

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6500173号
(P6500173)

(45) 発行日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)

(24) 登録日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 A

H O 1 M 10/054 (2010. 01)

H O 1 M 10/054

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2016-228992 (P2016-228992)
 (22) 出願日 平成28年11月25日 (2016. 11. 25)
 (65) 公開番号 特開2018-85289 (P2018-85289A)
 (43) 公開日 平成30年5月31日 (2018. 5. 31)
 審査請求日 平成30年1月23日 (2018. 1. 23)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000237112
 富士シリシア化学株式会社
 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番
 地
 (73) 特許権者 504139662
 国立大学法人名古屋大学
 愛知県名古屋市千種区不老町1番
 (74) 代理人 110000578
 名古屋国際特許業務法人
 (72) 発明者 上村 光浩
 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番
 地 富士シリシア化学株式会社内
 (72) 発明者 小川 光輝
 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番
 地 富士シリシア化学株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質、正極、及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性シリカゲルと、前記導電性シリカゲルの細孔内に充填された硫黄と、
を含み、前記導電性シリカゲルは、シリカゲルと、前記シリカゲルの内部において分散した微粒子状の炭素と、を含む複合体である正極活物質。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の正極活物質を備える正極。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の正極を備える二次電池。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の二次電池であって、

負極がリチウム、ナトリウム、及びマグネシウムから選択される 1 以上を含む二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、正極活物質、正極、及び二次電池に関する。

【背景技術】

10

20

【 0 0 0 2 】

従来、硫黄を正極活物質として使用するリチウム硫黄電池が知られている。硫黄は、 1672mAh/g という高い理論容量密度を有する。そのため、リチウム硫黄電池は、高容量電池として期待されている（特許文献1参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 3 - 1 1 4 9 2 0 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 4 】

従来のリチウム硫黄電池は、充放電を繰り返すと、容量が低下しやすかった。これは、硫黄が電解液中へ溶解して拡散するためであると推測される。

本開示の一局面は、充放電を繰り返したときにおける容量の低下を抑制できる正極活物質、正極、及び二次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 】

【 0 0 0 5 】

本開示の一態様は、導電性シリカと、硫黄と、を含む正極活物質である。本開示の正極活物質を用いれば、充放電を繰り返しても容量が低下しにくい二次電池を得ることができる。

20

【 0 0 0 6 】

本開示の別の態様は、導電性シリカと、前記導電性シリカの細孔内に充填された硫黄と、を含む正極活物質である。本開示の正極活物質を用いれば、充放電を繰り返しても容量が低下しにくい二次電池を得ることができる。

【 0 0 0 7 】

本開示の別の態様は、上記のいずれかの正極活物質を備える正極である。本開示の正極を用いれば、充放電を繰り返しても容量が低下しにくい二次電池を得ることができる。

本開示の別の態様は、上記の正極を備える二次電池である。本開示の二次電池は、充放電を繰り返しても容量が低下しにくい。

【 図面の簡単な説明 】

30

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 二次電池 1 1 の構成を表す側断面図である。

【 図 2 】 コインセル電池 D 1、D 2、D R の充放電試験における結果を表すグラフであって、縦軸が、活物質中の硫黄の質量を基準とした容量を表すグラフである。

【 図 3 】 コインセル電池 D 1、D 2、D R の充放電試験における結果を表すグラフであって、縦軸が、正極中の活物質の質量を基準とした容量を表すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本開示の実施形態を説明する。

1. 正極活物質

40

正極活物質は、導電性シリカを含む。導電性シリカとしては、例えば、シリカゲルと、そのシリカゲルの内部において分散した微粒子状の炭素と、を含む複合体が挙げられる。この複合体を以下ではシリカゲル・炭素複合体とする。シリカゲル・炭素複合体として、例えば、特開 2 0 1 3 - 5 6 7 9 2 号公報、特開 2 0 1 2 - 2 4 6 1 5 3 号公報に開示されているシリカ・炭素複合多孔質体が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

シリカゲル・炭素複合体における比表面積、細孔容積、及び平均細孔径は、以下の範囲内であることが好ましい。これらの範囲内である場合、正極活物質を含む二次電池の特性を一層向上させることができる。

【 0 0 1 1 】

50

比表面積：20～1000 m²

細孔容積：0.3～2.0 ml / g

平均細孔径：2～100 nm

シリカゲル・炭素複合体の全質量に対する微粒子状の炭素の質量比（以下では炭素含有率とする）は、1～50質量%であることが好ましく、5～35質量%であることが特に好ましい。炭素含有率が上記の下限值以上の場合、シリカゲル・炭素複合体の電気伝導性が一層高くなる。また、炭素含有率が上記の上限値以下である場合、シリカゲル・炭素複合体の機械的強度が一層高くなる。

【0012】

シリカゲル・炭素複合体では、シリカゲルの内部に微粒子状の炭素が均一に分散した状態になっていることが好ましい。この状態である場合、シリカゲル・炭素複合体の電気伝導性及び機械的強度が一層高い。

10

【0013】

シリカゲル・炭素複合体は、例えば、以下の方法で製造できる。界面活性剤によって水に分散させた微粒子状の炭素と、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液と、鉍酸とを原料とする共分散体を作製する。この共分散体では、アルカリ金属ケイ酸塩及び鉍酸との反応生成物であるシリカヒドロゾルと、微粒子状の炭素とが均一に分散している。次に、共分散体に含まれるシリカヒドロゾルをゲル化することにより、シリカゲル・炭素複合体を作製する。

【0014】

シリカゲル・炭素複合体には、界面活性剤が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。共分散体に含まれるシリカヒドロゾルがゲル化した後、焼成することにより、界面活性剤を除去することができる。焼成温度は、200～500の範囲内であることが好ましく、焼成時間は、0.5～2時間の範囲内であることが好ましい。これらの範囲内である場合、シリカゲル・炭素複合体の表面積が減少しにくい。

20

【0015】

上記の共分散体は、例えば、微粒子状の炭素を、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液及び鉍酸のうち、いずれか一方に添加、混合してから、さらに他方を添加、混合することによって作製することができる。

【0016】

また、上記の共分散体は、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液及び鉍酸を混合してシリカヒドロゾルを作製し、そのシリカヒドロゾルに、微粒子状の炭素をさらに添加、混合することによって作製することができる。

30

【0017】

アルカリ金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。そのうち、入手の容易性や経済的理由により、ケイ酸ナトリウムが最も好ましい。

【0018】

微粒子状の炭素としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛類、カーボンファイバー、及びカーボンナノチューブ等が挙げられる。

40

【0019】

微粒子状の炭素は、疎水性が高く、水には分散しにくい場合がある。その場合でも、界面活性剤を使用することで、微粒子状の炭素を水に分散させることができる。界面活性剤として、例えば、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。

【0020】

上記の共分散体の作製において、市販されている微粒子状の炭素の水分散体を使用することができる。市販されている微粒子状の炭素の水分散体として、例えば、ライオンペーストW-310A、ライオンペーストW-311N、ライオンペーストW-356A、ライオンペーストW-376R、ライオンペーストW-370C（いずれもライオン株式会

50

社製)等が挙げられる。鉍酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、及び炭酸等が挙げられる。

【0021】

シリカゲル・炭素複合体は、以下のように製造してもよい。ケイ酸エステル又はその重合体をシリカ原料とする。シリカ原料中に微粒子状の炭素を添加、混合して、その混合物中でシリカ原料を加水分解することにより、シリカと炭素との共分散体を作製する。次に、共分散体中に含まれるシリカをゲル化することにより、共分散体が多孔質化し、シリカゲル・炭素複合体が生成する。そのシリカゲル・炭素複合体の比表面積は、例えば、 $20 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は、例えば、 $0.3 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ であり、平均細孔径は、例えば、 $2 \sim 100 \text{ nm}$ である。

10

【0022】

シリカ原料の代表的な例としては、例えば、エチルシリケート、メチルシリケート、及びそれらの一部加水分解物等を挙げることができる。もちろん、これら以外のケイ酸エステルであってもよい。

【0023】

また、微粒子状の炭素としては、上記のものが挙げられる。上記の共分散体中に、水と少量の酸又はアルカリを触媒として加えれば、ケイ酸エステルが加水分解してコロイド状シリカを形成し、その後ゲル化する。触媒としては、鉍酸を用いると好ましく、鉍酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、及び炭酸等を利用することができる。

【0024】

20

導電性シリカは、シリカゲル・炭素複合体以外ののものであってもよい。導電性シリカは、例えば、シリカと、導電材料とを混合したものであってもよい。導電材料として、例えば、カーボン粒子等が挙げられる。

【0025】

正極活物質は、硫黄を含む。硫黄の少なくとも一部は、導電性シリカの細孔内に充填されている。導電性シリカに対する硫黄含有量は、特に限定されないが、 $30 \sim 80$ 質量%の範囲内が好ましい。硫黄含有量が 30 質量%以上であると、正極中の硫黄の含有量が高くなり、正極当たりの放電容量が大きくなる。また、硫黄含有量が 80 質量%以下であると、導電性シリカの細孔内に充填されない硫黄が少なくなり、導電性シリカの電気抵抗が減少し、電池特性が一層向上する。なお、硫黄含有量とは、導電性シリカの質量を 100 としたときの値である。

30

【0026】

導電性シリカの細孔内に硫黄を充填する方法として、例えば、真空に封じた容器内に導電性シリカと硫黄とを収容し、加温する方法が挙げられる。その他にも、導電性シリカの細孔内に硫黄を充填する方法として公知の方法を適宜選択して用いることができる。

【0027】

正極活物質は、導電性シリカの細孔内に充填されている硫黄に加えて、細孔内に充填されていない硫黄をさらに含んでもよい。正極活物質は、例えば、導電性シリカ及び硫黄に加えて、他の成分をさらに含んでもよい。他の成分は、公知の成分の中から適宜選択することができる。

40

【0028】

本開示の正極活物質は、二次電池における正極を製造する用途に適しており、特に、リチウム硫黄電池における正極を製造する用途に適している。

2. 正極

正極は、前記「1. 正極活物質」の項で述べた正極活物質を備える。正極は、例えば、正極活物質以外の点では、公知の構成を備えることができる。正極は、例えば、正極側の集電部材の上に正極活物質を含む層(以下では正極活物質層とする)を備える。正極活物質層は、正極活物質のみから成る層であってもよいし、正極活物質に加えてさらに他の成分を含む層であってもよい。

【0029】

50

他の成分として、例えば、導電助剤、結着材、増粘剤等が挙げられる。導電性シリカは電気伝導度を持つため、必ずしも導電助材を含む必要はない。導電助材としては、例えば、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料を用いることができる。電子伝導性材料としては、例えば、天然黒鉛（例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛等）や人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）等から選択される１種以上を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

これらの電子伝導性材料のうち、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。

10

結着材は、例えば、正極活物質の粒子、導電助剤の粒子等を繋ぎ止める役割を果たす。結着材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン－プロピレン－ジエンマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、天然ブチルゴム（ＮＢＲ）等を単独で、あるいは２種以上の混合物として用いることができる。また、結着材として、例えば、水系バインダーであるセルローズ系やスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）等の水分散体等を用いることもできる。

【 0 0 3 1 】

増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルローズ、メチルセルローズ等の多糖類を単独で、あるいは２種以上の混合物として用いることができる。

20

正極活物質層は、例えば、正極活物質を含む塗布液を正極側の集電部材の表面に塗布する方法で形成できる。塗布方法としては、例えば、アプリケーターロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、パーコータ等が挙げられる。上記のいずれかの塗布方法を用いて、正極活物質層の厚さや形状を任意のものとすることができる。

【 0 0 3 2 】

塗布液に含まれる溶剤は、例えば、正極活物質、導電助剤、結着材等を分散させる。溶剤としては、例えば、エタノール、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の有機溶剤を用いることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加え、ＳＢＲなどのラテックスで正極活物質をスラリー化したものを塗布液としてもよい。

30

【 0 0 3 3 】

集電部材としては、例えば、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等が挙げられる。また、集電部材としては、例えば、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタン、銀等で処理したものを用いることができる。これらの集電部材の表面を酸化処理してもよい。集電部材の形状としては、例えば、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が挙げられる。集電部材の厚さは、例えば、１～５００μｍとすることができる。

40

【 0 0 3 4 】

３．二次電池

二次電池は正極として、前記「２．正極」の項で述べた正極を備える。二次電池として、例えば、リチウム硫黄二次電池、ナトリウム硫黄二次電池、マグネシウム硫黄二次電池等が挙げられる。リチウム硫黄二次電池の場合、負極はリチウムを含む。ナトリウム硫黄二次電池の場合、負極はナトリウムを含む。マグネシウム硫黄二次電池の場合、負極はマグネシウムを含む。

【 0 0 3 5 】

二次電池を構成する電解液としては、例えば、非水系溶媒が使用できる。非水系溶媒と

50

しては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、及びプロピレンカーボネート（PC）等のカーボネート類、ジメトキシエタン（DME）、トリグライム、及びテトラグライム等のエーテル類、ジオキソラン（DOL）、テトラヒドロフラン等の環状エーテル、及びそれらの混合物等が好適である。また、電解液として、例えば、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート等のイオン液体を用いることもできる。

【0036】

電解質としては、例えば、リチウム二次電池に用いられるリチウム塩等が挙げられる。このようなリチウム塩として、例えば、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（LiTFSI）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 等の公知の電解質を用いることができる。

10

【0037】

二次電池は、例えば、正極活物質以外の点では、公知の構成を備えることができる。二次電池は、例えば、図1に示す構造を有する。二次電池11は、負極13と、正極15と、セパレータ17と、負極側の集電部材19と、正極側の集電部材21と、上蓋23と、下蓋25と、ガスケット27とを備える。上蓋23及び下蓋25で構成される容器内には非水電解質が充填されている。

（実施例）

（1）シリカゲル・炭素複合体A1の製造

20

濃度6mol/Lの希硫酸12gと、シリカ濃度25%のケイ酸ソーダ78gとを混合して、シリカゾル100gを得た。このシリカゾル100gに、カーボンブラック分散液（W-311N：ライオンスペシャリティーケミカルズ製）62gを添加し、さらによく攪拌して、全体がゲル状の固体（ヒドロゲル）を得た。カーボンブラック分散液は、市販されている微粒子状の炭素の水分散体に対応する。

【0038】

次に、上記のヒドロゲルを破砕して1cm³程度の大きさの破砕片とし、イオン交換水1Lを使用したバッチ洗浄を5回行った。洗浄終了後のヒドロゲルにイオン交換水1Lを加え、アンモニア水を使用してpH値を8に調整し、その後、85℃で8時間加熱処理を行った。固液分離後、180℃で10時間乾燥した。その結果、シリカゲル・炭素複合体24.2gを得た。その後、シリカゲル・炭素複合体を粉砕し、平均粒子径3μmの粉末を得た。この粉末を以下ではシリカゲル・炭素複合体A1とする。シリカゲル・炭素複合体A1の物性値は以下のとおりであった。

30

【0039】

比表面積：275m²/g

細孔容積：0.6ml/g

平均細孔径：12nm

炭素含有率：30.7質量%

電気伝導度：0.15S/cm

なお、比表面積、細孔容積、及び平均細孔径は、窒素吸着測定から算出した。炭素含有率は、元素分析装置（Vario EL III（Elementar社製））を用いて測定した。シリカゲル・炭素複合体A1の物性値を表1に示す。

40

【0040】

【表 1】

			A1/C1/D1	A2/C2/D2	比較例
シリカゲル・炭素複合体又はシリカゲルの物性値	比表面積	(m^2/g)	275	50	350
	細孔容積	(ml/g)	0.6	0.7	1.2
	平均細孔径	(nm)	12	53	14
	炭素含有率	(質量%)	30.7	30.9	0
	電気伝導度	(S/cm)	0.15	0.51	絶縁体
正極組成	硫黄	(質量%)	40	40	40
	シリカゲル・炭素複合体又はシリカゲル	(質量%)	40	40	28
	導電助剤	(質量%)	0	0	12
	バインダー	(質量%)	20	20	20
10 サイクル時の放電容量	硫黄当たり	(mAh/g)	665	686	56
	正極当たり	(mAh/g)	266	274	22.6
50 サイクル時の放電容量	硫黄当たり	(mAh/g)	614	505	39
	正極当たり	(mAh/g)	246	202	15.8
100 サイクル時の放電容量	硫黄当たり	(mAh/g)	540	442	33.5
	正極当たり	(mAh/g)	216	177	13.1

【0041】

(2) シリカゲル・炭素複合体 A2 の製造

濃度 6 mol/L の希硫酸 12 g と、シリカ濃度 25% のケイ酸ソーダ 78 g とを混合して、シリカゾル 100 g を得た。このシリカゾル 100 g に、カーボンプラック分散溶液 (W-311N: ライオンスペシャリティーケミカルズ製) 62 g を添加し、さらによく攪拌して、全体がゲル状の固体 (ヒドロゲル) を得た。カーボンプラック分散溶液は、市販されている微粒子状の炭素の水分散体に対応する。

【0042】

次に、上記のヒドロゲルを破碎して 1 cm^3 程度の大きさの破碎片とし、イオン交換水 1 L を使用したバッチ洗浄を 5 回行った。洗浄終了後のヒドロゲルにイオン交換水 1 L を加え、アンモニア水を使用して pH 値を 8 に調整し、その後、 85°C で 8 時間加熱処理を行った。固液分離後、 180°C で 10 時間乾燥した。

【0043】

次に、乾燥後の固形物に 28% アンモニア水 3.8 g を添加し、 180°C で 72 時間水熱重合を行い、その後、 180°C で 2 時間乾燥を行った。その結果、シリカゲル・炭素複合体 24.2 g を得た。その後、シリカゲル・炭素複合体を粉碎し、平均粒子径 $3 \mu\text{m}$ の粉末を得た。この粉末を以下ではシリカゲル・炭素複合体 A2 とする。シリカゲル・炭素複合体 A2 の物性値は以下のとおりであった。

【 0 0 4 4 】

比表面積：50 m² / g

細孔容積：0.7 ml / g

平均細孔径：53 nm

炭素含有率：30.9 質量%

電気伝導度：0.51 S / cm

なお、物性値の測定方法は、シリカゲル・炭素複合体 A 1 の場合と同様である。シリカゲル・炭素複合体 A 2 の物性値を上記表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

(3) 正極活物質 B 1、B 2 の製造

シリカゲル・炭素複合体 A 1 と、硫黄とを、質量比 1 : 1 で混合し、第 1 の混合物を作製した。使用した硫黄は、昇華精製済みのものであって、和光純薬工業の製品である。第 1 の混合物 400 ~ 600 mg を、ボールミル（フリッチュ・ジャパン株式会社製の P - 7 ）を用い、速度 300 rpm の条件で、2 時間粉碎混合した。使用したビーズは、ZrO₂ から成る直径 1 mm のビーズである。

【 0 0 4 6 】

粉碎混合の結果得られたものを、真空に封じたガラス管内で、155℃で12時間加温した。このとき、硫黄の遊離は観測されず、全ての硫黄がシリカゲルに物理吸着し、シリカゲルの細孔内に充填された。以上の工程により得られた物質を、正極活物質 B 1 とする。

【 0 0 4 7 】

基本的には正極活物質 B 1 の場合と同様の製造方法で、正極活物質 B 2 を製造した。ただし、正極活物質 B 2 の場合は、シリカゲル・炭素複合体 A 1 の代わりに、同量のシリカゲル・炭素複合体 A 2 を用いた。

【 0 0 4 8 】

(4) 正極活物質 B R の製造

非導電性シリカと、導電性カーボンと、硫黄とを、質量比 7 : 3 : 10 で混合し、第 2 の混合物を作製した。非導電性シリカは、サイリシア 430（富士シリシア化学株式会社製）である。サイリシア 430 の物性値は以下のとおりである。なお、物性値の測定方法は、シリカゲル・炭素複合体 A 1、A 2 の場合と同様である。サイリシア 430 の物性値を、上記表 1 における「比較例」の列に示す。

【 0 0 4 9 】

比表面積：350 m² / g

細孔容積：1.2 ml / g

平均細孔径：14 nm

平均粒子径：4 μm

使用した導電性カーボンは、東洋テック製のアモルファス導電性カーボンである。使用した硫黄は、シリカゲル・炭素複合体 A 1、A 2 の製造で用いたものと同じである。

【 0 0 5 0 】

第 2 の混合物 400 ~ 600 mg を、ボールミル（フリッチュ・ジャパン株式会社製の P - 7 ）を用い、速度 300 rpm の条件で、2 時間粉碎混合した。使用したビーズは、ZrO₂ から成る直径 1 mm のビーズである。

【 0 0 5 1 】

粉碎混合の結果得られたものを、真空に封じたガラス管内で、155℃で12時間加温した。このとき、硫黄の遊離は観測されず、全ての硫黄が非導電性シリカに物理吸着し、非導電性シリカの細孔内に充填された。以上の工程により得られた物質を、正極活物質 B R とする。

【 0 0 5 2 】

(5) 正極 C 1、C 2、C R の製造

正極活物質 B 1 と、P V D F とを、質量比 8 : 2 で混合して、第 3 の混合物を作製した

。次に、第3の混合物20mgと、NMP（N-メチルピロリドン）0.5mLとを、小さなバイアル瓶中で2時間超音波分散させ、インク状の混濁液を得た。使用したPVDF及びNMPは、それぞれ、シグマアルドリッチ・ジャパン社の製品である。

【0053】

この混濁液を、直径15mmのディスク形状に切り取ったカーボンファイバーシート（東洋テック製）の片面に塗布した。その後、空气中で乾燥し、さらに、真空下で終夜乾燥して正極C1を得た。カーボンファイバーシート上に存在する正極活物質B1の総量は1.5～2.5mgであった。

【0054】

基本的には正極C1の場合と同様の製造方法で、正極C2を製造した。ただし、正極C2の場合は、正極活物質B1の代わりに、同量の正極活物質B2を用いた。

また、基本的には正極C1の場合と同様の製造方法で、正極CRを製造した。ただし、正極CRの場合は、正極活物質B1の代わりに、同量の正極活物質BRを用いた。

【0055】

正極C1、C2（カーボンファイバーシートは除く）の組成を上記表1に示す。また、正極CR（カーボンファイバーシートは除く）の組成を、上記表1における「比較例」の列に示す。表1における導電助剤は導電性カーボンである。表1におけるバインダーはPVDFである。

【0056】

（6）コインセル電池D1、D2、DRの製造

正極C1と、セパレータと、負極と、電解質とを、不活性雰囲気下で、CR2032コイン電池ホルダー中に配置し、コインセル電池D1を製造した。コインセル電池D1はリチウム硫黄二次電池である。使用したセパレータ、負極、及び電解質は、それぞれ、以下のものである。

【0057】

セパレータ：直径17mmの、溶液透過性ポリプロピレン・ディスク・フィルム。

負極：直径15mmのリチウム・ディスク。

電解質：濃度1mol/LのLi・TFSIと、濃度0.2mol/LのLiNO₃ DOL/DMEとの、体積比1：1の混合溶媒。ここで、Li・TFSIは、リウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide）を意味する。DOLは、1,3-ジオキソラン（1,3-dioxolane）を意味する。DMEは、1,2-ジメトキシエタン（1,2-dimethoxyethane）を意味する。

【0058】

基本的にはコインセル電池D1の場合と同様の製造方法で、コインセル電池D2を製造した。ただし、コインセル電池D2の場合は、正極C1の代わりに、正極C2を用いた。

また、基本的にはコインセル電池D1の場合と同様の製造方法で、コインセル電池DRを製造した。ただし、コインセル電池DRの場合は、正極C1の代わりに、正極CRを用いた。

【0059】

（7）コインセル電池の評価

北斗電工製の電池充放電装置を用いて、コインセル電池D1、D2、DRのそれぞれについて、充放電試験を行った。充放電試験における充放電速度は1Cとした。試験結果を図2、図3に示す。図2における縦軸は、活物質中の硫黄の質量を基準とした容量を表す。図3における縦軸は、正極中の活物質の質量を基準とした容量を表す。

【0060】

また、コインセル電池D1、D2についての充放電試験の結果を上記表1に示す。また、コインセル電池DRについての充放電試験の結果を上記表1における「比較例」の列に示す。表1における「硫黄当たり」は、活物質中の硫黄の質量を基準とした容量を意味する。表1における「正極当たり」は、正極中の活物質の質量を基準とした容量を意味する。

【 0 0 6 1 】

図 2、図 3、及び表 1 に示すように、コインセル電池 D 1、D 2 は、コインセル電池 D R に比べて、容量が大きかった。また、コインセル電池 D 1、D 2 の容量は、充放電のサイクルを繰り返しても低下しにくかった。この理由は、以下のように推測できる。コインセル電池 D 1、D 2 において、正極活物質 B 1、B 2 に含まれる硫黄は、シリカゲル・炭素複合体 A 1、A 2 の細孔内に充填されている。そのため、硫黄は、電解液中へ溶解しにくい。その結果、充放電のサイクルを繰り返しても容量が低下しにくいと考えられる。

【 0 0 6 2 】

以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示は上述の実施形態に限定されることがなく、種々変形して実施することができる。

10

(1) 上記各実施形態における 1 つの構成要素が有する機能を複数の構成要素に分担せたり、複数の構成要素が有する機能を 1 つの構成要素に発揮せたりしてもよい。また、上記各実施形態の構成の一部を省略してもよい。また、上記各実施形態の構成の少なくとも一部を、他の上記実施形態の構成に対して付加、置換等してもよい。なお、特許請求の範囲に記載の文言から特定される技術思想に含まれるあらゆる態様が本開示の実施形態である。

【 0 0 6 3 】

(2) 上述した正極活物質、正極、及び二次電池の他、正極活物質の製造方法、正極の製造方法、二次電池の製造方法等、種々の形態で本開示を実現することもできる。

【 符号の説明 】

20

【 0 0 6 4 】

1 1 ... リチウムイオン二次電池、1 3 ... 負極、1 5 ... 正極、1 7 ... セパレータ、1 9、2 1 ... 集電部材、2 3 ... 上蓋、2 5 ... 下蓋、2 7 ... ガスケット

【 図 1 】

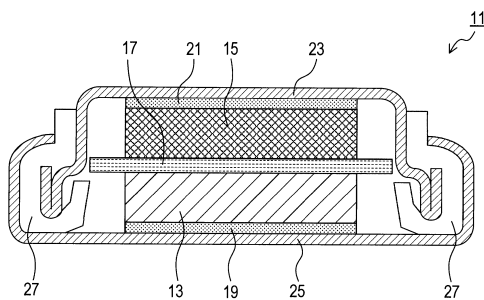


FIG.1

【 図 3 】

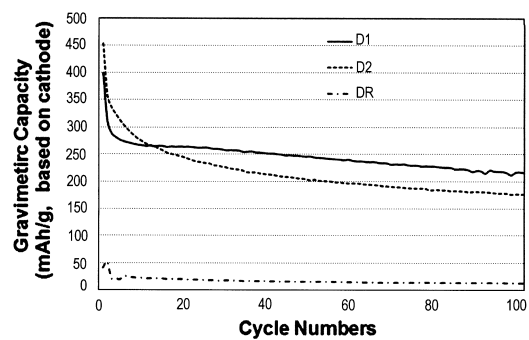


FIG.3

【 図 2 】

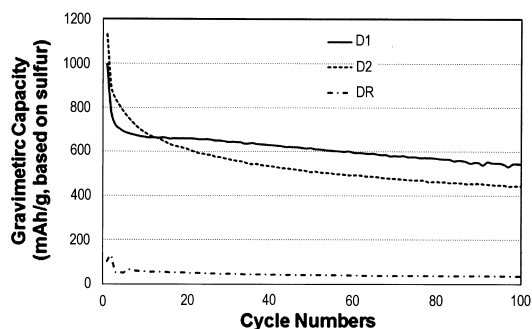


FIG.2

フロントページの続き

- (72)発明者 阿波賀 邦夫
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 張 中岳
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内
- (72)発明者 ウ ヤン
愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特表2013-503439(JP,A)
特開2003-197196(JP,A)
特開2013-056792(JP,A)
特開2012-246153(JP,A)
特表2011-518743(JP,A)
特開2015-088231(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/05 - 10/0587