

(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2018-200827

(P2018-200827A)

(43) 公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397	5HO 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5HO 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5HO 5 0
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 C	
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-105314 (P2017-105314)  
(22) 出願日 平成29年5月29日 (2017.5.29)

(出願人による申告) 平成28年、国立研究開発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

(71) 出願人 504182255  
国立大学法人横浜国立大学  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号  
(74) 代理人 100076233  
弁理士 伊藤 進  
(74) 代理人 100101661  
弁理士 長谷川 靖  
(74) 代理人 100135932  
弁理士 篠浦 治  
(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

最終頁に続く

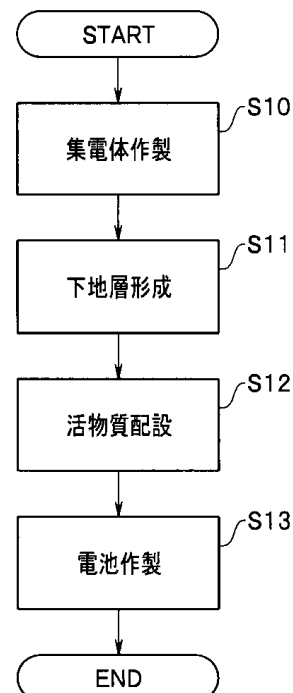
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池のカソードの製造方法、リチウム硫黄電池のカソード、およびリチウム硫黄電池

## (57) 【要約】

【課題】高性能なリチウム硫黄電池10のカソード11の製造方法を提供する。

【解決手段】リチウム硫黄電池10のカソード11の製造方法は、集電体11Aの表面の金属を、硫化反応により金属硫化物からなる下地層11Bに化学変化する下地層形成工程と、前記下地層11Bの表面に、硫黄系の活物質層11Cをコーティングする活物質配設工程と、を具備する。

【選択図】図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体の表面の金属を、硫化反応により金属硫化物からなる下地層に化学変化する下地層形成工程と、

前記下地層の表面に、硫黄系活物質層をコーティングする活物質配設工程と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソードの製造方法。

## 【請求項 2】

前記下地層形成工程が、硫黄を含む水溶液を用いて、100 超 1 気圧超で行われる水熱処理工程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の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記集電体が、多孔体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法。

## 【請求項 4】

前記活物質配設工程が、硫黄系カソード活物質と溶剤とを含むスラリーを前記下地層に配設するスラリー配設工程と、前記溶剤を蒸発する乾燥工程と、を含む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の製造方法。

## 【請求項 5】

前記硫黄系活物質層が、樹脂成分を含んでいないことを特徴とする請求項 4 に記載のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法。

20

## 【請求項 6】

前記金属硫化物が、動作電圧範囲で電気化学的に安定であることを特徴とする請求項 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の製造方法。

## 【請求項 7】

前記動作電圧範囲が、1.7V 以上 3.5V 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の製造方法。

## 【請求項 8】

前記集電体の表面の金属が、Ni であり、

前記金属硫化物が、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法により製造されたことを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード。

## 【請求項 10】

多孔体である集電体と、前記集電体の表面を覆う、前記集電体と同じ金属の金属硫化物からなる下地層と、前記下地層を覆う硫黄系活物質層と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソード。

## 【請求項 11】

前記硫黄系活物質層が、樹脂成分を含んでいないことを特徴とする請求項 10 に記載のリチウム硫黄電池のカソード。

40

## 【請求項 12】

前記金属硫化物が、動作電圧範囲で電気化学的に安定であることを特徴とする請求項 10 または請求項 11 に記載のリチウム硫黄電池のカソード。

## 【請求項 13】

前記動作電圧範囲が、1.7V 以上 3.5V 以下であることを特徴とする請求項 12 に記載のリチウム硫黄電池のカソード。

## 【請求項 14】

前記集電体の表面の金属が、Ni であり、

前記金属硫化物が、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$  であることを特徴とする請求項 10 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池のカソード。

50

## 【請求項 15】

請求項 9 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池のカソードと、電解液と、リチウムを吸蔵脱離するアノード活物質を含むアノードと、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池。

## 【請求項 16】

前記電解液が、多硫化リチウム  $\text{Li}_2\text{S}_8$  の溶解度 (25 ) が、硫黄として 1000 mM 以下の溶媒和イオン液体であることを特徴とする請求項 15 に記載のリチウム硫黄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明の実施形態は、リチウム硫黄電池のカソードの製造方法、リチウム硫黄電池のカソード、およびリチウム硫黄電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電話端末の普及および電気自動車の研究開発に伴い、高容量の二次電池が要望されている。充放電できる二次電池としては、既にリチウムイオン二次電池が広く普及している。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池よりさらに高容量の二次電池として、カソード活物質として硫黄を有するリチウム硫黄二次電池が着目されている。硫黄は理論容量が  $1670 \text{ mAh/g}$  程度であり、リチウムイオン電池の代表的なカソード活物質である  $\text{LiCoO}_2$  (約  $140 \text{ mAh/g}$ ) より理論容量が 10 倍程度高いと共に、低コストで資源が豊富であるという利点がある。

20

## 【0004】

リチウム硫黄電池においては、放電時にはカソードにおいて例えば、単体硫黄 ( $\text{S}_8$ ) が多硫化物アニオン、 $\text{S}_8^{2-}$  (1)、 $\text{S}_6^{2-}$  (2)、 $\text{S}_4^{2-}$  (3)、 $\text{S}_2^{2-}$  (4) へと順次、還元され、最終的に  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成する。一方、アノードでは、アノード中のリチウムがリチウムイオンとして放出され、電解液を經由してカソードへと到達し、 $\text{Li}_2\text{S}$  生成のためのリチウム源となる。

30

## 【0005】

ここで、硫黄の還元反応の中間生成物である多硫化物アニオンとリチウムとからなる多硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) は、有機溶媒に溶解しやすく電池の電解液にも溶出する。多硫化リチウムの溶出によりカソード活物質が減少するため、電池の充放電容量が低下してしまう。

## 【0006】

さらに、充電中に、電解液に溶出した多硫化アニオンは、アノード表面に到達すると還元され、カソード表面に到達すると酸化され、電解液中で物質移動による短絡が起こる。すると、充電電流を加え続けても充電されないという、いわゆるシャトル効果によって充放電クーロン効率が著しく低下してしまう。

40

## 【0007】

すなわち、リチウム硫黄二次電池において、多硫化リチウムの電解液への溶出防止は大きな課題であった。

## 【0008】

特開 2012-109223 号公報には、グライムとリチウム塩との錯体からなるイオン液体を電解液として用いたリチウム硫黄二次電池が開示されている。グライムとリチウム塩との錯体からなる溶媒和イオン液体は、多硫化リチウムの溶解度が低いため、充放電容量の低下等が防止されている。

## 【0009】

一方、特開 2015-201270 号公報には、カソードと電解液との界面をリチウム

50

イオンは通過するが多硫化物イオンは通過しない高分子膜で覆うことにより、充放電容量の低下が防止されたりチウム硫黄二次電池が開示されている。

【 0 0 1 0 】

そして、さらに高性能なチウム硫黄二次電池が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 1 0 9 2 2 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 5 - 2 0 1 2 7 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

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の製造方法、高性能なリチウム硫黄電池のカソード、および高性能なリチウム硫黄電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

実施形態のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法は、集電体の表面の金属を、硫化反応により金属硫化物からなる下地層に化学変化する下地層形成工程と、前記下地層の表面に、硫黄系活物質層をコーティングする活物質配設工程と、を具備する。

【 0 0 1 4 】

別の実施形態のリチウム硫黄電池のカソードは、集電体の表面の金属を、硫化反応により金属硫化物からなる下地層に化学変化する下地層形成工程と、前記下地層の表面に、硫黄系活物質層をコーティングする活物質配設工程と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソードの製造方法により製造される。

【 0 0 1 5 】

実施形態のリチウム硫黄電池のカソードは、多孔体である集電体と、前記集電体の表面を覆う、前記集電体と同じ金属の金属硫化物からなる下地層と、前記下地層を覆う硫黄系活物質層と、を具備する。

【 0 0 1 6 】

別の実施形態のリチウム硫黄電池は、集電体の表面の金属を、硫化反応により金属硫化物からなる下地層に化学変化する下地層形成工程と、前記下地層の表面に、硫黄系活物質層をコーティングする活物質配設工程と、を具備することを特徴とするリチウム硫黄電池のカソードの製造方法により製造されるカソードと、電解液と、リチウムを吸蔵脱離するアノード活物質を含むアノードと、を具備する。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

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の製造方法、高性能なリチウム硫黄電池のカソード、および高性能なリチウム硫黄電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】実施形態のリチウム硫黄電池の構成を示す断面図である。

【図 2】実施形態のリチウム硫黄電池の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】集電体（N F）の顕微鏡写真である。

【図 3 B】集電体（N F）の顕微鏡写真である。

【図 4 A】下地層で覆われている集電体（N S F）の顕微鏡写真である。

【図 4 B】下地層で覆われている集電体（N S F）の顕微鏡写真である。

【図 5 A】活物質層で覆われている集電体（N S F - S）の顕微鏡写真である。

【図 5 B】活物質層で覆われている集電体（N S F - S）の顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図 6】X 線回折パターンである。

【図 7】実施形態のリチウム硫黄電池のカソード材料の製造工程の模式図である。

【図 8】リチウム硫黄電池の充放電特性である。

【図 9】リチウム硫黄電池のレート特性である。

【図 10】リチウム硫黄電池のサイクル特性である。

【図 11】リチウム硫黄電池のナイキスプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

< 実施形態 >

図 1 に示すように本実施形態のリチウム硫黄二次電池（以下「電池」という）10 は、カソード（正極）11 と、アノード（負極）12 と、セパレータ 13 と、電解液 14 と、を具備する。

【0020】

コイン型の電池 10 では、カソード 11 とアノード 12 とが電解液 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 15 に封入されている。すなわち、アノード 12 の上にスプリング 16 が配設され、蓋 17 でコインセルケース 15 は封止されている。コインセルケース 15 の側壁にはガスケット 18 が介装されている。

【0021】

アノード 12 は、リチウムを吸蔵脱離するアノード活物質である金属リチウムからなる。電解液 14 の溶媒は、従来のリチウムイオン電池にも用いられている、50 重量% - DOL（1、3 - ジオキソラン）/ 50 重量% - DME（ジメトキシエタン）である。電解液 14 は、溶媒に、リチウム塩として、0.2 M - LiNO<sub>3</sub> と、1.0 M - ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（LiTFSa）とが溶解されている。

【0022】

カソード 11 は、多孔体からなる集電体 11A と、集電体 11A の表面を覆っている下地層 11B と、下地層 11B の表面を覆っている硫黄系カソード活物質である単体硫黄を含む硫黄系の活物質層 11C と、を具備する。

【0023】

集電体 11A は、三次元網目構造を有する多孔体であり、その表面はニッケルからなる。下地層 11B は、集電体 11A の表面のニッケルの硫化処理により形成されたニッケル硫化物（Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>）である。なお、下地層 11B の Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> は、電池 10 の動作電圧範囲（1.7 V 以上 3.5 V 以下）において電気化学的に安定で、酸化および還元されることがなく、さらに、多硫化アニオンを吸着し保持する。

【0024】

カソード 11 が、多孔質で表面積が広い集電体 11A と、集電体 11A の表面の金属の硫化反応により形成された下地層 11B と、下地層 11B を覆う活物質層 11C と、を有する電池 10 は、後述するように、初期容量、レート特性およびサイクル特性に優れ高性能であり、さらに、容量（エネルギー密度）が大きい。

【0025】

< 電池の製造方法 >

図 2 に沿って電池 10 の製造方法を説明する。

【0026】

< ステップ S10 > 集電体作製工程

集電体 11A は、少なくとも表面が導電性金属の多孔体からなることが好ましい。多孔体としては、発泡金属、金属不織布、金属繊維集合体、または金属粒子集合体を用いることができる。

【0027】

発泡金属は、例えば、発泡樹脂の表面に金属層をコーティングした後、発泡樹脂を分解することで作製される。発泡樹脂としては、気孔率が高く、セル径の均一性が高く、熱分解性に優れている発泡ウレタンが好ましい。金属層がニッケルの場合には、発泡樹脂の表

10

20

30

40

50

面にカーボン粉末等を塗布して導電化処理した後、電気めっき法によりニッケルがコーティングされる。水溶液を用いた電気めっき法により成膜困難な金属層、例えばチタン層は、熔融塩浴を用いた電気めっき法により行われる。

#### 【0028】

金属不織布も発泡金属と同様に不織布から作製される。金属繊維集合体は、少なくとも表面が金属の繊維を、ロールプレス等を用いた圧縮成形により圧密化したり、さらに焼結したりすることで作製される。金属繊維に替えて炭素繊維またはカーボンナノチューブを用いてもよい。金属粒子集合体も金属繊維集合体と同じように少なくとも表面が金属の粒子から作製される。すなわち、集電体11Aは内部が樹脂等でもよいし、全体が金属により構成されていてもよい。

10

#### 【0029】

なお、集電体11Aは、二次元表面を有する金属箔（金属層）でもよいが、電池の容量（エネルギー密度）を増加するためには、多くのカソード活物質を担持できる、表面積が広い多孔体が好ましい。例えば、金属箔からなる集電体は、 $0.3 \text{ mg/cm}^2$ 程度の硫黄しか担持できない。これに対して、後述するように、実施形態の多孔体の集電体11Aは、 $2.0 \text{ mg/cm}^2$ 以上の硫黄が担持できる。このため、電池10は、硫黄担持量で規定した容量が同じであっても、電池の容量（エネルギー密度）が大きい。

#### 【0030】

集電体11Aの比表面積は、 $1500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上が好ましく、 $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上が特に好ましい。広い表面積を得るために、集電体11Aは、気孔率が50%以上で、連続気孔を有し、さらに、閉気孔をほとんど含まないことが好ましい。

20

#### 【0031】

二次元表面を有する平板状の集電体の表面積は平面視寸法に比例する。これに対して三次元網目構造を有する集電体11Aの表面積は、平面視寸法（外面面積）および厚さに比例する。集電体11Aの表面積は、同じ平面視寸法の二次元表面を有する集電体の表面積の2倍以上が好ましく、5倍以上が特に好ましい。なお、技術的な観点から集電体11Aの表面積は、同じ平面視寸法の二次元表面を有する集電体の表面積の100倍以下である。なお、カソードの表面積は集電体の表面積と略同じである。

#### 【0032】

なお、比表面積は、例えば、静電容量法によって測定される。静電容量法は、試料の静電容量が表面積に比例することを利用する測定方法である。表面積が既知の金属板等を複数枚用意し、それぞれの静電容量を測定する。そして、「静電容量」対「面積」の検量線を作成することで、試料の表面積が検量法により算出される。一方、気孔率は、試料の比重と体積とから算出される。

30

#### 【0033】

なお、本実施形態の集電体11Aは、後述するように、表面または全体が、硫化反応により硫化物となる金属または合金、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、コバルト、鉄、銀、または、それらの合金から構成されている。表面が硫化物となる金属層で覆われていれば、その下（内部）に別の導電体、例えば、カーボンブラック、アルミニウム、銅、金または白金が存在していてもよい。

40

#### 【0034】

本実施形態では、ニッケルからなる発泡金属であるセルメット（登録商標）を集電体11Aとした。セルメットは、気孔率98%、比表面積 $8500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、孔径0.45 mm、厚さ1.4 mmである。強度を改善するとともに、所定の大きさのコインセルケース15に収納するために、セルメットは、切断され、厚さ0.3 mm程度に圧縮されて、集電体11Aとして用いられた。圧縮処理されている集電体11Aは、気孔率85%であった。

#### 【0035】

図3Aおよび図3Bに、三次元網目構造を有する多孔体である集電体11Aの表面写真を示す。なお、以下、Niからなる泡のような集電体11Aを、ニッケルフォーム（NF

50

）と表記することがある。

【0036】

<ステップS11> 下地層形成工程

下地層形成工程では、集電体11Aの表面の金属が、硫化反応により金属硫化物からなる下地層11Bに変化する。すなわち、本実施形態の製造方法では、下地層11Bは、集電体11Aの上に金属硫化物が物理的に配設（コーティング）されるのではなく、集電体11Aの金属が化学反応により金属硫化物に変化することで形成される。また、下地層11Bは、カソード11が電池10に組み込まれる前に形成される。

【0037】

本実施形態の製造方法では、下地層形成工程は、硫黄を含む水溶液を用いて、100超1気圧超で行われる水熱処理工程である。例えば、集電体11A（3.4cm角のNF）を、6.1mgの硫黄を溶解した5体積%ヒドラジン水溶液に浸漬し、オートクレーブ装置を用いて、160で18時間の硫化処理を行った。集電体（NF）11Aは表面が灰色であったが、下地層形成工程により茶色となった。

10

【0038】

図4Aおよび図4Bに、下地層11Bが形成された集電体（NF）11Aの表面写真を示す。なお、以下、集電体11Aの表面がNi硫化物からなる下地層11Bで覆われた構成を、「NSF」と表記することがある。

【0039】

集電体が金属箔の場合には、例えば、電子ビーム蒸着法を用いて下地層11Bをコーティングできる。しかし、集電体が多孔体の場合には蒸着法等では集電体の孔の内面、特に上面からは見えない内面にまで均一に下地層をコーティングすることはできない。このため、本実施形態では、金属硫化物をコーティングするのではなく、集電体11Aの表面の金属の硫化反応により、下地層11Bを形成している。

20

【0040】

硫化反応として、本実施形態では、液相の水熱処理工程を用いたが、例えば、硫黄を含む気体、例えば、硫化水素を用いた気相反応でもよい。なお、気相反応でも、反応を促進するために、加熱したり、水（水蒸気）を供給したりしながら行うことが好ましい。

【0041】

また、本実施形態では、集電体は表面がニッケルであったため、硫化反応により、ニッケル硫化物として、 $Ni_3S_2$ （二硫化三ニッケル）が形成された。ニッケルの硫化反応では、 $NiS$ 、 $NiS_2$ 、 $Ni_7S_6$ 等が形成されることもあるが、硫化条件を検討することにより、特に、 $Ni_3S_2$ からなる下地層11Bを形成することが好ましい。

30

【0042】

なお、硫化反応の中でも、120以上300以下のオートクレーブによる水熱処理は、安定して $Ni_3S_2$ からなる下地層11Bを形成できる。

【0043】

下地層形成工程の前後における重量の差、すなわち、集電体（NF）11Aの重量と、NSFの重量との差から、算出した下地層11Bの単位面積当たりの重量は、1.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

40

【0044】

ここで、硫化反応により形成された下地層11Bの、コーティングにより配設された下地層との相違に係る構造、または、特性を特定する文言を見出すことはできなかった。さらに、下地層が硫化反応による金属硫化物からなることを解析により特定することは不可能又は非現実的であった。例えば、集電体11Aと下地層11Bとの界面構造を、顕微鏡等を用いて観察しても、相違に係る構造を明瞭に特定することはできなかった。

【0045】

<ステップS12> カソード活物質配設工程

硫黄系活物質層11Cは、活物質スラリーと溶剤とを含むスラリーを用いて、下地層11Bの上に配設された。すなわち、79重量%の単体硫黄（S<sub>8</sub>）と29重量%のカーボ

50

ンブラック (Timcal 社製、Super P) とを、混合し、155 にて6時間処理し複合化し、溶剤であるN-メチルピロリドン (NMP) を加えて低粘性の活物質スラリーを作製した。すなわち、活物質スラリーに樹脂成分は含まれていない。

#### 【0046】

まず、NSF (表面が下地層11Bで覆われている集電体11A) の表面に活物質スラリーが配設された (スラリー配設工程)。すなわち、NSFの外表面に活物質スラリーを滴下すると、活物質スラリーは多孔体であるNSFの内部に吸い込まれていった。適量のスラリーを滴下後に、60 にて24時間の乾燥処理を行い、NSFの表面に活物質層11Cを配設した (乾燥工程)。

#### 【0047】

すなわち、低粘性の活物質スラリーは界面張力により、多孔質のNSFの孔の内部に隙間無く浸透する。このため、多孔質のNSFの孔の内面、すなわち、下地層11Bの表面を活物質層11Cで覆うことが容易である。

#### 【0048】

なお、乾燥温度は溶剤である、N-メチルピロリドンの沸点 (202 ) よりも、低く設定されているため、溶剤は急激に蒸発することなく、緻密な活物質層11Cが配設された。もちろん、乾燥工程において、徐々に温度を上昇し、最終的に溶剤の沸点以上にまで加熱されてもよい。しかし、少なくとも溶剤の90重量%以上が蒸発するまでは乾燥温度は沸点以下に保持されることが好ましい。

#### 【0049】

なお、硫黄系活物質層11Cの硫黄量 (担持量) は、活物質層配設工程の前後の重量測定から算出される。表面積が広い多孔体であるNSFの表面に配設された活物質層11Cの硫黄量は、 $2.0 \text{ mg/cm}^2$  以上の  $4.0 \text{ mg/cm}^2$  であった。

#### 【0050】

硫黄系カソード活物質は、電池10の動作電圧範囲で酸化/還元される、単体硫黄、硫化物、および、有機硫黄化合物からなる群から選択される少なくとも一つを含む。硫化物としては、 $\text{MS}_x$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ti}, 0 < x \leq 2$ ) が挙げられる。有機硫黄化合物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物が挙げられる。

#### 【0051】

図5Aおよび図5Bに、下地層11Bが活物質層11Cで覆われた集電体11Aの表面写真を示す。なお、以下、下地層11Bが活物質層11Cで覆われているNiフォームである集電体11Aを、「NSF-S」と表記することがある。

#### 【0052】

図6に、「NF」、「NSF」および「NSF-S」の、X線回折結果を示す。「NF」では、Niピーク (44.4度、51.7度、76.3度) だけが確認された。「NSF」では、Niピークとニッケル硫化物 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) ピークが確認された。「NSF-S」では、さらに硫黄ピークが確認された。

#### 【0053】

なお、別途、行った、「NSF」のX線分光分析 (XPS) では、ニッケル硫化物 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) のNi 2p (256.1 eVおよび873.7 eV) のピークと、ニッケル硫化物 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) のS 2p (162.7 eVおよび163.9 eV) のピークが確認された。

#### 【0054】

また、エネルギー分散型X線分析 (EDX) では、「NSF」の表面には、ニッケルおよび硫黄が均一に存在していた。

#### 【0055】

以上の解析結果から図7に示す構造が確認された。すなわち、ステップS11 (下地層形成工程) において、NF (ニッケルフォーム) である集電体11Aの表面に、ニッケル硫化物層 (下地層) 11Bが形成され、ステップS12 (カソード活物質配設工程) にお

10

20

30

40

50



いて、ニッケル硫化物層 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) 11Bの表面が活物質層 11Cで覆われる。

【0056】

すなわち、カソード 11 ( $\text{NSF}-\text{S}$ ) は、集電体 11Aの三次元表面に、下地層 11Bと活物質層 11Cとが積層された、三次元の階層構造を有する多孔性カソードである。なお、図7の $\text{NSF}$ では、一部の集電体 11A： $\text{Ni}(\text{NF})$ が表面に露出し、 $\text{NSF}-\text{S}$ でも一部の $\text{Ni}(\text{NF})$ および下地層 11Bが表面に露出しているが、実際には、例えば集電体 11Aの全表面は下地層 11B等により覆われている。

【0057】

<ステップ S13> 電池作製工程

すでに説明したように、電解液 14は、 $0.2\text{M}-\text{LiNO}_3$ を含む $\text{DOL}/\text{DME}$ に、 $1.0\text{M}-\text{LiTFSa}$ を溶解し作製した。電解液 14としては、リチウム電池の電解液として知られている、リチウム塩を含む溶媒を用いることができる。

【0058】

アノード 12には、リチウムを吸蔵脱離するリチウム金属箔を用いた。アノードは、リチウムに限られるものではなく、リチウムイオンを吸蔵放出可能なアノード活物質、例えば、炭素を有していてもよい。セパレータ 13には、Celgard社製のCelgard (登録商標) 2400 (厚さ $25\mu\text{m}$ のポリプロピレン微孔質膜)を用いた。セパレータとしては、例えば、ガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シートまたは不織布を用いてもよい。

【0059】

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{NSF}-\text{S}$ からなるカソード 11に電解液 14を適量加え、60 で60分間、電解液 14をカソード 11に浸漬させた。カソード 11とアノード (負極) 12とを、セパレータ 13を介して積層し、さらに電解液 14を注入した後、2032型のコインセルケース 15 ( $\text{SUS304}$ 製、厚さ $3.2\text{mm}$ )に封入し、アノード (対極) 12の上にスプリング 16を配置した。スプリング 16の上から蓋 17でコインセルケース 15を封止し、図1に示す構造のリチウム硫黄電池 10を作製した。

【0060】

電池 10は、コイン型に限られるものではなく、公知の各種の構造、例えば、巻回型、またはラミネート型等でもよい。また電池 10は複数の単位セル (カソード / 電解液 / アノード) を有していてもよいし、複数の単位セルからなるユニットを複数個有していてもよい。

【0061】

なお、比較のため、電池 10と同じような方法で、下地層 11Bを形成しない集電体 ( $\text{NF}$ ) 11Aの表面に活物質層 11Cをコーティングしたカソードを有する電池 110および下地層 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) 11Bだけを形成した集電体をカソードとする電池 210を作製した。

【0062】

<電池の特性評価>

充放電試験は、温度は $30^\circ\text{C}$ 、電流密度は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、電圧範囲は、 $1.7\text{V} \sim 3.5\text{V}$  ( $\text{vs. Li/Li}^+$ ) にて行った。

【0063】

図8に、2回目の充放電結果を示す。下地層 ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) 11Bだけを形成した集電体 ( $\text{NF}$ ) 11Aをカソードとする電池 210は充放電できなかった。すなわち、電池 10の動作電圧範囲 ( $1.7\text{V}$ 以上 $3.5\text{V}$ 以下)においては、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ は電気化学的に安定で、酸化および還元されることがなかった。

【0064】

$\text{Ni}_3\text{S}_2$ は、 $1.7\text{V}$ 未満の電圧では還元されるため、正極活物質として使用されることがある。しかし、電池 10は動作電圧範囲が、 $1.7\text{V}$ 以上であるため、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ は、充放電が行われても、正極活物質としては機能せず、活物質層 11Cの下地層 11B

10

20

30

40

50

としての機能を維持する。すなわち、下地層 1 1 B は電気化学的に安定であり、充放電反応に直接には寄与しない。

【 0 0 6 5 】

一方、下地層 1 1 B を形成しない集電体 ( N F ) 1 1 A に下地層 1 1 B を形成しないで、活物質層 1 1 C をコーティングしたカソード 1 1 を有する電池 1 1 0 の容量は、5 5 4 m A h / g - S であった。これに対して、電池 1 0 の容量は、6 6 4 m A h / g - S であった。

【 0 0 6 6 】

なお、上記容量は、硫黄担持量で規定した容量である。電池 1 0 の容量 ( エネルギー密度 ) は、担持している硫黄量に比例し、担持している硫黄量は、カソード 1 1 の表面積に略比例する。すでに説明したように、多孔体で三次元表面を有するカソード 1 1 は比表面積が広い。このため、カソード 1 1 は担持できる硫黄量が、4 m g / c m <sup>2</sup> であり、同じ平面視寸法の平板カソード ( 担持量 0 . 3 m g / c m <sup>2</sup> ) の 1 0 倍以上である。このため、電池 1 0 の容量 ( エネルギー密度 ) は、平板カソードを有する電池の 1 0 倍以上である。

10

。

【 0 0 6 7 】

図 9 は、充放電レート特性およびサイクル特性を示す。電池 1 0 は、1 m A / c m <sup>2</sup> ~ 5 m A / c m <sup>2</sup> の全ての電流密度で、電池 1 1 0 よりも高容量である。すなわち、電池 1 0 は、電池 1 1 0 よりも高速充電が可能で、大出力である。さらに、1 5 0 サイクル試験後の容量も、電池 1 0 は 4 4 1 m A h / g - S であり、電池 1 1 0 の 3 0 9 m A h / g - S よりも大きい。

20

【 0 0 6 8 】

図 1 0 は、充放電サイクル特性を示す。電池 1 0 は、初期容量 6 5 5 m A h / g - S であり、8 0 サイクル後でも容量 6 5 4 m A h / g - S と、殆ど容量変化がなく、クーロン効率も 9 5 % 以上を維持した。これに対して、電池 1 1 0 は初期容量 5 1 8 m A h / g - S に対して 8 0 サイクル後は容量 4 8 0 m A h / g - S と容量が減少し、クーロン効率も 9 1 % であった。

【 0 0 6 9 】

図 1 1 は、電池の交流インピーダンス測定により得られたナイキスプロットを示す。ナイキスプロットは、測定周波数を変化しながら測定した電池のインピーダンス  $Z'$ 、 $Z''$  を複素平面にプロットしたものである。ナイキスプロットの半円の直径は、電荷移動抵抗 R C に相当する。

30

【 0 0 7 0 】

抵抗 R C は、( 電池 1 1 0 > 電池 1 0 > 電池 2 1 0 ) である。すなわち、下地層 1 1 B は、集電体 1 1 A と活物質層 1 1 C との間の抵抗を低下する効果を有していた。

【 0 0 7 1 】

これは、下地層 1 1 B を構成している N i <sub>3</sub> S <sub>2</sub> の比抵抗は、1 . 8 × 1 0 <sup>-5</sup> c m と低く、かつ、下地層 1 1 B が、集電体 1 1 A および活物質層 1 1 C との間の界面抵抗が低いためである。すなわち、下地層 1 1 B は集電体 1 1 A の表面の硫化反応により形成されているため、集電体 1 1 A と完全に一体化している。さらに、樹脂成分を含まない活物質層 1 1 C は、下地層 1 1 B の表面に吸着され保持されている。

40

【 0 0 7 2 】

ここで、多硫化リチウム溶液 ( 1 m M - L i <sub>2</sub> S <sub>4</sub> / T H F ) は、黄色である。しかし、下地層 1 1 B が形成された集電体 ( N S F ) を、2 5 、1 2 時間浸漬すると、多硫化リチウム溶液は無色となった。すなわち、多硫化リチウムは N i <sub>3</sub> S <sub>2</sub> からなる下地層 1 1 B に吸着された。これに対して、下地層 1 1 B が形成されていない集電体 ( N F ) を多硫化リチウム溶液に浸漬しても、その色はほとんど変化しなかった。すなわち、N i <sub>3</sub> S <sub>2</sub> からなる下地層 1 1 B は、多硫化リチウムに対して強い吸着能力を有する。

【 0 0 7 3 】

以上の結果から、本実施形態のカソード 1 1 を具備する電池 1 0 が、初期容量およびレ

50

ート特性に優れている一因は、集電体 11A の表面の硫化反応により形成されている下地層 11B と、溶剤の乾燥工程により配設された樹脂成分を含まない活物質層 11C と、を有し、電荷移動抵抗 RC が低いためである。

【0074】

そして、電池 10 が、サイクル特性に優れているのは、カソード 11 の下地層 11B の  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  が多硫化リチウムを吸着するアンカー効果を有するため、溶媒に溶解しにくいためである。

【0075】

すなわち、リチウム硫黄電池 10 のカソード 11 の下地層 11B は、活物質層 11C が集電体 11A から剥離するのを防止する密着性改善効果だけでなく、電気的な抵抗減少効果および多硫化リチウムの吸着効果を有する。言い替えれば、下地層 11B が  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  からなる実施形態のカソードは、多孔体ではなく、平板状であっても、電池の初期容量、レート特性およびサイクル特性は優れている。

10

【0076】

以上の説明のように、本実施形態のリチウム硫黄電池のカソードの製造方法によれば、高性能なリチウム硫黄電池のカソードを提供できる。

【0077】

そして、電池 10 はカソード 11 が表面積の広い多孔体であるため、電池の容量（エネルギー密度）が大きい。

【0078】

20

なお、高エネルギー密度（大容量）の実施形態のリチウム硫黄電池のカソードは、表面積の広い多孔体からなる集電体 11A の表面の金属から硫化反応により下地層を形成する工程と、下地層の全面を覆う活物質層 11C をコーティングする工程と、を具備する製造方法により得られる。例えば、表面がチタンからなる三次元網目構造を有する集電体にも、硫黄を含む水溶液を用いた、100 超 1 気圧超で行われる水熱硫化処理により、硫化チタン（ $\text{TiS}_2$ ）からなる下地層を形成できる。なお、 $\text{TiS}_2$  からなる下地層を有する電池では、動作電圧範囲は  $\text{TiS}_2$  が電気化学的に安定な範囲に設定される。

【0079】

< 変形例 >

実施形態の変形例のリチウム硫黄電池 10A、リチウム硫黄電池のカソード、およびリチウム硫黄電池のカソードの製造方法（電池等）は、実施形態の電池 10 等と類似し同じ効果を有しているので、同じ機能の構成要素には同じ符号を付し説明は省略する。

30

【0080】

変形例の電池 10A は、電解液 14A が、多硫化リチウム  $\text{Li}_2\text{S}_8$  の溶解度（25）が、硫黄として 1000 mM 以下の溶媒和イオン液体である。

【0081】

溶媒和イオン液体は、エーテルとリチウム塩とが錯体を形成しており、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。

【0082】

40

溶媒和イオン液体のエーテルには、テトラヒドロフラン（THF）、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）、または、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）等を用いる。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（ $\text{LiTFS}$  A）等を用いる。

【0083】

溶媒和イオン液体に、さらに溶媒を添加してもよい。添加溶媒には、フッ素系溶媒である、 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、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。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・

50

s 以下となるように設定される。

【 0 0 8 4 】

例えば、電解液 1 4 A は、エーテルとしてテトラグライム ( G 4 ) を、金属塩として、G 4 と等モルの L i T F S A を、添加溶媒としてリチウムの 4 倍モルのハイドロフルオロエーテル ( H F E ) を用いた。すなわち、電解液 1 4 A は、化学式で示すと、 $[Li(G4)][TFSA] \cdot 4HFE$  で示される。

【 0 0 8 5 】

電解液への多硫化リチウムの溶解度測定には、まず、過剰量の多硫化リチウム  $Li_2S_8$  を添加した電解液を、遠心分離し、多硫化リチウム飽和溶液を採取した。なお、 $Li_2S_8$  は、多硫化リチウムの中でも有機溶媒への溶解度が最も大きいことが知られている。そして、この飽和溶液中の多硫化リチウムを硫黄に酸化し、硫黄の可視吸収スペクトルから、硫黄としての溶解度を算出した。

【 0 0 8 6 】

電解液 1 4 A の多硫化リチウム  $Li_2S_8$  の溶解度 ( 2 5 ) は、硫黄として 6 1 . 7 m M であった。なお、 $[Li(G4)]/[TFSA]$  系電解液において、 $Li/G4 = 1.5$  では、前記溶解度は 5 . 7 m M であった。これに対して、 $Li/G4 = 0.8$  の電解液では溶解度は 1 6 5 9 m M であり、 $Li/G4 = 0.25$  では、溶解度は 6 0 4 6 m M であった。すなわち、溶媒和イオン液体においても組成により、多硫化リチウムの溶解度は増減する。電解液 1 4 A は、多硫化リチウムの溶解度 ( 2 5 ) が硫黄として 1 0 0 0 m M 以下の溶媒和イオン液体から選択される。

【 0 0 8 7 】

電池 1 0 A は、電解液 1 4 A が多硫化リチウムの溶解度が小さいため、電池 1 0 よりも更にサイクル特性がよい。

【 0 0 8 8 】

本発明は、上述した各実施例等に限定されるものではなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲内において種々の変更、組み合わせ、および応用が可能である。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 9 】

- 1 0、1 0 A . . . リチウム硫黄電池
- 1 1 . . . カソード
- 1 1 A . . . 集電体
- 1 1 B . . . 下地層
- 1 1 C . . . 硫黄系活物質層
- 1 2 . . . アノード
- 1 3 . . . セパレータ
- 1 4、1 4 A . . . 電解液
- 1 4 A . . . 電解液
- 1 5 . . . コインセルケース
- 1 6 . . . スプリング
- 1 7 . . . 蓋
- 1 8 . . . ガスケット

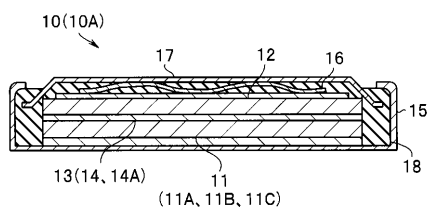
10

20

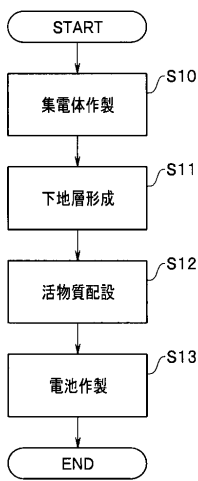
30

40

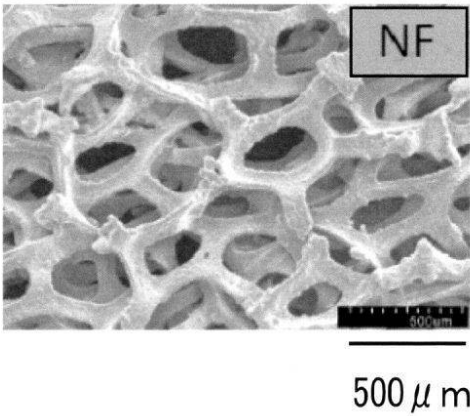
【 図 1 】



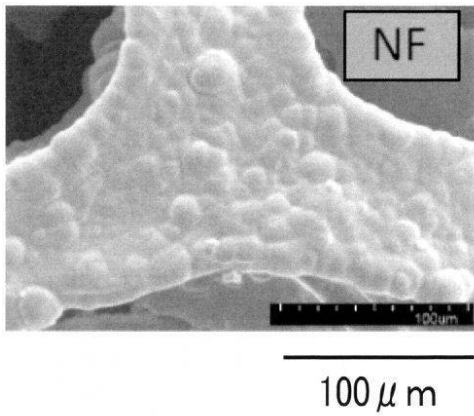
【 図 2 】



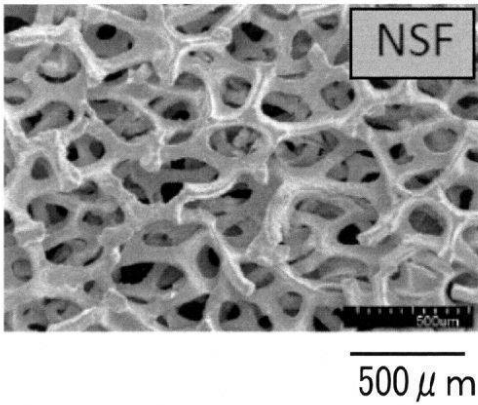
【 図 3 A 】



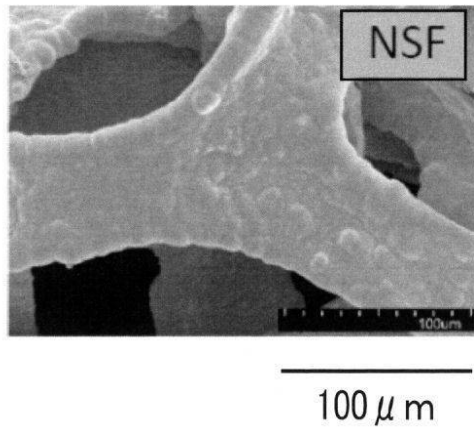
【 図 3 B 】



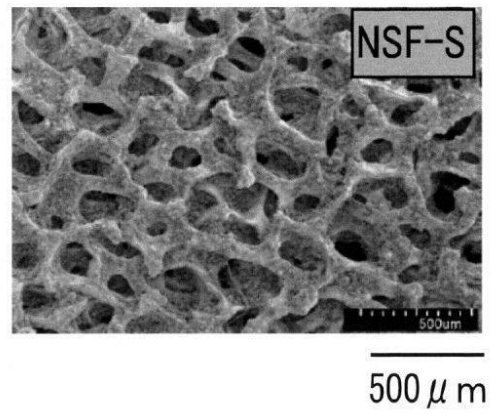
【 図 4 A 】



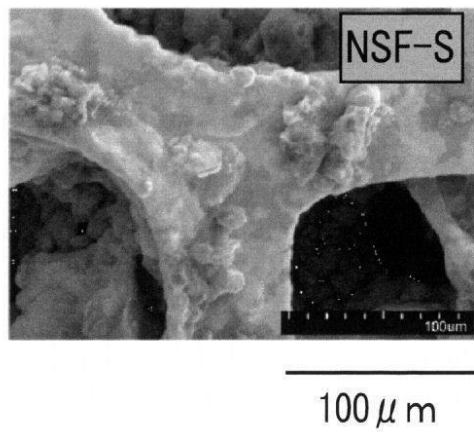
【図 4 B】



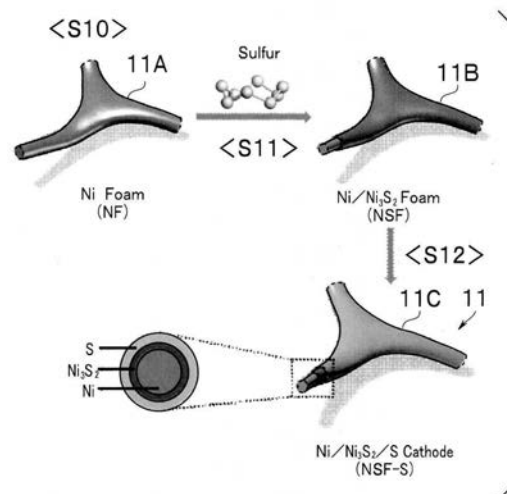
【図 5 A】



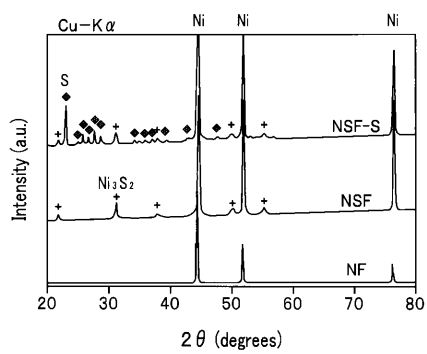
【図 5 B】



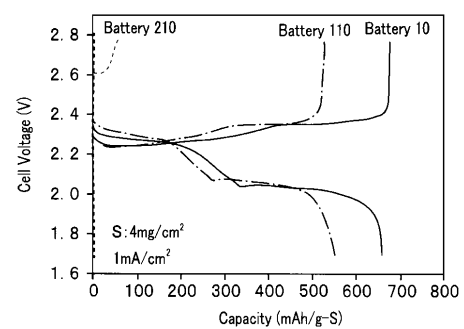
【図 7】



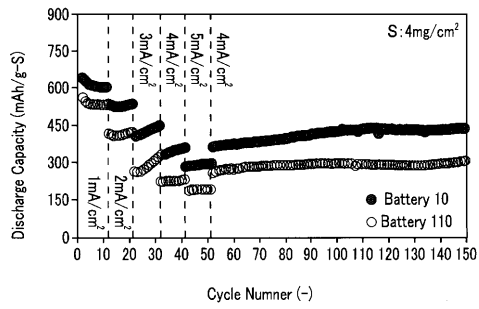
【図 6】



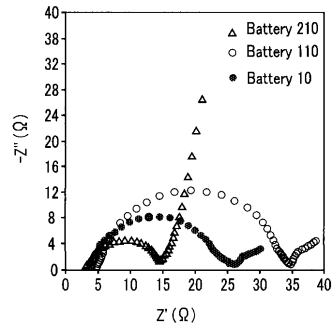
【図 8】



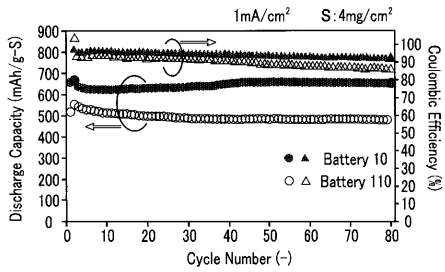
【 図 9 】



【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



## 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 10/052 (2010.01)** H 0 1 M 10/052

(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 上野 和英  
 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

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB01 BB06 BB08 BB14 CC25 DD05 EE01 EE04  
 EE06 EE10 HH07 HH08 HH10  
 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ14 AK05 AL06 AL12 AM09 CJ02 CJ03  
 CJ08 CJ22 DJ07 EJ01 EJ07 HJ02 HJ14 HJ15 HJ18  
 5H050 AA07 AA08 AA12 AA19 BA15 BA17 CA11 CB07 CB12 DA02  
 DA04 DA06 DA09 DA18 EA15 FA02 FA13 GA02 GA03 GA10  
 GA22 HA02 HA14 HA15 HA18