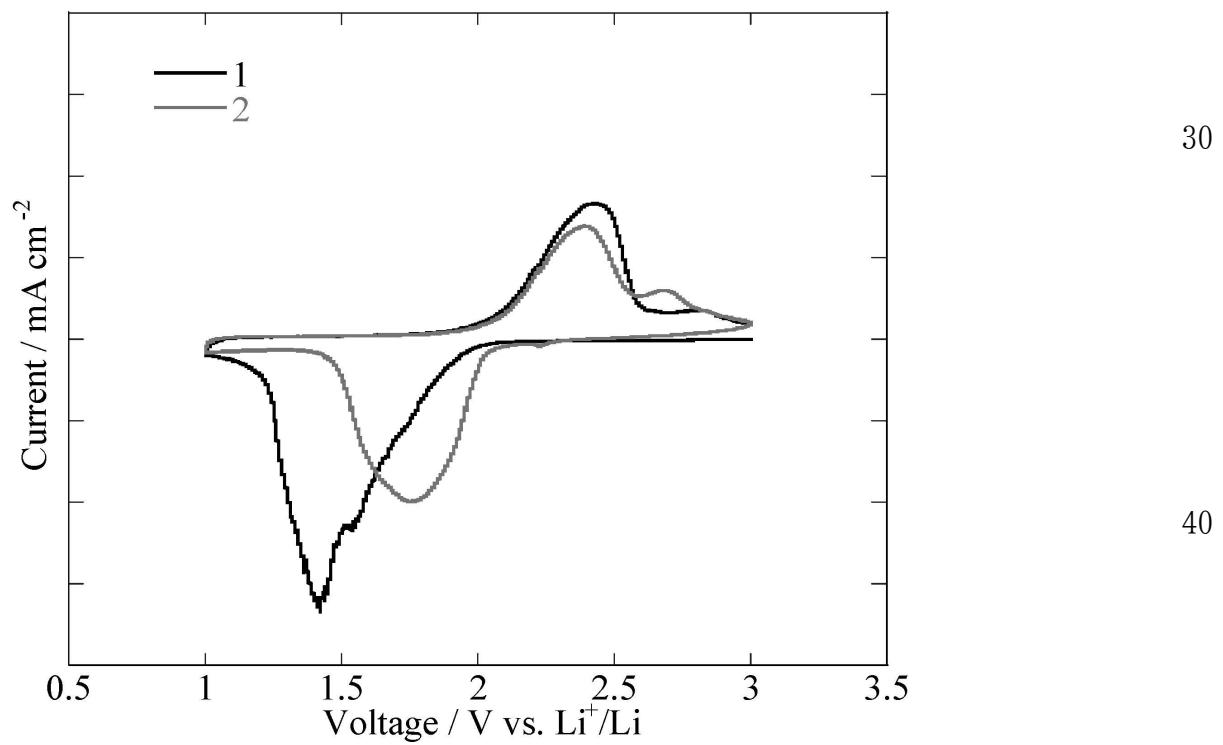
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/134 (2010.01) H 0 1 M 4/134

(72)発明者 石川 正司
大阪府吹田市山手町3丁目3-35 学校法人 関西大学内

(72)発明者 殿納屋 剛
大阪府吹田市山手町3丁目3-35 学校法人 関西大学内

(72)発明者 日名子 英範
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 市原 健生
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA06 AA15 AC02B AC04A AC04B AC05B AC09A AC10A AC10B
AC16B AC27A AC27B AD01 AD11 AD17 AD23 AD25 BA15 BA38
BB04 BB07 BB10 BC02 BC03 BC32B BC33B BC37B BC41 BD10
BD18 CA05 CA08 CA16
5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08
EJ04 HJ01 HJ02 HJ07 HJ09 HJ10
5H050 AA07 AA08 BA16 CA11 CB12 DA10 DA13 EA08 EA22 HA01
HA02 HA07 HA09 HA10