

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6270004号
(P6270004)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

| | |
|------------------------|---------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| HO 1 M 4/58 (2010.01) | HO 1 M 4/58 |
| HO 1 M 4/36 (2006.01) | HO 1 M 4/36 A |
| HO 1 M 4/62 (2006.01) | HO 1 M 4/62 Z |
| HO 1 M 4/136 (2010.01) | HO 1 M 4/136 |

請求項の数 8 (全 16 頁)

| | | | |
|--|------------------------------|-----------|------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-556540 (P2016-556540) | (73) 特許権者 | 504182255 |
| (86) (22) 出願日 | 平成27年10月23日(2015.10.23) | | 国立大学法人横浜国立大学 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2015/079981 | | 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 |
| (87) 国際公開番号 | W02016/068043 | (74) 代理人 | 100076233 |
| (87) 国際公開日 | 平成28年5月6日(2016.5.6) | | 弁理士 伊藤 進 |
| 審査請求日 | 平成29年5月15日(2017.5.15) | (74) 代理人 | 100101661 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-218504 (P2014-218504) | | 弁理士 長谷川 靖 |
| (32) 優先日 | 平成26年10月27日(2014.10.27) | (74) 代理人 | 100135932 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | 弁理士 篠浦 治 |
| (出願人による申告)平成26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、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願 | | (72) 発明者 | 渡邊 正義 |
| | | | 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内 |
| 早期審査対象出願 | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池のカソード材料、およびリチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外面に硫化リチウムが形成された、グラフェン積層微小板の凝集体である炭素粒子からなる(硫化リチウム/炭素)複合体であるカソード活物質粒子を有することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項2】

前記カソード活物質粒子の平均粒径が1 μm未満であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項3】

前記カソード活物質粒子の外面に前記炭素粒子の一部が露出してい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カソード材料。

【請求項4】

前記グラフェン積層微小板の比表面積が200 m²/g以上であることを特徴とする請求項3に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項5】

前記(硫化リチウム/炭素)複合体の、炭素含有量が10重量%以上30重量%以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項6】

前記(硫化リチウム/炭素)複合体に加えて、さらに導電性炭素粒子を含むことを特徴

10

20

とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項 7】

前記導電性炭素粒子 / 前記 (硫化リチウム / 炭素) 複合体の炭素の重量比が、 0.33 以上 0.50 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム硫黄電池のカソード材料。

【請求項 8】

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カソード材料を有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】

10

【0001】

本発明は、カソード活物質粒子を有するリチウム硫黄電池のカソード材料、および前記カソード材料を有するリチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

カソード材料として硫黄を有するリチウム硫黄二次電池の理論容量は、 1672 mAh/g であり、普及しているカソード活物質として LiCoO_2 等を有するリチウム二次電池の理論容量 137 mAh/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】

20

日本国特開 2013 - 229227 号公報には、硫酸リチウム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カソード材料を製造する方法が開示されている。

【0004】

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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 229227 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の実施形態は、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料、および前記カソード材料を有する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】

実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料は、外面に硫化リチウムが形成された、グラフェン積層微小板の凝集体である炭素粒子からなる (硫化リチウム / 炭素) 複合体であるカソード活物質粒子を有する。

40

【0011】

また別の実施形態のリチウム硫黄電池は、外面に硫化リチウムが形成されたグラフェン積層微小板の凝集体である炭素粒子からなる (硫化リチウム / 炭素) 複合体であるカソード活物質粒子を有するカソード材料を有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の実施形態によれば、高性能なリチウム硫黄電池のカソード材料、および高性能なカソード材料を有するリチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

- 【図 1】実施形態の電池の構成を示す断面図である。
- 【図 2】実施形態の電池のカソード材料の製造方法のフローチャートである。
- 【図 3 A】実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。
- 【図 3 B】実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。
- 【図 3 C】実施形態の電池のカソード材料の製造方法を説明するための模式図である。
- 【図 4 A】実施形態の電池の炭素粒子の S E M 写真である。
- 【図 4 B】実施形態の電池の炭素粒子の S E M 写真である。
- 【図 5】実施形態の電池の前駆体粒子の S E M 写真である。
- 【図 6 A】実施形態の電池の前駆体粒子の S E M 写真である。
- 【図 6 B】図 6 A の前駆体粒子の四角内の炭素分布を示す図である。
- 【図 6 C】図 6 A の前駆体粒子の四角内の硫黄分布を示す図である。
- 【図 7 A】実施形態の電池の活物質粒子の S E M 写真である。
- 【図 7 B】実施形態の電池の活物質粒子の S E M 写真である。
- 【図 8】実施形態の電池の活物質粒子の炭素の S E M 写真である。
- 【図 9】実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。
- 【図 10】実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。
- 【図 11】第 2 実施形態の電池のカソード材料の製造方法のフローチャートである。
- 【図 12】第 2 実施形態の電池の活物質粒子の S E M 写真である。
- 【図 13】第 2 実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。
- 【図 14】第 2 実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。
- 【図 15】第 3 実施形態の電池の構成を示す構成図である。
- 【図 16】第 3 実施形態の電池の充放電試験結果を示すグラフである。
- 【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

< 第 1 実施形態 >

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、カソード 11 と、アノード 12 と、セパレータ 13 と、電解液 14 と、を具備する。カソード（正極）11 は（硫化リチウム / 炭素）複合体を含むカソード活物質層 11 A と集電体 11 B とからなる。アノード（負極）12 は金属リチウムからなる。

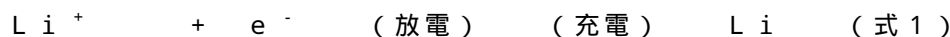
【 0 0 1 5 】

C R 2 0 3 2 コイン型の電池 10 では、カソード 11 とアノード 12 とは、電解液 14 が注入されたセパレータ 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、アノード 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。

【 0 0 1 6 】

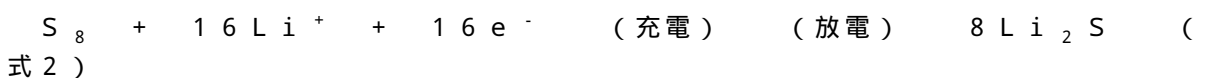
アノード 12 のアノード活物質層 12 A は以下の（式 1）に示すように、充電 / 放電する。

【 0 0 1 7 】



一方、カソード 11 のカソード活物質層 11 A は、リチウムイオンを吸蔵放出可能なカソード活物質として、以下の（式 2）に示すように硫黄を有する。

【 0 0 1 8 】



充電開始型、すなわち初期状態が放電状態の電池 10 では、アノード 12 はアノード活物質として金属リチウムを含み、カソード 11 はカソード活物質として硫化リチウムを含む。

【 0 0 1 9 】

電解液 14 は、従来のリチウムイオン電池にも用いられている各種の溶媒からなる。中

10

20

30

40

50

でも、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は、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、前記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。前記、添加溶媒には、エーテルとリチウム塩とが形成した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 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、及び、 $\text{F}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ などのハイドロフルオロエーテル（HFE）が例示される。

【0020】

カソード11とアノード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挙げることができる。

10

【0021】

充電開始型の電池10では、カソード11（カソード活物質）は、特に、炭素粒子の外表面に硫化リチウムが形成されている（硫化リチウム／炭素）複合体（ $\text{Li}_2\text{S on Carbon}$ ）44を有する。詳細は後述するが、外表面に硫酸リチウム42が析出している炭素粒子40（図3B）である前駆体粒子41が硫酸リチウム溶液に炭素粒子40が分散している第1の分散液30（図3A）から作製される。そして前駆体粒子41が不活性雰囲気下で高温に加熱されることで（硫化リチウム43／炭素40A）複合体（活物質粒子）44（図3C）は、製造される。

【0022】

硫化リチウムは導電率が低い、電池10のカソード11では、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、電池10は充放電特性が良く高性能である。

20

【0023】

なお、図3A～図3Cでは模式的に炭素粒子40、40Aを偏平体および偏平体の凝集体（aggregate）として表示しているが、炭素粒子は球形または無定型等であってもよい。なお、（硫化リチウム43／炭素40A）複合体44（図3C）は後述するように還元反応時に二酸化炭素が放出されるため、硫化リチウム43に貫通孔やひび割れがあったり、または、複数の小片に分割されていたりしてもよい。

【0024】

（硫化リチウム／炭素）複合体44の炭素40Aは、外表面に硫化リチウムが形成されている。ここで「形成」とは外表面に析出した硫酸リチウムが還元反応により硫化リチウムに変化していることを意味し、例えば、単に物理的に固着している、日本国特開2013-229227号公報記載の構成とは異なることを示している。

30

【0025】

<製造方法>

次に、図2に示すフローチャートに沿って、リチウム硫黄系二次電池である電池10のカソード材料の製造方法について説明する。

【0026】

<ステップS11>分散液調製

図3Aに示すように、硫酸リチウム溶液に炭素粒子40が分散された第1の分散液30が作製される。

40

【0027】

硫酸リチウム溶液、すなわち、リチウムイオンと硫酸イオンを含む溶液は、第1の溶媒に固体の硫酸リチウム1水和物を溶解することで作製される。第1の溶媒としては、硫酸リチウム1水和物の溶解度が高く、安価安全である水を用いることが好ましい。

【0028】

例えば、1.6gの硫酸リチウム1水和物が、70mLの水に溶解されて、硫酸リチウム水溶液30が作製される。

【0029】

炭素粒子40としては、特に限定されないが、例えば、グラフェンが積層されたグラフェン積層微小板（以下「GNP」という）、多孔質炭素材料、アセチレンブラック、逆オ

50

パール炭素、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。これらの炭素粒子は、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、凝集体を形成している2次粒子でもよい。これらの中でも、取り扱いが容易で比較的低価格のため、図4A、図4Bに示すように、GNP(Strem Chemicals社製、CAS No.1034343-98-0)が凝集して2次粒子となっているグラフェン積層微小板凝集体(以下「GNAs」という)が好ましい。

【0030】

GNPは、グラフェンが数十層から数百層、積層された略矩形の偏平体であり、最大厚さは例えば数 μm 程度である。GNPは、微細粒子であるため、比表面積が $750\text{m}^2/\text{g}$ であるが、比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上のGNPであれば、グラフェン積層数が少なく特に導電率が高い。なお、比表面積の上限は、コストおよび技術的には、例えば、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

10

【0031】

なお、図4A、図4Bに示したGNAsでは、粒子径(2次粒子径)が、 $0.3\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ である。

【0032】

(硫酸リチウム1水和物 $1.6\text{g}/\text{水}70\text{mL}$)の硫酸リチウム水溶液に、 0.48g の炭素粒子40(GNAs)が加えられ、超音波による攪拌が2時間行われた後に、さらに4時間の機械攪拌が行われて、硫酸リチウム溶液に炭素粒子40が分散している第1の分散液30が作製される。

20

【0033】

なお、第1の分散液30の作製においては、水に炭素粒子40と硫酸リチウムとを略同時に加えてもよいし、炭素粒子分散水に硫酸リチウムを加えて溶解しても良い。

【0034】

<ステップS12>メタノール滴下

硫酸リチウムが溶解しない沈殿剤である第2の溶媒が第1の分散液30に加えられる。すると、図3Bに示すように炭素粒子40の外面に硫酸リチウム42が析出する。言い替えば、第1の分散液30が、硫酸リチウム42が外面に形成された炭素粒子40からなる前駆体粒子である(硫酸リチウム/炭素)複合体41が水に分散した第2の分散液31に変化する。

30

【0035】

第2の溶媒としては、硫酸リチウムが殆ど溶解しない、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、アセトニトリル、ジエチルエーテルなどが挙げられる。これらの第2溶媒は、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。これらの中でも、メタノール、エタノールなどのアルコールが好ましく、安全性および価格の点から、エタノールが特に好ましい。

【0036】

例えば、(硫酸リチウム1水和物 $1.6\text{g}/\text{水}70\text{mL}$)の硫酸リチウム水溶液に、 0.48g の炭素粒子40(GNAs)が分散している第1の分散液30を機械攪拌しながら、 800mL のエタノールが1分間に200滴の割合で滴下される。なお、エタノール1滴は、約 0.05mL である。

40

【0037】

沈殿剤であるエタノールの添加により、水に溶解していた硫酸リチウム(リチウムイオン/硫酸イオン)は、炭素粒子40を核として析出(結晶化)する。すなわち図3Bに示すように、外面に硫酸リチウム1水和物42が析出した炭素粒子40である(硫酸リチウム/炭素)複合体41(Li_2SO_4 on Carbon)が作製される。なお、凝集している複数の炭素粒子の外面に硫酸リチウムが析出したり、分散していた炭素粒子の表面に硫酸リチウムが厚く析出し結合したりすることにより、複数の炭素粒子からなる2次粒子の周囲が硫酸リチウムにより覆われている凝集体となる場合もある(図5)。

【0038】

50

図4A、図4Bに示した粒径が $0.3\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ のGNAs（炭素粒子40）は、硫酸リチウムの析出反応により粒径が増加し、図5に示すように、粒径が $1.0\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ （平均粒径 $d_{50} = 6.5\mu\text{m}$ ）の（硫酸リチウム／炭素）複合体（前駆体粒子）41となった。なお、粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）写真から測定した。平均粒径 d_{50} は、30個の粒子の粒径の算術平均値である。

【0039】

図6Bおよび図6Cに、図6Aに示した（硫酸リチウム／炭素）複合体41の四角内の、炭素分布（図6B）または硫黄分布（図6C）を示すEDX分析（エネルギー分散型X線分光法）を示す。図6Bおよび図6Cから、炭素の周囲に均一に硫黄が分布しており、炭素粒子40を核として硫酸リチウムが析出していることがわかる。

10

【0040】

<ステップS13>分離（乾燥）

第2の分散液31を濾過し、エタノールにて洗浄し、真空乾燥（40）を12時間行うことで、硫酸リチウムが外面上に析出した炭素粒子からなる黒色粉末（ Li_2SO_4 -GNAs Mix）である前駆体粒子41が得られる。なお、濾過しないで、分散液の温度を上げて溶媒を蒸発させて前駆体粒子41を分離してもよい。

【0041】

<ステップS14>熱処理還元

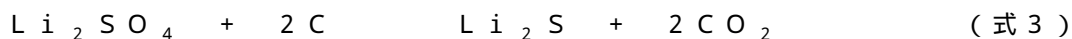
前駆体粒子41（図3B、図5）を不活性雰囲気下で約800に加熱することで、活物質粒子44である（硫化リチウム／炭素）複合体（図3C、図7A、図7B）が作製される。

20

【0042】

すなわち、以下の（式3）に示すように硫酸リチウムは炭素により還元され硫化リチウムとなる。

【0043】



不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンおよび窒素等の不活性ガス中、または、真空中である。

【0044】

図示しないが、熱重量-質量同時分析装置（TG-MS）を用いた測定により、（硫酸リチウム／炭素）複合体41は、84～134で吸着水と硫酸リチウム結晶水とが離脱し、781にて（式3）の反応による CO_2 発生が確認された。すなわち、還元反応のための加熱は、不活性雰囲気下で、750以上850以下で行えばよい。750以上であれば還元反応が短時間に十分に進行し、850以下であれば、酸化反応等の好ましくない副反応が生じにくい。

30

【0045】

TG-MSの結果を基に、（硫酸リチウム／炭素）複合体41を、チューブ炉にアルゴンを流しながら加熱処理を行った。昇温条件は以下の（A）から（F）の通りである。

【0046】

（A）30 1時間、（B）10 /分で200まで昇温、（C）200で1時間、（D）10 /分で781まで昇温、（E）781で2時間、（F）自然冷却

40

（硫酸リチウム／炭素）複合体41の炭素粒子40は、（式3）に示した還元反応により消費されるため、小さくなる。残った炭素粒子40Aは、硫化リチウムの電子伝導性の担体としての機能を有する。

【0047】

ここで、図7A、図7Bに示すように、粒径が $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ （平均粒径 $d_{50} = 6.5\mu\text{m}$ ）の（硫化リチウム／炭素）複合体44は、外面の一部から偏平なGNPが突出している場合がある。これは、硫酸リチウムに外面が覆われていた凝集体（前駆体粒子41）が還元反応により発生した二酸化炭素により粉砕されたためと推定される。すなわち、（硫化リチウム／炭素）複合体（活物質粒子）44は、（硫酸リチウム／炭素）複合体

50

(前駆体粒子) 41の炭素粒子40と異なり、炭素粒子40Aは一部の外面が硫化リチウムに覆われていないこともある。

【0048】

言い替えれば、実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料は、活物質粒子44の外面に炭素粒子40Aの一部が露出していることがある。

【0049】

硫化リチウムはメタノールに溶解する。このため、(硫化リチウム/炭素)複合体44をメタノールで洗浄することにより、還元反応により消費されず残った炭素粒子40Aを観察することができる。

【0050】

図8に示すように、炭素粒子として、GNAsを用いた実施形態では、GNAsを構成するGNPの厚さが薄くなっている。

【0051】

また、原子間力顕微鏡(AFM)による測定では、還元反応前のあるGNPの厚さは、90nmであったが、還元反応後の別のGNPでは、1.0nm~1.3nmであった。

【0052】

なお、メタノール洗浄前後の重量測定から、(硫化リチウム/炭素)複合体44の78重量%が硫化リチウムであり、22重量%がGNAsであることが判明した。

【0053】

<評価>

次に、(硫化リチウム/炭素)複合体44からなるカソード材料を用いて電池10が作製され、充放電特性が評価された。

【0054】

評価はアノード40に金属リチウムを用いた。すなわち、アノード40は、厚さ200μmのリチウム金属板を、厚さ500μmのステンレスディスクに、貼り付けることで作製した。

【0055】

カソード活物質作製には、(硫化リチウム/炭素)複合体(活物質粒子)77重量%に、導電剤であるカーボンブラック(Super-P)13重量%と、硫化リチウムと親和性の高い結着剤であるポリビニルピロリドン(PVP)10重量%とを、混合した、

すでに説明したように、(硫化リチウム/炭素)複合体44の78.3重量%が硫化リチウムであるため、上記混合物の、(硫化リチウム/炭素)複合体77重量%は、硫化リチウム60重量%とGNAs17重量%とからなる。そして、上記混合物の炭素成分はカーボンブラック13重量%とGNAs17重量%とからなり、合計で30重量%である。

【0056】

カソード11は、上記混合物を熱処理した後に適量のNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を加え混練したスラリーを、アルミニウム箔からなる集電体11Bに塗布し、乾燥/プレスすることで作製された。

【0057】

なお、集電体11B、12B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)、パンチドメタルなどに形成したものを用いることができる。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5~30μmである。

【0058】

セパレータ13は厚さ200μm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、テトラグライム(G4:テトラエチレングリコールジメチルエーテル)を、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、溶媒としてはリチウムの4倍モルのハ

10

20

30

40

50

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、 $[Li(G4)_1][TFSa] \cdot 4HFE$ で示される。

【0059】

非プロトン性溶媒和イオン液体のエーテルとして、テトラヒドロフラン (THF：和光純薬工業社製)、及び、キシダ化学社製のモノグリム (G1：1,2 ジメトキシエタン)、ジグリム (G2：ジエチレングリコールジメチルエーテル)、トリグリム (G3：トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム (G4：テトラエチレングリコールジメチルエーテル) を用いることができる。THF、G1、G2、G3、G4 は、それぞれ一分子中にエーテル酸素 [O] を、1 個、2 個、3 個、4 個、5 個有する。

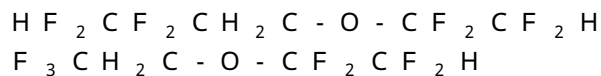
【0060】

硫黄を活物質とする二次電池の放電反応では硫黄が Li_2S 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 ($Li_2S_N : Li_2S_8, Li_2S_4, Li_2S_2$) 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。

【0061】

非プロトン性溶媒和イオン液体を希釈するハイドロフルオロエーテルとしては、例えば、以下に示すダイキン工業社製溶媒のいずれかを好ましく用いることができる。

【0062】



溶媒の添加量は、例えば、イオン伝導率 (30) が、0.1 mS/cm 以上、粘度 (30) が、10 mPa·s 以下となるように設定される。

【0063】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、カソード 11 に電解液 14 を適量加え、60 で 60 分間、電解液をカソード 11 に浸漬させた。カソード 11 とアノード 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、アノード 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。

【0064】

充放電試験は、30、電流密度、1/12 C (1 C = 1166 mA/g - Li_2S) にて行った。1 回目の充電だけは活性化のため、4.4 V (vs. Li/Li^+) まで行い、以降の充放電は 1.5 V ~ 3.5 V にて行った。

【0065】

図 9 に示すように、1 回目の充電では Li_2S の活性化に伴い 4.2 V に平坦部が出現したが、図 10 に示したように充電容量は 1116 mAh/g であり、 Li_2S の理論容量 1166 mAh/g と、ほぼ等しい値が得られた。

放電では、2.2 V および 2.0 V に平坦部が出現した。2.2 V 平坦部は硫黄 (S_8) から ($Li_2S_N : 4 N - 8$) への還元反応に相当する。そして、2.0 V 平坦部は ($Li_2S_N : 4 N - 8$) から、 Li_2S_2 さらに Li_2S への還元反応に相当する。

【0066】

なお、2 回目以降の充電における 2.3 V 付近の平坦部は、 Li_2S の酸化反応に相当する。

【0067】

そして、図 10 に示すように、初期放電容量は 693 mAh/g と高く、50 回充放電試験 (50 サイクル) 後でも 497 mAh/g であった。そして、50 サイクルの平均クーロン効率は 95% であった。

【0068】

(硫化リチウム/炭素) 複合体 44 の組成比は、第 1 の分散液 30 の作製時の硫酸リチウム 1 水和物と炭素粒子との混合比で略決定される。第 1 の分散液 30 の硫酸リチウム 1

10

20

30

40

50

水和物に対する炭素粒子 40 の重量比（炭素粒子重量 / 硫酸リチウム 1 水和物重量）は、上記実施形態では、0.30（0.48 g / 1.60 g）であったが、0.20 以上 0.40 未満が好ましい。前記下限以上であれば、（硫化リチウム / 炭素）複合体 44 の、炭素含有量が 10 重量 % 以上となり、高い導電率が得られるため、充放電特性が良い。また、前記上限未満であれば炭素含有量が 30 重量 % 以下となり、硫化リチウム含有率が高く、高容量が得られる。

【0069】

次に、電池 10 と略同じ構成で、（硫化リチウム / 炭素）複合体 44 とカーボンブラックとを含むカソード活物質（混合物）に含まれる炭素成分の含有率を同じ 30 重量 % であるが、（硫化リチウム / 炭素）複合体 44 に含まれる炭素（炭素粒子 40 A）とカーボンブラックとの混合比を替えて電池を作製し充放電特性を評価した。

10

【0070】

カーボンブラックが 10 重量 % 以上 15 重量 % 以下、すなわち、カーボンブラック / 炭素粒子 40 A の重量比が、0.33 以上 0.50 以下では、カーボンブラック 13 重量 % の場合と略同じ高特性が確認された。しかし、カーボンブラックが 10 重量 % 未満および 15 重量 % 超では、いずれの場合も、1 回目の充電における平坦部が 4.4 V 以上に上昇し、 Li_2S の活性化が容易ではなくなった。また充電容量および 50 回充放電試験の結果も低下する傾向であった。

【0071】

これは（硫化リチウム / 炭素）複合体 44 に含まれる炭素が、硫化リチウムへの集電に寄与するのに対して、カーボンブラックは、（硫化リチウム / 炭素）複合体間の電子伝導性を改善するため、両者の混合比に最適値が存在することを示している。

20

【0072】

また、実施形態のアルカリ金属 / 硫黄二次電池 10 は、カソード 11 とアノード 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。カソードおよびアノードの集電体は、それぞれケース外部に引き出され、タブ（端子）に電氣的に接続される。

【0073】

< 第 2 実施形態 >

30

次に、カソード材料として活物質粒子 44 A を有するリチウム硫黄電池 10 A 等について説明する。本実施形態のリチウム硫黄電池 10 A 等は、リチウム硫黄電池 10 等と類似しているので同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【0074】

図 11 のフローチャートに示すように、電池 10 A のカソード材料の製造方法においては、ステップ S14 の前駆体粒子 41 を活物質粒子 44 とする熱処理の後に、活物質粒子 44 の粒径を小さくする工程（ステップ S15）を更に具備する。

【0075】

ステップ S15 において、活物質粒子 44 は機械的な粉碎処理である遊星ボールミル処理により、より粒径の小さい活物質粒子 44 A になる。

40

【0076】

例えば、図 7 B および図 12 に示すように、粒径が $1.0 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$ （平均粒径 $d_{50} = 6.5 \mu\text{m}$ ）であった活物質粒子 44 は、遊星ボールミル処理により、粒径が $0.68 \mu\text{m} \sim 1.08 \mu\text{m}$ （平均粒径 $d_{50} = 0.85 \mu\text{m}$ ）の（硫化リチウム / 炭素）複合体（活物質粒子）44 A に粉碎された。粉碎処理は、露点 -95 のアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行われた。

【0077】

（硫化リチウム / 炭素）複合体として、活物質粒子 44 A を用いて第 1 実施形態の電池 10 と同じ方法 / 構成の電池 10 A が作製された。

【0078】

50

図 13 に示すように、電池 10A の充放電特性では、粒径の大きい（硫化リチウム / 炭素）複合体 44 を有する電池 10 と比較して、第 1 回充電工程における過電圧が、4.2 V から 2.9 V に大きく減少した。

【0079】

さらに図 14 に示すように、電池 10A の初期放電容量は 812 mAh / g と、電池 10 よりも高く、50 回充放電試験（50 サイクル）後でも 588 mAh / g であった。そして、電池 10A の 50 サイクルの平均クーロン効率も、電池 10 よりも高く、97% であった。

【0080】

ステップ S15 の処理条件、具体的には、処理時間を変えて評価を行った結果、電池 10A が電池 10 よりも良好な特性を有するのは、活物質粒子 44A の平均粒径 d50 が 1 μm 以下となったためであることが判明した。なお、活物質粒子 44A の平均粒径 d50 が 0.1 μm 未満では、カーボンブラック等と混合しカソード材料（混合物）を作製するときに、高密度に分散することが容易ではなかった。

【0081】

なお、ステップ S11（分散液調製）の前に、炭素粒子 40 を機械的に粉碎し粒径を小さくする工程を行うことで、熱処理工程（S14）で作製される活物質粒子の粒径を小さくすることもできる。しかし、この方法で作製された粒径 1 μm 以下の活物質粒子を有する電池は、電池 10A よりも特性が良くはなかった。

【0082】

このため、電池 10A の特性が電池 10 よりも良かったのは、活物質粒子の表面積が増加したためだけでなく、機械的粉碎処理により、外面に、硫化リチウムより導電率が低い炭素粒子 40A の表面が露出したためと考えられる。

【0083】

機械的な粉碎処理は、機械的な処理であれば、例えば、回転ボールミル、振動ボールミル、またはジェットミル等でもよい。また、ボールミルのボールとしては、アルミナ球石、天然ケイ石、鉄球、ジルコニアボール等が用いられる。また、例えば、粒径 1 μm 以下とするための、回転速度は、500 ~ 2000 rpm であり、処理時間は 1 時間 ~ 72 時間である。

【0084】

以上の説明のように、本実施形態の、活物質粒子の粒径を小さくする工程をさらに具備する製造方法によれば、活物質粒子の粒径が 1 μm 以下となるため、より高性能なリチウム硫黄電池等を製造できる。さらに、上記工程は、前駆体粒子を活物質粒子とする工程の後に行われる、機械的な粉碎処理であると、活物質粒子の外面に炭素粒子の一部が露出するため、より好ましい。

【0085】

< 第 3 実施形態 >

次に、アノード材料としてグラファイトを有するリチウム硫黄電池 10B 等について説明する。本実施形態のリチウム硫黄電池 10B 等は、リチウム硫黄電池 10 等と類似しているのもので同じ構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

【0086】

図 15 に示すように、電池 10B は、アノード 12 にアノード活物質として、単体炭素であるグラファイトを有する。カソード 11 は、粉碎処理された（硫化リチウム / 炭素）複合体である活物質粒子 44A を有し、電解液 14 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である。

【0087】

グラファイトはリチウムイオンを吸蔵放出する。以下の（式 4）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。

【0088】

10

20

30

40

50



図16に示すように、電池10Bは、金属リチウムをアノード活物質とした電池10、10Aと略同じ特性が得られた。

【0089】

例えば、電池10Bのアノード12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、ソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性単体炭素、もしくは、非結晶性単体炭素等の炭素材料、または、シリコンおよび錫等の炭素族元素（第14族に属する元素）から選ばれた少なくとも一種を含む材料からなるアノード活物質を、結着剤等と混合して用いることが好ましい。

10

【0090】

なお、電池10においても、電池10Bと同様に、炭素族元素化合物をアノード活物質として用いることができることは言うまでも無い。アノード活物質が金属リチウムではない電池10Bは、電池10、10Aよりも安全性が高い。

【0091】

なお、本発明の製造方法により製造された物（カソード材料／電池）は、当該物をその構造により直接特定することが、およそ实际的でないという事情が存在する。すでに説明したように、本発明の活物質粒子では、炭素粒子40Aの外面に硫化リチウム43が形成されている。ここで「形成」とは炭素粒子40の外面に析出した硫酸リチウムが還元反応により硫化リチウムに変化していることを意味し、例えば、単に物理的に「固着」している、日本国特開2013-229227号公報記載の構成とは異なることを示している。炭素粒子に「析出形成」された硫化リチウム層を特定するには、例えば、炭素粒子と硫化リチウム層との界面の原子配列を特定することが必要であり实际的でない。

20

【0092】

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。

【0093】

本出願は、2014年10月27日に日本国に出願された特願2014-218504号を優先権の基礎として出願するものであり、上記開示内容は、本願明細書、請求の範囲、図面に引用されたものとする。

30

【符号の説明】

【0094】

10、10A、10B・・・リチウム硫黄二次電池

11・・・カソード

11A・・・カソード活物質層

11B・・・集電体

12・・・アノード

12A・・・アノード活物質層

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asket

40、40A・・・炭素粒子

41・・・（硫酸リチウム／炭素）複合体（前駆体粒子）

42・・・硫酸リチウム層

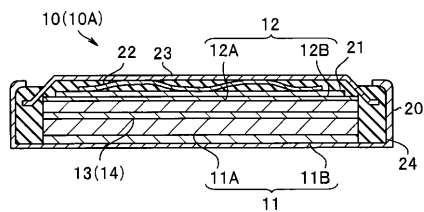
43・・・硫化リチウム層

40

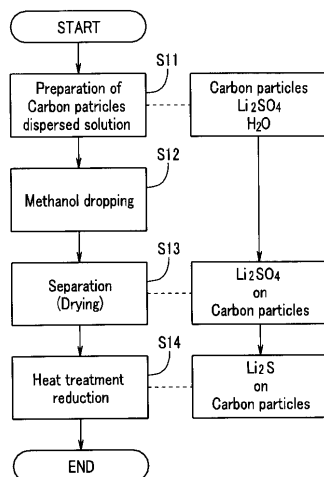
50

4 4、4 4 A . . . (硫化リチウム / 炭素) 複合体 (活物質粒子)

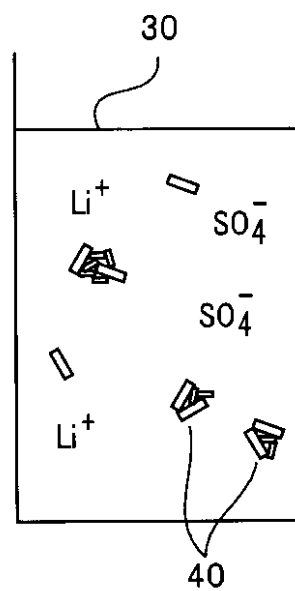
【 図 1 】



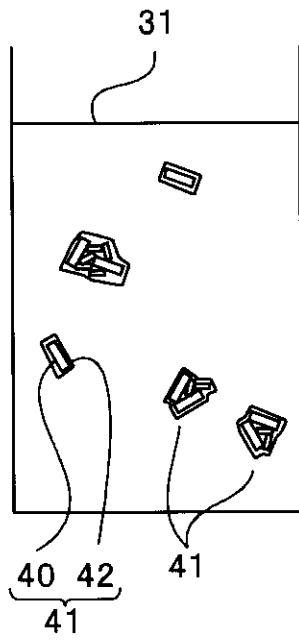
【 図 2 】



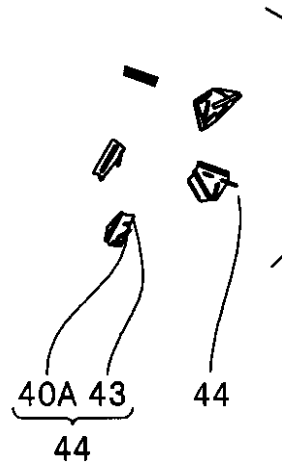
【 図 3 A 】



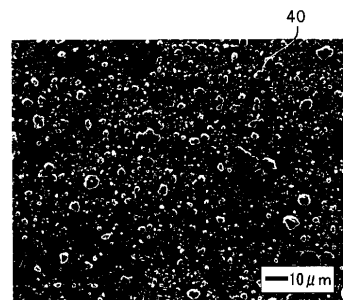
【図 3 B】



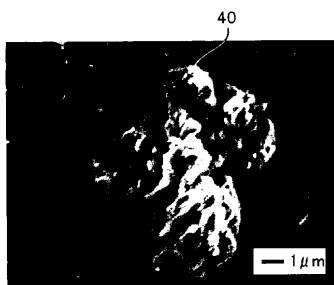
【図 3 C】



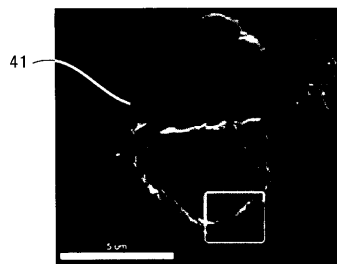
【図 4 A】



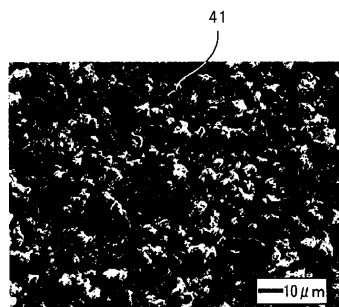
【図 4 B】



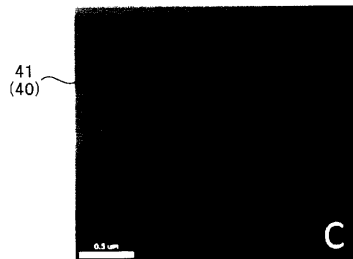
【図 6 A】



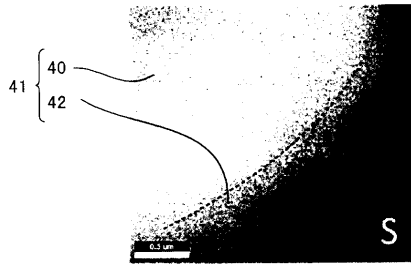
【図 5】



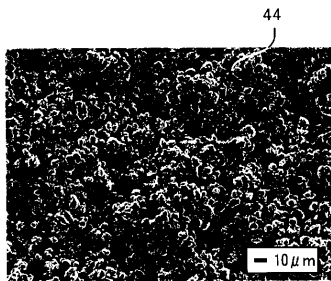
【図 6 B】



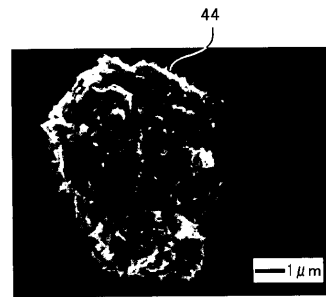
【図 6 C】



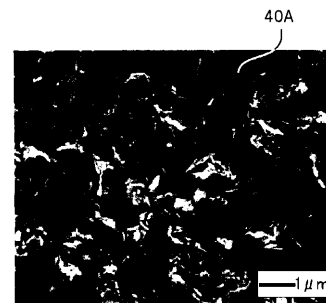
【図 7 A】



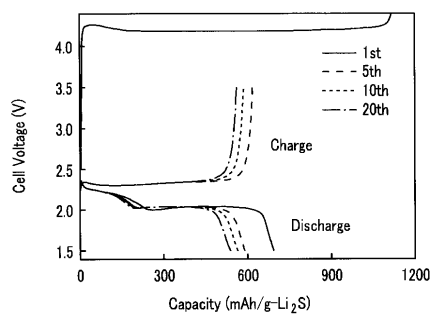
【図 7 B】



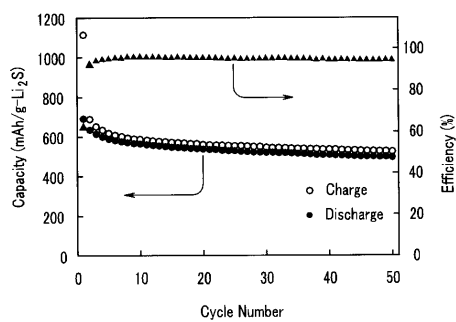
【図 8】



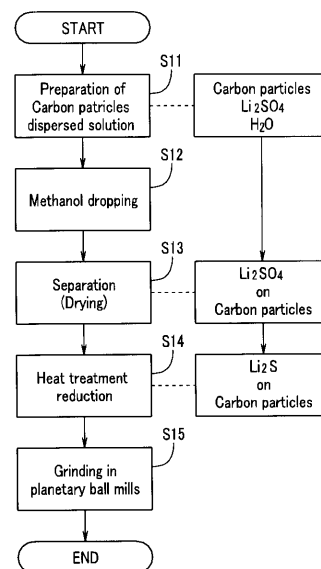
【図 9】



【図 10】



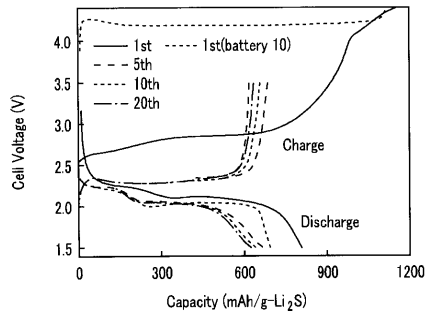
【図 11】



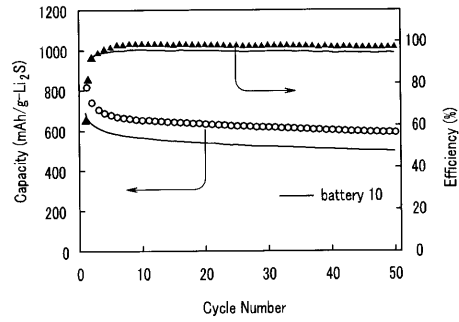
【図 1 2】



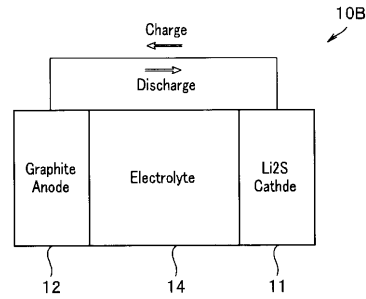
【図 1 3】



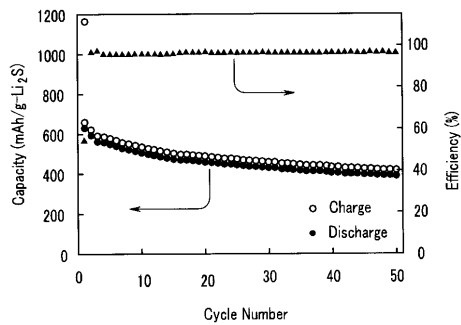
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



フロントページの続き

(72)発明者 獨古 薫

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

(72)発明者 李 テツ

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

(72)発明者 張 世国

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 2 2 7 1 8 0 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 1 1 2 5 2 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 2 0 3 7 (W O , A 1)

Feixiang Wu et al., Solution-Based Processing of Graphene-Li₂S Composite Cathodes for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Bat, Particle & Particle Systems Characterization, 2 0 1 4 年 6 月, Vol.31/Issue 6, pp.639-644

Zichao Yang et al., In situ synthesis of lithium sulfide-carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium, Journal of Materials Chemistry A, 2 0 1 3 年 1 月 2 8 日, Vol.1/No.4, pp.1433-1440

Jusef Hassoun et al., Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery, Journal of Power Sources, 2 0 1 1 年, Vol.196/Issue 1, pp.343-348

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

S c o p u s