

(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2016-115417
(P2016-115417A)

(43) 公開日 平成28年6月23日 (2016.6.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-250766 (P2014-250766)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成26年12月11日 (2014.12.11)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100116481
			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	譲原 肇
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		Fターム(参考)	5H050 AA06 AA07 AA08 AA15 BA16
			BA17 CA11 CB02 CB07 CB08
			CB11 CB12 DA02 DA10 EA08
			FA09 FA10 HA07 HA09

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄2次電池に用いる正極、リチウム硫黄2次電池

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度でサイクル特性が良好なリチウム硫黄2次電池に用いる正極の提供。

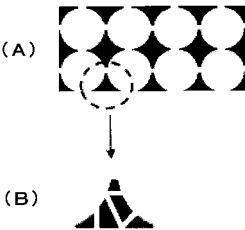
【解決手段】 (1) 複数のメソ孔が連続して配列されており、隣接するメソ孔同士の一部又は全部がマイクロ孔により連通しており、かつ、孔内及び孔周辺部に活物質である硫黄を含有する多孔カーボンと、バインダーとを少なくとも含むリチウム硫黄2次電池に用いる正極。

(2) 前記多孔カーボンの相がアモルファスである(1)記載の正極。

(3) 更に、気相成長炭素繊維を添加した(1)又は(2)記載の正極。

(4) 前記正極と、一酸化シリコン(SiO)を活物質とする負極を有するリチウム硫黄2次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のメソ孔が連続して配列されており、隣接するメソ孔同士の一部又は全部がミクロ孔により連通しており、かつ、孔内及び孔周辺部に活物質である硫黄を含有する多孔カーボンと、バインダーとを少なくとも含むことを特徴とするリチウム硫黄 2 次電池に用いる正極。

【請求項 2】

前記多孔カーボンの相がアモルファスであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム硫黄 2 次電池に用いる正極。

【請求項 3】

更に、気相成長炭素繊維を添加したことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリチウム硫黄 2 次電池に用いる正極。

【請求項 4】

前記多孔カーボンの比表面積が $1000 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $3 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のリチウム硫黄 2 次電池に用いる正極。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の正極と、一酸化シリコン (SiO) を活物質とする負極を有するリチウム硫黄 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム硫黄 2 次電池に用いる正極、及び該正極を用いたリチウム硫黄 2 次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

CO_2 排出抑制、石炭、石油資源の枯渇問題などにより、太陽光、太陽熱、波力、地熱を利用した発電が注目されている。そして、これらエネルギーを効率よく使用するため、IT 技術と融合させたスマートグリッド、ローカルグリッドといったエネルギーマネジメントシステムの実証実験が世界的に展開されている。そのような中、 CO_2 の排出抑制の対象となる自動車は、ガソリンと 2 次電池を積んだハイブリッド車が注目され普及が加速している。また、スマートグリッドでは、例えば太陽電池で発電した余剰電力を蓄電するための 2 次電池が重要な役割を果たす。このように、今後、携帯電話用を含めて 2 次電池に対する需要が増えるとともに、より高いエネルギー密度、出力密度が要求されている。特に電気自動車は、現行のリチウムイオン電池、今後開発されていく高エネルギー密度リチウムイオン電池でさえも、要求される重量（体積）エネルギー密度を達成するのが困難とされている。

【0003】

電気自動車で要求される重量エネルギー密度は、 $500 \sim 700 \text{ Wh} / \text{kg}$ とも言われている。そこで、空気中に存在する酸素を活物質として利用するため、非常に大きなエネルギー密度が期待できるリチウム金属空気 2 次電池や硫黄を活物質とした硫黄電池、マグネシウムやアルミニウムの多価カチオンを利用し、1 電子でなく、一度に 2 電子、3 電子の反応により容量を上げ、高エネルギー化する多価カチオン 2 次電池が次世代の 2 次電池として注目され、研究が行われている。更に、固体電解質を有機電解液の代わりに利用することができる全固体電池にすることにより、高エネルギー密度化が可能になれば、高い安全性をもった理想の 2 次電池が実現する。

【0004】

金属空気電池、多価カチオン電池は、課題が多く、基礎研究段階と考えられている中、硫黄を活物質とした硫黄正極の研究が、ごく最近、進展を見せてきている。酸化還元反応の途中で生成される多硫化物の有機電解液への溶出抑制技術が進歩してきている。

10

20

30

40

50

例えば非特許文献 1 では、中空球殻構造をもった TiO_2 ナノ粒子に硫黄を閉じ込め、導電助剤、バインダーからなる合剤電極を正極とすることにより、1000 回サイクル後の容量劣化を 60 % 近くまで抑制している。また、メソポーラスカーボンのメソ孔に硫黄を担持させることによりサイクル数の向上を目指しているが、固体電解質を用いた全固体電池に対する効果のみで、有機電解液を用いた 2 次電池の具体的効果が示されていない。また、類似技術として特許文献 1 があるが、孔の容積の大きさには着目していない。

【0005】

また、非特許文献 1 の場合、中空球殻構造体が酸化物の TiO_2 であり、電子伝導性がカーボンに比べて低いため、導電性向上用の導電助剤を多く添加する必要があり、電極全体に占める活物質の割合が低くなる。この場合、電流を一度に多く流すため、即ち充放電レートが高くするためには、電極を厚く塗る必要があるが、厚くすると導電性が下がりレート特性が悪くなる。また、正極に酸素を含み、負極がリチウム金属の構成では、リチウムイオン電池と同様、安全性（発火性）に課題を残す。従って、負極としては他の活物質を考える必要がある。

また、非特許文献 2 の中空球殻構造カーボンに硫黄を担持させた硫黄正極の場合、材料はカーボンであるが、カーボン球体が一個一個独立しており、これらの接触面積が小さくなる傾向にあるため、高い充放電レートに対しては容量が小さくなるという問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

リチウム硫黄電池は、リチウムイオン電池に比べて、重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を飛躍的に向上させられる可能性がある。しかし、正極において、硫黄がリチウム硫黄化合物 Li_2S を生成する過程でできる多硫化物が電解液中へ溶出するという課題がある。また、負極にリチウム金属を用いた場合、デンドライト成長、電解液の分解、溶出した多硫化イオンからリチウムの電子授受により起こる過充電現象などの課題がある。従って、これら課題を解決し、安全性と高エネルギー密度を両立させた 2 次電池の構成を創案する必要がある。

硫黄正極においては、硫黄が電解液に触れる面積が極力小さく、リチウムイオンが伝導されること、かつ、放電時に硫黄からリチウム硫黄化合物への変化に伴う体積膨張が起きても構造体が壊れないことが要求される。また、充電時にリチウム硫黄化合物から硫黄に戻る際に、硫黄が構造体から脱離しないような高い吸着力を有することも必要になる。

【0007】

負極においては、硫黄活物質の理論容量 1675 mAh/g に匹敵する理論容量をもつリチウム金属に替わる活物質が要求される。シリコンは理論容量が約 3500 mAh/g をもつため負極として魅力的であるが、 Li 化合物 (Li_4Si) を生成すると体積が約 4 倍に増えるため、体積膨張が非常に大きく、サイクル劣化が大きい。

高エネルギー密度を有する 2 次電池としての課題は、電気自動車に应用する場合には、充電時間である。そこで短時間に大電流を流し、より早く充電を完了させるため入力密度も高いことが要求される。また瞬間的に大きな電流を流す出力密度が大きいことも重要である。更に、リチウムイオン電池には、0 以下では充電できないという課題があるが、高エネルギー密度電池にも同じ課題がある。

従って、本発明は、高エネルギー密度でサイクル特性が良好なりチウム硫黄 2 次電池に用いる正極の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題は、次の 1) の発明によって解決される。

1) 複数のメソ孔が連続して配列されており、隣接するメソ孔同士の一部又は全部がミクロ孔により連通しており、かつ孔内及び孔周辺部に活物質である硫黄を含有する多孔カーボンと、バインダーとを少なくとも含むことを特徴とするリチウム硫黄 2 次電池に用いる正極。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高エネルギー密度でサイクル特性が良好なリチウム硫黄２次電池に用いる正極を提供できる。更に、低温でも充電可能な２次電池、安全性の高いリチウム硫黄２次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図１】本発明における多孔カーボンの構造を模式的に示す図。（Ｂ）は（Ａ）中の点線で囲んだ部分の拡大図。

【図２】比較例１に用いた多孔カーボンの構造を模式的に示す図。

10

【図３】実施例５における多孔カーボンのＴＥＭ（透過電子顕微鏡）像を示す図。

【図４】前記多孔カーボンに硫黄を担持させた後のＴＥＭ像を示す図。

【図５】実施例５のセルの放電容量のサイクル回数依存性を示す図。

【図６】実施例１３のセルの放電容量のサイクル回数依存性を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、上記本発明１）について詳しく説明するが、本発明の実施の形態には次の２）～５）も含まれるので、これらについても併せて説明する。

２） 前記多孔カーボンの相がアモルファスであることを特徴とする１）記載のリチウム硫黄２次電池に用いる正極。

20

３） 更に、気相成長炭素繊維を添加したことを特徴とする１）又は２）記載のリチウム硫黄２次電池に用いる正極。

４） 前記多孔カーボンの比表面積が $1000 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積が $3 \sim 4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であることを特徴とする１）～３）のいずれかに記載のリチウム硫黄２次電池に用いる正極。

５） １）～４）のいずれかに記載の正極と、一酸化シリコン（ SiO ）を活物質とする負極を有するリチウム硫黄２次電池。

【0012】

本発明におけるリチウム硫黄２次電池とは、リチウムイオンを用いた、正極の活物質として硫黄を含む２次電池を指し、負極にリチウム金属（箔）を用いた組み合わせの電池に限定されるものではない。

30

硫黄とリチウムの化合物の中間生成物である Li_2S_x （ $x = 2, 4, 6, 8$ ）は、有機電解液に触れると多硫化イオンとなって電解液中に溶出することが分かっている。本発明では、その解決手段として、硫黄を担持するための複数の細孔を有する多孔カーボンを用いる。複数の細孔のサイズは同じではないが、硫黄を閉じ込め硫黄とリチウム硫黄化合物の可逆反応時に起こる体積変化を緩和することが可能なメソ孔と、リチウムイオンがイオン伝導するためのミクロ孔が主である。ここで、メソ孔とはサイズが $2 \sim 50 \text{ nm}$ 、ミクロ孔とはサイズが 2 nm 未満のものを指す。メソ孔の好ましいサイズは平均 $5 \sim 30 \text{ nm}$ である。硫黄粒子はメソ孔とミクロ孔の両方に担持されている。硫黄粒子がメソ孔とミクロ孔に隙間なく担持されている場合もあるし、一部に硫黄粒子が担持されていない隙間がある場合もある。メソ孔には体積変化を緩和できるように隙間がある状態で硫黄粒子が担持されていることが好ましい。またメソ孔より大きい孔があっても構わないが、その割合は非常に小さいことが望ましい。

40

【0013】

図１に、本発明に係る多孔カーボンの構造を模式的に示す。（Ｂ）は（Ａ）中の点線で囲んだ部分の拡大図である。（Ａ）中の白丸部分がメソ孔であり、（Ａ）中の白丸部分同士を繋ぐ白い線状部分、及び（Ｂ）中の複数の白い線状部分がミクロ孔である。メソ孔とメソ孔の間にミクロ孔が存在しているのが特徴である。

隣接するメソ孔同士の一部又は全部がミクロ孔により連通している必要があり、出来るだけ多くのメソ孔同士が連通している方が好ましい。また、隣接する一組のメソ孔同士の

50

ミクロ孔の数は1個でも複数でもよいが、多孔カーボンの製法及び構造を考慮すると概ね複数となる。更に、微視的にみてミクロ孔が全体に均一に形成されることはないし、多孔カーボン中の連通しているメソ孔の割合及びミクロ孔の数を正確に測定するのは困難である。また、実際にプロセスで制御することも困難である。したがって、本発明の正極に適合するか否かは、後述する多孔カーボンの比表面積や細孔容積などを参考にして判断することになる。

【0014】

上記多孔カーボンの比表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、硫黄を閉じ込める細孔を十分確保でき、サイクル特性の劣化も小さい。但し、比表面積が $2500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、ミクロ孔が殆どを占めることになり、体積変化を緩和できずサイクル特性が劣化してしまう。好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

また、細孔の深さの指標となる細孔容積は、 $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは $3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。 $2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であれば、硫黄を閉じ込めやすくなる。一方、 $4\text{ cm}^3/\text{g}$ を超える多孔カーボンは作製するのが難しい。従って、好ましい細孔容積は $2\sim4\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、より好ましくは、 $3\sim4\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0015】

硫黄のカーボンへの吸着性を高めることも重要である。硫黄は電気伝導率が非常に低いため、カーボンとの吸着力を高くし、伝導性を向上させる必要がある。多孔カーボン自体の電気伝導率がより高いことが好ましい。

比表面積が大きく、細孔容積が大きく、電気伝導率が高い多孔カーボンを作製する方法は幾つかあるが、作製が比較的容易で低コストの方法が好ましい。

例えば、フェノール、ホルマリンと微量の塩酸から樹脂化し、これを炭素前駆体とする方法がある。細孔の鑄型としてはシリカ(SiO_2)を用いる。サイズは市販されている平均粒径 $5\sim50\text{ nm}$ のものが好ましい。また、他の材料として MgO を用いても良い。 MgO は後の鑄型除去プロセスで用いる試薬としてフッ酸より安全な希硫酸を使用できるので、量産化を考慮すると好ましいが、フッ酸のように大量に使用するのは難しい。

水酸化ナトリウムを用いることも可能であるが溶けるのに長い時間を要する。シリカコロイドナノ粒子を遠心分離した後、乾燥してナノ粒子を得る。フェノールとホルマリンを所定の重量比で混合し、塩酸を微量添加した後、放置あるいは真空引きしながら放置し、溶液を粒子間に浸透させる。次いでアルゴンガス雰囲気中、 500°C で1時間熱処理し、分解生成物を除去する。次いで、アルゴンガス雰囲気中、 $800\sim1200^\circ\text{C}$ の範囲で5時間程度熱処理して炭化させる。次いで、フッ酸を用いて鑄型を除去し、多孔カーボンとする。

【0016】

多孔カーボンに硫黄を担持させるには、硫黄の低融点(約 120°C)性を利用して、 150°C 程度の温度をかけながら、硫黄を溶かした状態で細孔に浸透させる方法を用いる。これにより、硫黄を効率よく孔に閉じ込め、カーボン全表面に吸着させることができる。また、この方法で作製した多孔カーボンは板状の粒子になっているので、スラリーを作製した後、電極集電体上に塗工する際に、より薄く塗布することができ、厚み方向の電気伝導性が低下しにくい。また、エネルギー密度だけでなく出力密度も向上させることができる。また、多孔カーボンは基本的にアモルファス構造であるが、局所的にグラファイト相(結晶相)が存在する場合もある。グラファイト相の体積が増加すると細孔容積が低下してくる。

【0017】

リチウムイオン電池の黒鉛負極活物質材料の導電助剤に用いられるカーボン材料として気相成長炭素繊維(VGCF)がある。VGCFは繊維径が 150 nm 、長さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、しかも繊維の抵抗率が $10^{-4}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ オーダーと低いので硫黄正極に添加すると効果的である。即ち、硫黄正極は、硫黄と導電助剤、バインダーというリチウムイオン電池と同様の電極構成でなく、硫黄を閉じ込めるための多孔カーボンを用いており、これ

らカーボン間の導電性を向上させるためにV G C Fが効果的である。より径の小さいカーボンナノチューブ(C N T)も効果的であるが、コストが高いことと、多孔カーボン粒子サイズがミクロンオーダーのため、V G C Fの方が少量の添加でも効果が高い。

【0018】

一方、負極材料には、硫黄の高エネルギー密度に見合った1000mAh/g以上の活物質材料を用いるのが良く、リチウム金属以外に、シリコン(Si)や一酸化シリコン(SiO)が挙げられる。シリコンは、リチウムと合金を生成する際に体積が約4倍に増えるため問題がある。ミクロンサイズの粒径のシリコンを使用すると、膨張、収縮を繰り返すうちに亀裂が発生し、微粒子化が進み、導電助剤から剥離するためサイクル劣化が起こるので、これを解決することが重要な課題である。

10

これに対し、体積膨張が小さくエネルギー密度が大きい活物質としてSiOが好ましい。黒鉛やハードカーボンを用いることも可能であるが、SiOを用いると、低温でのリチウムデンドライト析出が発生しにくいステンレス箔を用いることができる。従来の銅箔では膨張により箔が変形してしまう。

【0019】

硫黄正極とSiO負極を用い、2次電池として動作させるため、SiOに予めリチウムをブレドープする。ブレドープ後は、正極が6.6S、負極が、 $17.2Li + 4SiO_3(Li_{4.4}Si) + Li_4SiO_4$ という変化で充電状態となる。放電後は正極及び負極が、それぞれ次のような状態となる。

負極： $3(Li_{4.4}Si) + Li_4SiO_4 \rightarrow 3Si + Li_4SiO_4 + 13.2Li^+ + 26.4e^-$

20

正極： $13.2Li^+ + 26.4e^- + 6.6S \rightarrow 6.6Li_2S$

【0020】

以下、本発明の具体的な構成及び作用について述べる。

正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスを用いることができる。形態としては、箔、メッシュ状、空孔を有する発泡体がある。加工しやすく安価であることから、Al箔が好ましい。

正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極集電体上で正極合剤を加圧成形する方法、正極合剤をペースト状にして正極集電体上に塗布し乾燥させた後、プレスするなどして固着する方法等がある。ペースト化する場合は、正極活物質、導電材、バインダー、有機溶媒からなるスラリーを作製する。有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等のアミド系溶媒等が挙げられる。また、溶媒として水を用いてもよい。有機溶媒を用いてスラリー化する場合のバインダーとしては、ポリビニリデンジフロライド(PVDF)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)等のポリエーテル系高分子化合物が挙げられる。水系溶媒に対しては、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)とカルボキシメチルセルロース(CMC)を混合したバインダーが使用できる。

30

【0021】

セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体等からなる、多孔質膜、不織布、織布などを用いることができる。また異なる材質からなる2層以上の層を積層した積層セパレータとしてもよい。厚みは、電池の体積エネルギー密度が上がり、内部抵抗が小さくなるため薄くした方がよく、通常10~200μm程度、好ましくは10~30μm程度である。

40

【0022】

負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどが挙げられるが、リチウムと合金を作り難く薄膜に加工しやすいCuが好ましい。

負極集電体に負極合剤を担持させる方法は、正極の場合と同様であり、負極集電体上で負極合剤を加圧成形する方法、負極合剤をペースト状にして負極集電体上に塗布し乾燥させた後、プレスするなどして固着する方法などがある。

50

【0023】

用いる有機電解液の電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのリチウム塩が挙げられる。中でも、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が好ましい。これらの2種以上の混合物を使用してもよい。

また前記電解液の有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどが用いられるが、2種以上の混合物を用いても良い。好ましくは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、又はテトラエチレングリコールジメチルエーテルと1,3-ジオキソランの混合溶媒である。

電解液の濃度は、1M以上、高くて3Mである。

【0024】

本発明における硫黄正極を用いると、多硫化イオンの有機電解液への溶け出し抑制効果は高いが、100%溶け出しをなくすことは難しいと考えられる。従って、多硫化イオンが発生し、負極に向かって移動し、オーバーチャージ現象が起こる可能性はある。そのため、この現象を起こさないように、 LiNO_3 を添加することが好ましい。添加量としては、例えば、1M $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ に、0.1~0.5Mが良い。

【0025】

他の電解液として、イオン液体、あるいは有機電解液とイオン液体の混合物を用いても良い。高分子に有機電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。イオン液体は、有機電解液に比べて不揮発性であり、安全性向上が期待できる。イオン液体は、低温から高温まで液体状態であるものが良い。

イオン液体のうち、カチオンとしては、有機窒素（アンモニウム）系、有機燐（ホスホニウム）系、有機硫黄（スルホニウム）系のものがある。イミダゾリウムカチオン系が多く、これらと AlCl_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_2^-$ 、 $\text{p-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ で表されるアニオンを組み合わせたものを用いる。

【0026】

上記の他に、多硫化イオンの溶出がなく、安全性が最も高いと考えられる固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖もしくはポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種を含む高分子化合物などの高分子電解質を用いることができる。また、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$ のような硫化物系電解質、 LiPO_3N 、 LiLaTiO 、 LiLaZrO 、 LiAlGePO のような酸化物系固体電解質を用いることもできる。

【0027】

負極には、バインダーや導電助剤を含有させてもよい。

バインダーとしては熱可塑性樹脂を用いることができ、具体的には、PVDF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。CMCとSBRの混合バインダーは、変形などに対しても接着性が強く、負極には適している。また、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂を用いてもよい。

導電助剤としては、カーボンブラック及び/又はVGCfが挙げられる。

硫黄を正極に、シリコンを負極にした場合、予め、シリコン負極にリチウムをプレドープする必要がある。プレドープの方法としては、例えば、シリコン負極とリチウム箔をセパレータを介して短絡させ、電解液を注入した後、放置する方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0028】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明の正極及びリチウム硫黄2次電池について、更に詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0029】

<実施例1～10の正極に用いる多孔カーボンの作製>

平均粒径が5 nm、12.5 nm、22.5 nm、45 nm、85 nmの各シリカナノ粒子を、シリカコロイド分散液（日産化学社製、スノーテックス）から、超遠心分離機（日立工機社製）を用い、30000 rpmで8時間かけて分離した。

次いでフェノール（和光純薬社製）、ホルマリン（和光純薬社製）、上記各シリカナノ粒子を重量比0.8：0.2：1.0で混合した。詳しくは、フェノールとホルマリンを十分混合し、0.1 mLの塩酸を加えた後、混合液に各シリカナノ粒子を加えて12時間放置した。液が粒子間に十分浸透した後、粒子を含まない上面の液を除き、残りをテフロン（登録商標）容器に移し、130℃で22時間加熱して樹脂化した。得られた樹脂をアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて、アルゴン雰囲気中、500℃で1時間熱処理し有機分解物を除去した。さらに、アルゴン雰囲気下、800℃、900℃、1000℃、1100℃、1300℃（昇温速度5℃/min）の各温度で5時間熱処理して炭化させ、シリカナノ粒子を含むカーボンを得た。次いで、該カーボンをテフロン（登録商標）容器に入れ、フッ酸溶液（48重量%、和光純薬社製）中に3時間放置してナノ粒子を溶出させ、多孔カーボンを得た。

得られた各多孔カーボンについて、トライスターII3020（島津製作所製）を用いて、BET法により、比表面積と細孔容積を測定した。

【0030】

表1の実施例1～10の各欄に、多孔カーボンの作製に用いたシリカナノ粒子の平均粒径と熱処理温度、得られた多孔カーボンの比表面積、細孔容積及び相（アモルファス、グラファイト）を纏めて示す。

なお、熱処理温度が1300℃を超えると、グラファイト相（結晶相）が成長し、ミクロ孔が消失し始めるため、細孔容積が小さくなってくる。1100℃以下ならばアモルファス相となる。

図3に、実施例5における多孔カーボンのTEM（透過電子顕微鏡）像を示す。

図4に、前記多孔カーボンに硫黄を担持させた後のTEM像を示す。硫黄は、多孔カーボンの細孔に均一に担持されていることが分かる。しかし細孔に明確な規則的配列構造はみられない。この結果から、規則的配列構造は重要でなく、細孔容積、メソ孔、ミクロ孔の比表面積が特性に影響することが分かる。

【0031】

（実施例1～10）

上記実施例5に係る多孔カーボンを用いて、評価用のハーフセルを作製した。

多孔カーボンと硫黄粉末（高純度化学社製）を、重量比30：70で混合し、155℃で6時間、大気中で熱処理し、硫黄を多孔カーボンの細孔内及び細孔周辺に担持させた。硫黄を多孔カーボンの細孔内のみに担持させるのが理想であるが、細孔の中以外に硫黄が付かないように制御することは難しく、また、図4からは硫黄が付いているかどうか明確でない。その後、導電助剤（TIMCAL社製superC65）を5重量%、バインダー（クレハ社製KFポリマー）を5重量%添加し、（硫黄/多孔カーボン）：導電助剤：バインダー＝90：5：5の重量比のスラリーを作製した。バインダーは予めNMP溶媒に溶かして使用した。スラリーの粘度調整はNMPを適量添加して行った。次いで、スラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔上に、200μmの厚さ（アプリケーション設定値）で塗工した後、大気中、80℃で3時間乾燥させた。乾燥後の厚さは、アルミニウム箔を含めて、100μmであった。これを直径16mmの大きさに打ち抜き、正極を得た。硫黄の単位面積当たりの重量は、3.7 mg/cm²であった。

セパレータは、ガラス繊維フィルター（アドバンテスト社製GA-55）とポリテトラ

フルオロエチレン製メンブレンフィルター（ミリポア社製 J G W P - 2 5 ）を使用した。

電解液は、電解質として L i T F S I （リチウムトリフルオロスルホニドイミド：キシダ化学社製）を使用し、溶媒として D O L （1, 3 - ジオキソラン、和光純薬社製）と T E G D M E （トリエチレングリコールジメチルエーテル、キシダ化学社製）の体積比 5 0 : 5 0 の混合溶媒を使用し、更に L i N O ₃ （キシダ化学社製）を 0 . 2 5 M 添加して、1 M 濃度の電解液とした。電解液量は、5 0 μ L とした。

負極は直径 1 6 m m のリチウム箔（本庄ケミカル社製、厚さ 0 . 1 m m ）を使用した。

セルは、C R 2 0 3 2 タイプのコインセルを用いた。

以上のようにして実施例 5 のセルを作製した。

また、多孔カーボンを前記表 1 の実施例 1 ~ 4、6 ~ 1 0 の各欄に示す多孔カーボンに変えた点以外は、実施例 5 と同様にして各実施例のセルを作製した。

10

【 0 0 3 2 】

上記実施例 1 ~ 1 0 の各セルについて、充放電測定装置（北斗電工社製）を用い、カットオフ電圧 1 . 8 V、2 . 6 V で容量測定を行った。電流値は 0 . 8 m A とした。これは充放電レートとして 0 . 2 C に相当する。

表 1 に初回及び 1 0 0 回（サイクル）後の放電容量を示す。数値は硫黄重量当たりの放電容量である。1 0 0 回後のクーロン効率は全て 9 5 % 以上であった。

表 1 から分かるように、比表面積が 1 0 0 0 m² / g 以上で、細孔容積が 2 c m³ / g 以上の場合は、1 0 0 回後の放電容量が初回放電容量の 7 5 % 以上となった。

従って、1 0 0 回後に容量比 7 5 % 以上を維持するには、比表面積 1 0 0 0 m² / g 以上、細孔容積 2 c m³ / g 以上が好ましいことが分かる。

20

更に、表 1 に充放電レート 2 C （8 m A ）の場合の 1 0 0 回後の放電容量を示す。

いずれのレートにおいても、2 回後から 1 0 0 回後まで、（充電容量 / 放電容量）比は 9 9 % であった。

また、図 5 に実施例 5 のセルの放電容量のサイクル回数依存性を示す。

【 0 0 3 3 】

< 比較例 1 の正極に用いる多孔カーボンの作製 >

粒径 4 0 n m のシリカナノ粒子（日本エアロジル社製 A e r o s i l O X 5 0 ）を鋳型に使用し、該粒子表面にメタンスルホン酸を吸着させた。次いで、テトラフルフリロキシシラン（テトラエトキシシラン 0 . 4 モルと、フルフリルアルコール 1 . 6 モルの混合物に対して、K O H を 0 . 3 重量 % 添加して合成したカチオン性ポリマー）とメタンスルホン酸モノマーを添加した後、ツインポリマー化させた。メタンスルホン酸モノマーの割合は 3 5 重量 % とした。その後、アルゴンを流しながら、電気炉内をアルゴン雰囲気にし、8 0 0 °C で 5 時間熱処理し炭化してシリカナノ粒子を含むカーボンを得た。

30

次いで、上記シリカナノ粒子を含むカーボンをフッ酸溶液に浸してシリカナノ粒子を溶かし、多孔カーボンを得た。この多孔カーボンの比表面積と細孔容積を、B E T 法による比表面積 / 細孔分布測定装置（micrometrics 社製 T r i S t a r I I 3 0 2 0 ）により調べたところ、1 2 n m のメソ孔と複数の 2 n m 未満のミクロ孔を有する、図 2 に示す構造の多孔カーボンとなっていた。即ち、中空型の球殻構造カーボンが別々に形成され、それが凝集した構造体であった。また、比表面積 1 2 9 0 m² / g、細孔容積 1 . 9 0 c m³ / g であった。

40

【 0 0 3 4 】

（比較例 1）

上記多孔カーボンを用いた点以外は、実施例と同様にしてハーフセルを作製し、充放電測定を行った。結果を表 1 に示す。

表 1 から分かるように、放電容量は、0 . 2 C では、初回が 4 0 0 m A h / g と低く、2 回目は 1 2 0 0 m A h / g であったが、1 0 0 回後は 2 回目の約半分の 6 7 0 m A h / g であった。また、2 C の場合は、1 0 0 回後が、実施例の約 5 0 % であった。

1 0 0 回後の（充電容量 / 放電容量）比は、9 5 % であった。

50

【 0 0 3 5 】

(実施例 1 1 ~ 1 2) ... V G C F 添加正極

実施例 5 と同じ多孔カーボンを用いて V G C F 添加正極を作製し、これを用いてコインセルを作製した。導電助剤に V G C F (昭和電工社製 V G C F - H、繊維径 1 5 0 n m、長さ 6 μ m) を用い、添加量を 5 重量 % (実施例 1 1) 及び 1 0 重量 % (実施例 1 2) とした。1 0 重量 % の実施例 1 2 では、硫黄と多孔カーボンの量を 8 5 重量 % とした。他の作製条件は先の実施例と同じである。

上記各コインセルの充放電測定結果を表 2 に示す。

表 2 から分かるように、0 . 2 C の場合には、1 0 0 回後の放電容量が、表 1 の最高値 (実施例 5 の 9 6 0 m A h / g) に比べて若干増加し、2 C の場合には、1 0 0 回後の放電容量が、表 1 の最高値 (実施例 4 の 6 0 5 m A h / g) に比べて明らかに増加した。

(充電容量 / 放電容量) 比は 2 回目から 1 0 0 回後まで 9 9 % であった。

10

【 0 0 3 6 】

(実施例 1 3) ... フルセル作製

一酸化珪素 (S i O₂、大阪チタンテクノロジー社製、粒径 4 5 μ m、純度 3 N u p) と、導電助剤のケッチェンブラック (ライオン社製、E C 3 0 0 J) と、ポリイミドバインダー (アイ . エス . ティ社製、ドリームボンド) を、重量比 8 5 : 5 : 1 0 で混合してスラリーを得た。これを銅箔上に塗工し、1 0 0 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥させた後、直径 1 6 m m に打ち抜いた。活物質の量は、4 . 5 m g / c m² とした。その後、リチウム箔を電極上にのせ、実施例 1 と同じ電解液を入れ、2 4 時間かけてリチウムをドーブし負極とした。硫黄正極は、実施例 1 2 の条件で作製したものを使用した。正極、負極共に、1 5 0 $^{\circ}$ C で 4 時間真空乾燥させた。セパレータにはポリプロピレン微多孔膜 (C e l l g u a r d 2 5 0 0) を用い、実施例 1 と同じ電解液を用いてコインセルを作製した。

20

【 0 0 3 7 】

上記コインセルに 0 . 8 m A の定電流を流し、カットオフ電圧 1 V、2 . 6 V で充放電測定を行った。放電容量は初回が 1 3 6 0 m A h / g、5 0 0 回後が 7 4 2 m A h / g で、容量維持率は 5 5 % であった。図 6 に放電容量のサイクル回数依存性を示す。

次いで、- 1 0 $^{\circ}$ C で充放電測定を行ったところ、充電容量は初回が 5 5 0 m A h / g、1 0 0 回後が 3 5 0 m A h / g であり、充電容量は低いながらも、充電を確認できた。

更に、大きさ 5 c m \times 2 c m のラミネート型電池を作製し、釘さし試験を行ったところ、発火、煙は発生しなかった。これは、硫黄活物質、負極の S i O₂ 活物質自体の導電率が低いため、短絡が起きても大きな電流が集中して流れにくいためであると考えられる。

30

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	シリカナノ粒子の 平均粒径 nm	熱処理温度 ℃	比表面積 m ² /g	細孔容積 cm ³ /g	相	0.2C 初回放電容量 mAh/g	0.2C 100回後放電容量 mAh/g	2C 100回後放電容量 mAh/g
実施例1	5	1300	1410	1.00	アモルファス+グラファイト	1300	645	450
実施例2	5	1100	1556	1.92	アモルファス	1340	865	546
実施例3	22.5	1000	1249	3.34	アモルファス	1130	901	602
実施例4	12.5	1000	1515	3.50	アモルファス	1172	934	605
実施例5	5	1000	1612	2.93	アモルファス	1190	960	575
実施例6	22.5	900	1228	3.06	アモルファス	1056	847	587
実施例7	22.5	800	1174	3.04	アモルファス	1023	816	576
実施例8	85	800	988	2.78	アモルファス	1034	732	445
実施例9	45	800	974	2.93	アモルファス	1026	745	436
実施例10	5	800	1212	3.70	アモルファス	1034	841	590
比較例1	-	800	1290	1.90	アモルファス	400	670	205

10

【0039】

【表 2】

	0.2C 初回放電容量 mAh/g	0.2C 100回後放電容量 mAh/g	2C 100回後放電容量 mAh/g
実施例 11	1206	970	675
実施例 12	1220	975	690

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0040】

【特許文献1】特開2010-95390号公報

【非特許文献】

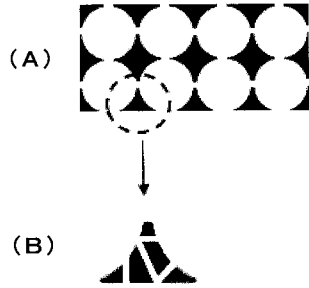
30

【0041】

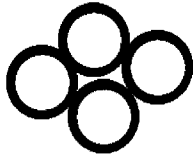
【非特許文献1】Z. W. Seh, W. L. Judy, J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, Po-Chun Hsu and Y. Cui, Nature Communications, Vol. 4, No. 1331 (2013)

【非特許文献2】Falko Bottger-Hiller 他, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6088-6091

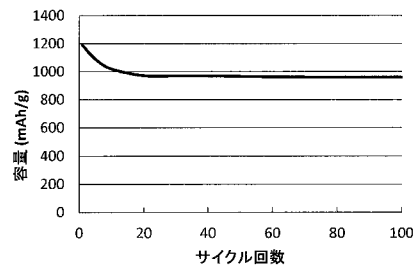
【 図 1 】



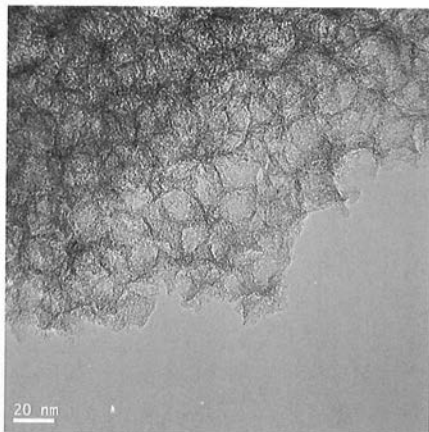
【 図 2 】



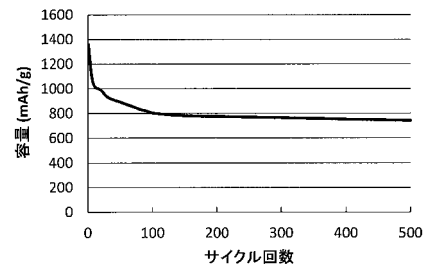
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 3 】

