

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7082405号
(P7082405)

(45)発行日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(24)登録日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(51)Int.Cl. F I

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 10/052

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 4/38

H O 1 M 4/13

Z

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-124082(P2018-124082)	(73)特許権者	899000068
(22)出願日	平成30年6月29日(2018.6.29)		学校法人早稲田大学
(65)公開番号	特開2020-4633(P2020-4633A)		東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(43)公開日	令和2年1月9日(2020.1.9)	(74)代理人	110002907
審査請求日	令和3年4月5日(2021.4.5)		特許業務法人イトーシン国際特許事務所
(出願人による申告)平成25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、産業競争力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74)代理人	100076233
			弁理士 伊藤 進
		(74)代理人	100101661
			長谷川 靖
		(74)代理人	100135932
			弁理士 篠浦 治
		(72)発明者	逢坂 哲彌
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素粒子と単体硫黄とを含みリチウムを含まない、正極となる第1の電極と、リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない、負極となる第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に配設されたセパレータとを、密封されていない容器に収容する第1工程と、

多環芳香族炭化水素と、第1の溶媒と、リチウムと、を含む第1の溶液を調製する第2工程と、

前記第1の溶液を、前記容器に加えることによって、前記第1の電極に硫化リチウム-炭素複合体を生成する第3工程と、

前記容器の中の多環芳香族炭化水素と前記第1の溶媒とを除去する第4工程と、

電解液を前記容器に加える第5工程と、

前記容器を密封する第6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製造方法。

【請求項2】

前記多環芳香族炭化水素が、ナフタレン、フェナントレン、および、アントラセンの少なくともいずれか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製造方法。

【請求項3】

前記硫化リチウム-炭素複合体の、硫化リチウム含有量が、67重量%（炭素：硫化リチウム＝1：2）以上、95重量%（炭素：硫化リチウム＝1：20）以下であることを特

徴とする請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 4】

前記第 1 の溶液が、0.1 モル/L 以上溶解限度以下の前記多環芳香族炭化水素と、前記多環芳香族炭化水素 1 モルに対して、0.5 モル以上 2 モル以下のリチウムと、を含み、前記容器に加えられる前記第 1 の溶液のリチウム 1 モルに対して、前記正極が、0.25 モル以上 0.75 モル以下の前記単体硫黄を含む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製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、硫化リチウム-炭素複合体を活性物質として有するリチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

正極活性物質として硫黄を有するリチウム硫黄二次電池の正極活性物質あたりの理論容量は、1672 mAh/g であり、普及している正極活性物質として LiCoO_2 等を有するリチウム二次電池の正極活性物質あたりの理論容量 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】

リチウム二次電池では、金属リチウムよりも安全性の高い炭素またはシリコンを負極（アノード）に用いることが要望されている。負極に炭素を用いる充電開始型リチウム硫黄二次電池では、正極（カソード）が硫化リチウム（ Li_2S ）を含むと高容量となる。硫化リチウムは不導体であるため、活性物質としては導体である炭素との複合体が用いられる。

20

【0004】

日本国特開 2013-229227 号公報には、硫酸リチウムを含む粒子と炭素粒子との混合物を 830℃ 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活性物質を製造する方法が開示されている。

【0005】

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。

30

【0006】

日本国特許第 6270004 号公報には、硫酸リチウムが溶解し炭素粒子が分散している水溶液に、エタノール等の硫酸リチウムが溶解しない溶媒を添加することで、炭素粒子の表面に硫酸ナトリウムを析出させてから、800℃ に加熱することによって、硫酸リチウムを還元し、硫化リチウム-炭素複合体を製造する方法が開示されている。

【0007】

すなわち、硫酸ナトリウムを炭素によって硫化リチウムに還元するには、高温の加熱工程が必要であった。このため、低温で容易に製造できる硫化リチウム-炭素複合体を含む活性物質の製造方法が求められていた。

【0008】

40

さらに、リチウム硫黄電池の構成要素は、水と反応するため、水分が非常に少ない雰囲気、で、複雑な製造工程を行う必要があり、製造は容易ではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】 特開 2013-229227 号公報

【特許文献 2】 特許第 6270004 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

本発明の実施形態は、高性能なリチウム硫黄電池の容易な製造方法、および、製造が容易な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】

【0011】

実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法は、炭素粒子と単体硫黄とを含みリチウムを含まない、正極となる第1の電極と、リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない、負極となる第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に配設されたセパレータとを、密封されていない容器に収容する第1工程と、多環芳香族炭化水素と、第1の溶媒と、リチウムと、を含む第1の溶液を調製する第2工程と、前記第1の溶液を、前記容器に加えることによって、前記第1の電極に硫化リチウム-炭素複合体を生成する第3工程と、前記容器の中の多環芳香族炭化水素と前記第1の溶媒とを除去する第4工程と、電解液を前記容器に加える第5工程と、前記容器を密封する第6工程と、を具備する。

10

【発明の効果】

【0013】

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容易な製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態のリチウム硫黄電池の構成を示す外観図である。

【図2】実施形態のリチウム硫黄電池の図1のI-I線に沿った断面模式図である。

【図3】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法のフローチャートである。

20

【図4A】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法を説明するための模式図である。

【図4B】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法を説明するための模式図である。

【図4C】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法を説明するための模式図である。

【図4D】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法を説明するための模式図である。

【図4E】実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法を説明するための模式図である。

【図5】実施形態のリチウム硫黄電池の活物質のXPSスペクトルを示す図である。

【図6】実施形態のリチウム硫黄電池のサイクル特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<電池の構成>

30

図1および図2に示すように本実施形態のリチウム硫黄電池（以下「電池」ともいう）10は、正極11と、負極12と、セパレータ13と、電解液14と、を具備する二次電池である。正極11は硫化リチウム-炭素複合体（以下、「LSKB」という。）を含む正極活物質11Aと集電体11Bとからなる。負極12は単体炭素を含む負極活物質12Aと集電体12Bとからなる。ここで単体炭素とはリチウム化していない炭素を意味する。

【0016】

電池10では、正極11と負極12とは、電解液14が注入されたセパレータ13を間にはさんだ状態で積層されて容器20に密封されている。略矩形の容器20は、外周の接着領域S20が接着されている2枚のフィルム21、22からなる。集電体11Bから延設された電極11Cおよび集電体12Bから延設された電極12Cは、ラミネート接着領域S20から外部に突出している。

40

【0017】

後述するように、容器20は、少なくとも一部が開口の状態で作製された後に、ラミネート接着することで、密封容器となる。

【0018】

負極12の負極活物質12Aはリチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質として炭素を有する。以下の（式1）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。

【0019】

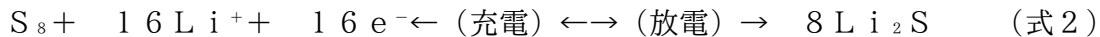
$6C + Li^{++} e^{-} \leftarrow (放電) \leftrightarrow (充電) \rightarrow LiC_6$ （式1）

50

【0020】

一方、正極11の正極活物質11Aは、リチウムイオンを吸蔵放出可能な活物質として、以下の(式2)に示すように硫黄を有する。

【0021】



【0022】

充電開始型、すなわち初期状態が放電状態の電池10では、負極12は負極活物質として単体炭素を含み、正極11は活物質として硫化リチウムを含む。

【0023】

電解液14は、従来のリチウムイオン電池に用いられている各種の溶媒とリチウム塩とを含む。例えば、電解液14の溶媒には、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメトキシエタン(DME)または、それらの混合物が用いられる。

10

【0024】

また、電解液14には、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が、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、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。添加溶媒には、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、 $\text{HF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、および、 $\text{F}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ などの

20

ハイドロフルオロエーテル(HFE)が例示される。

【0025】

正極11と負極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あげることができる。

【0026】

電池10の正極活物質11Aは、炭素粒子の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(以下、「LSKB」という。)を有する。

【0027】

<製造方法>

図3に示すフローチャートに沿って、実施形態のリチウム硫黄電池10の製造方法について説明する。

30

【0028】

<ステップS10>第1工程：部材配設

リチウムを含まない電池の部材が、1辺が開口の容器20に配設される。

【0029】

すなわち、炭素粒子と単体硫黄とを含みリチウムを含まない第1の電極と、リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない第2の電極と、第1の電極と第2の電極の間に配設されたセパレータ13とが、密封されていない容器20に収容される。第1の電極は、電池10の正極となる。第2の電極は、電池10の負極となる。

40

【0030】

電池10では、炭素粒子は、中空シェル構造を有する多孔質カーボンプラック粒子であるケッチェンプラック(商標、以下、「KB」という。)である。

【0031】

KBは、比表面積(BET)が、 $860\text{m}^2/\text{g}$ 、多孔度が、60%、一次粒径が 40nm であり、内部に 30nm の空孔(中空)がある多孔体である。すなわち、空孔は表面の細孔を介して外部と挿通している。また空孔の大きさは、電子顕微鏡写真の解析に基づく算術平均径である。

【0032】

炭素粒子としては、特に限定されないが、特に、 2nm 以上 50nm 以下の空孔がある中空シェル構造を有する多孔質の炭素粒子または炭素粒子の凝集体であることが好ましい。

50

後述するように、内部にある空孔が前記範囲未満では空孔が硫化リチウムにより充填され電池活物質として機能しなくなるおそれがある。空孔が前記範囲超では、表面積が狭く、充放電容量が低くなるおそれがある。

【0033】

炭素粒子としては、好ましくは、KB等の多孔質グラファイト、グラフェン、および、カーボンナノチューブの少なくともいずれか、または、これらの凝集体である。

【0034】

単体硫黄には、市販の硫黄粉末を用いた。

【0035】

KBと硫黄粉末とを所定の重量比で混合した後に、窒素雰囲気において155℃、12時間の加熱処理を行い、S/KB混合体とした。そして、S/KB混合体とカルボキシメチルセルロース(CMC)とスチレンブタジエンゴム(SBR)とからなるバインダ(CMC:SBR=2:1)とを、重量比(60:10:3)の(S:KB:バインダ)とし、水と混合しスラリー化した。

【0036】

上記スラリーを、第1の電極の集電体11Bであるアルミニウム多孔体(セルメット(商標))に塗布し乾燥し第1の電極とした。第1の電極の硫黄担持量は、 1 mg cm^{-2} であった。

【0037】

リチウムを吸蔵脱離するリチウムを含まない負極(第2の電極)としては、特に単体炭素を用いることが好ましい。例えば、負極活物質には、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、もしくはソフトカーボン、ハードカーボンなどの結晶性炭素材または非結晶性炭素材等の炭素材料を、結着剤等と混合して用いることが好ましい。

【0038】

電池10の負極(第2の電極)12は、グラファイト(C)とアセチレンブラック(AB)とポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、重量比90:5:5で、N-メチルピロリドン(NFP)と混合し、ニッケル箔(集電体12B)に塗布し、乾燥し作製した。

【0039】

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、多孔体などに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5~30 μm である。

【0040】

セパレータ13は、厚さ200 μm のガラスフィルタ(東洋濾紙社製:GA-55)である。

【0041】

2枚のラミネートフィルム21、22の3辺が接着された容器20に、正極とセパレータ13と負極との積層体が配設された。

【0042】

ラミネートフィルム21、22は、厚さ150 μm で、酸素および水を透過しないアルミニウム箔と熱圧着用の樹脂とからなり、熱圧着により容易に接合される。

【0043】

第1工程S10は、全ての製造段階において最も繁雑な工程であるが、本実施形態の製造方法では、すべての部材はリチウムを含んでいないために、通常的环境、例えば、比較的高湿度の室内において行うことができる。

【0044】

<ステップS20>第2工程:第1の溶液調製

多環芳香族炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbon:以下、PAHという。)と、

10

20

30

40

50

第1の溶媒と、リチウムと、を含む第1の溶液が調製される。

【0045】

第2工程は、例えば、PAHを第1の溶媒に溶解することによって多環芳香族炭化水素溶液（PAH溶液）を調製する工程（S21）と、PAH溶液に金属リチウムを加えることによって第1の溶液を調製する工程（S22）と、を具備する。

【0046】

＜ステップS21＞PAH溶液調製

PAHが第1の溶媒に溶解され、PAH溶液が調製される。

【0047】

例えば、図4Aに示すように、PAHとしてナフタレンが、第1の溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）に加えられて、ナフタレン1モル/LのPAH溶液50が調製される。

10

【0048】

PAH溶液50のPAHの濃度は、0.1モル/L以上が好ましい。前記範囲未満では、製造される活物質の収率が低い。PAHの濃度上限は溶解限度である。

【0049】

第1の溶媒は、THFに限られるものではなく、PAHを溶解できる各種の有機溶媒、例えば、ジメトキシエタン、トルエン、またはベンゼンでもよい。第1の溶媒は、PAHの溶解度、価格、および安定性の観点から、特に、THFまたはジメトキシエタンが好ましい。

20

【0050】

後述するように、第1の溶媒に溶解されたPAHは、金属リチウムから電子を奪って正イオンに酸化し、かつ、単体硫黄に電子を供給し負イオン化する。

【0051】

このために、縮合芳香環の数が6個以下のPAHが好ましい。また、PAHを構成する環状構造は、六員環で有ることが好ましい。

【0052】

縮合芳香環の数が2個のPAHとしては、アズレン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、サポタリンなどがあげられる。

【0053】

縮合芳香環の数が3個のPAHとしては、アセナフテン、アセナフチレン、アントラセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレンなどがあげられる。

30

【0054】

縮合芳香環の数が4個のPAHとしては、ベンズ[a]アントラセン、ベンゾ[a]フルオレン、ベンゾ[c]フェナントレン、クリセン、フルオランテン、ピレン、テトラセン、トリフェニレンなどがあげられる。

【0055】

縮合芳香環の数が5個のPAHとしては、ベンゾピレン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、ベンゾ[a]フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[i]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ジベンズ[a, h]アントラセン、ジベンズ[a, j]アントラセン、ペンタセン、ペリレン、ピセン、テトラフェニレンなどがあげられる。

40

【0056】

縮合芳香環の数が6個のPAHとしては、アンタントレン、1,12-ベンゾペリレン、コランニユレンなどがあげられる。

【0057】

PAH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。

【0058】

以上の説明のように、特に好ましいPAHは、縮合芳香環の数が6個以下で、PAHを構成する環状構造が六員環で、溶媒に溶解しやすく、かつ、除去工程（S40）で除去しやすいことから、ナフタレン、フェナントレン、および、アントラセンの少なくともいずれ

50

かである。

【0059】

なお、PAHとしては、縮合芳香環に、メチル基またはエチル基などの炭化水素基が導入されたPAH誘導体でもよい。ただしリチウム金属と反応する官能基が導入されたPAH誘導体は用いることはできない。リチウム金属と反応する官能基としては水酸基やカルボキシル基があげられる。

【0060】

＜ステップS22＞リチウム添加

PAH溶液50に金属リチウムが加えられて、PAHとリチウムイオンとを含む第1の溶液52が調製される。すなわち、第1の溶液は、リチウムイオン (Li^+) と、PAH (PAH^-) と、第1の溶媒とを含む。

10

【0061】

例えば、図4Bに示すように、ナフタレン1モル/LのPAH溶液50に、ナフタレンと等モルの金属リチウムが加えられてから、2時間の攪拌処理が行われることによって、第1の溶液52が調製される。

【0062】

PAHは、金属リチウムから電子を奪う酸化剤として機能し、電子を受け取って、負イオンとなる。PAH溶液50に加えられた金属リチウムは、電子を放出し、リチウムイオン (正イオン) となる。

【0063】

PAH溶液50に加えられる金属リチウムの量は、PAH1モルに対して、ほぼ等モルが好ましいが、例えば、0.5モル以上2モル以下であればよい。ただし、加えられた金属リチウムがすべてリチウムイオンに酸化している必要がある。前記範囲未満では、活物質の収率が低く、前記範囲超では加えられた金属リチウムを全てリチウムイオンに酸化することができない。

20

【0064】

なお、第1の溶液調製工程は、最終的に、リチウムイオン (Li^+) と、PAH (PAH^-) と、第1の溶媒とを含む第1の溶液52が調製できれば、上記製造方法に限られるものではない。例えば、第1の溶媒に、PAHと金属リチウムとを同時に加えてもよい。

【0065】

また、第1工程S10が、第2工程S20の後に行われてもよい。

30

【0066】

＜ステップS30＞第3工程：LSKB生成

図4Cに示すように、第1の溶液52を、容器20に加えることによって、図4Dに示すように、第1の電極にLSKBが生成する。具体的には、容器20の開口から、ピペットによって第1の溶液52が注入される。

【0067】

容器20に第1の溶液52が加えられると、第1の電極のKBは負に帯電するため、その表面に正イオンであるリチウムイオンが配位する。そして、第1の溶液52に含まれる負に帯電しているPAHは、正極の硫黄に電子を供給し、硫黄を負イオン化とする還元剤として機能する。

40

【0068】

そして、硫黄負イオンと、炭素粒子 (KB) の表面に配位しているリチウム正イオンとが反応して、硫化リチウムとなることによって、硫化リチウム-炭素複合体 (LSKB) が生成する。

【0069】

KBは、中空シェル構造を有する多孔質であるため、最外面だけでなく、空孔の壁面にもリチウムイオンは配位する。すなわち、図4C等では、KBを模式的に中空の球体として図示しているが、空孔は表面の細孔を介して外部と挿通している。このため、LSKBは、炭素粒子の最外面だけでなく、空孔の壁面にも配設されるため、広い表面積を有する。

50

【0070】

なお、LSKBを生成するためには、第1の溶液52によって加えられるリチウム1モルに対して、第1の電極が、約0.5モル、例えば、0.1モル以上1モル以下の単体硫黄を含むことが好ましい。

【0071】

さらに、製造するLSKBの炭素に対する硫化リチウムの重量比に応じて第1の溶液52の量は選択される。例えば、本実施形態の製造方法では、炭素($A_w=12$):硫化リチウム($M_w=46$)の重量比1:5、言い替えれば、硫化リチウム83重量%のLSKBのLSKBを製造するため、1モルの硫黄と8.6gの炭素粒子を含む第1の電極に、第1の溶液52として、2モルのリチウムが加えられた。

10

【0072】

<ステップS40>第4工程:除去

図4Eに示すように、容器20の中のPAHおよび第1の溶媒が除去される。

【0073】

例えば、容器20が減圧処理(0.01気圧:12時間)されると、中のPAHおよびTHFが除去され、LSKBが配設された正極11が得られる。

【0074】

除去工程は、加熱が不要な常温での減圧処理が好ましいが、例えば、100℃以下の加熱工程または、100℃以下の加熱を伴う減圧工程であってもよい。

【0075】

20

<ステップS50>第5工程:電解液注入

電解液14が容器20に加えられる。

【0076】

電解液14は、エーテルとリチウム金属塩(LiTSI)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、モノグリム:トリグリム=2:1(モル比)のエーテルを用い、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)を用い、溶媒としてはリチウムの4倍モルのヒ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、 $[Li(G1)(G2)][TFSa]-4HFE$ で示される。

【0077】

30

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。

【0078】

<ステップS60>第6工程:密封

容器20が密封される。すなわち、集電体11Bから延設された電極11Cおよび集電体12Bから延設された電極12Cを容器20の外部に配置し、開口だった1辺をラミネート接着することで、容器20は密封容器となり、電池10が作製された。

【0079】

40

なお、リチウムを含む部材を扱う第2工程S20から第6工程S60は、露点-95℃のドライルームで行われた。

【0080】

以上の説明のように、本実施形態の製造方法では、最も複雑な工程であるステップS10を通常の雰囲気、すなわち、比較的高湿度の環境で行うことができる。また、以上の全ての工程は、200℃以下で行われるため、本実施形態のリチウム硫黄電池の製造方法は容易であり、かつ、エネルギー消費が少なく環境負荷が小さく、安価である。

【0081】

そして、本実施形態の製造方法により製造されたリチウム硫黄電池は、製造が容易で安価である。

50

【0082】

なお、実施形態の製造方法により製造されたりチウム硫黄電池と、他の製造方法により製造されたりチウム硫黄電池との相違に係る構造又は特性を特定する文言は見出すことができなかった。また、かかる構造又は特性を、測定に基づき解析し特定することも不可能であった。

【0083】

＜硫化リチウム－炭素複合体の解析＞

図5に、本製造方法で製造された、LSKBのXPSスペクトルを示す。Li₂Sに相当する162.2 eV、160.0 eVのピークと、硫黄に相当する166.7 eVのピークが確認された。

10

【0084】

なお、Li₂S-Cの比表面積(BET)は、13.7 m²/gであった。すなわち、KBの比表面積860 m²/gに比べて、Li₂S-Cの比表面積は小さい。このことから、Li₂Sは、KBの最外表面だけでなく、内部の空隙にも析出していることが確認できた。

【0085】

＜電池特性の評価＞

次に、電池10の評価結果を示す。

【0086】

充放電試験は、30℃、電流密度、0.1 C (1 C = 1166 mA/g - Li₂S) にて行った。

20

【0087】

図6に示すように、電池10の放電容量は、15回の充放電試験(15サイクル)後に、640 Ah/gであり、30回充放電試験(30サイクル)後でも、約600 mAh/gであった。そして、平均クーロン効率は99%であった。

【0088】

別途、正極活物質11Aの硫化リチウム－炭素複合体の、硫化リチウム含有量(重量比)を、(A)炭素：硫化リチウム=1：3(LS3KB)、(B)炭素：硫化リチウム=1：5(LS5KB)、(C)炭素：硫化リチウム=1：8(LS8KB)、および比較例として(D)炭素：硫化リチウム=0：1(LS)、とした電池を作製し、充放電特性を測定した。

30

【0089】

図示しないが、正極活物質11Aとして、LS3KB、LS5KB、またはLS8KBを含む実施形態の電池A、B、Cは、いずれも正極活物質としてLSを含む比較例の電池Dよりも、充放電容量が大きく、高特性を示した。特に、電池A、B、Cは、いずれも過電圧ΔEが0.2 Vと、電池Dの過電圧0.5 Vに比べて大幅に小さくなった。

【0090】

さらに行った試作結果から、硫化リチウム－炭素複合体の硫化リチウム含有量(重量比)が67重量%(炭素：硫化リチウム=1：2)以上、95重量%(炭素：硫化リチウム=1：20)以下の電池は、特に高容量で過電圧も小さかった。

40

【0091】

すなわち、硫化リチウム含有量が67重量%以上であれば、高容量が得られ、95重量%以下であれば、導電率が大きくは増加しない。

【0092】

なお、硫化リチウム－炭素複合体の硫化リチウム含有量は、80重量%(炭素：硫化リチウム=1：4)以上、85重量%(炭素：硫化リチウム=1：6)以下が、特に、容量と導電率とのバランスがよいため、特に好ましい。

【0093】

以上の説明のように、硫化リチウムは導電率が低いが、電池10の正極活物質11AのLSKB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

50

放電特性が良く高性能である。

【0094】

また、実施形態のリチウム硫黄電池10は、正極11と負極12とをセパレータ13を介して離間したセルを容器20に収容しているが、このセルを複数個積層または巻回して容器20に収容した構造でもよい。

【0095】

なお、以上では、炭素粒子としてKBを、第1の溶媒としてTHFを、多環芳香族炭化水素としてナフタレンを、それぞれ用いた実施形態について説明したが、すでに記載のように具体例以外の材料を用いても、実施形態と同様の効果が得られることは言うまでも無い。

【0096】

本発明は、上述した実施形態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】

【0097】

10・・・リチウム硫黄電池

11・・・正極

11A・・・正極活物質

11B・・・集電体

11C・・・電極

12・・・負極

12A・・・負極活物質

12B・・・集電体

12C・・・電極

13・・・セパレータ

14・・・電解液

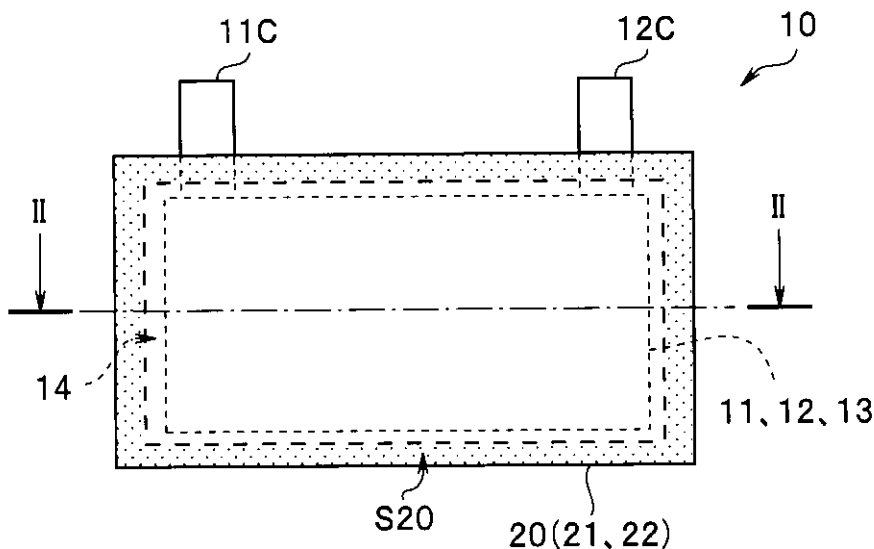
20・・・容器

21、22・・・フィルム

50・・・PAH溶液

52・・・第1の溶液

【図1】



10

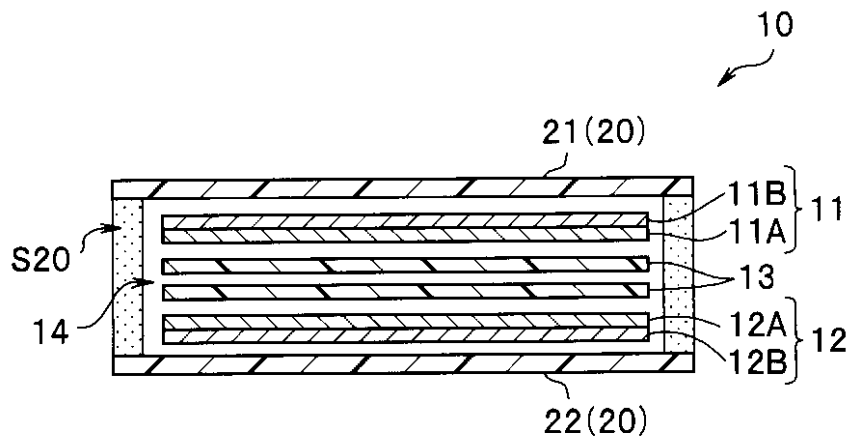
20

30

40

50

【図2】



10

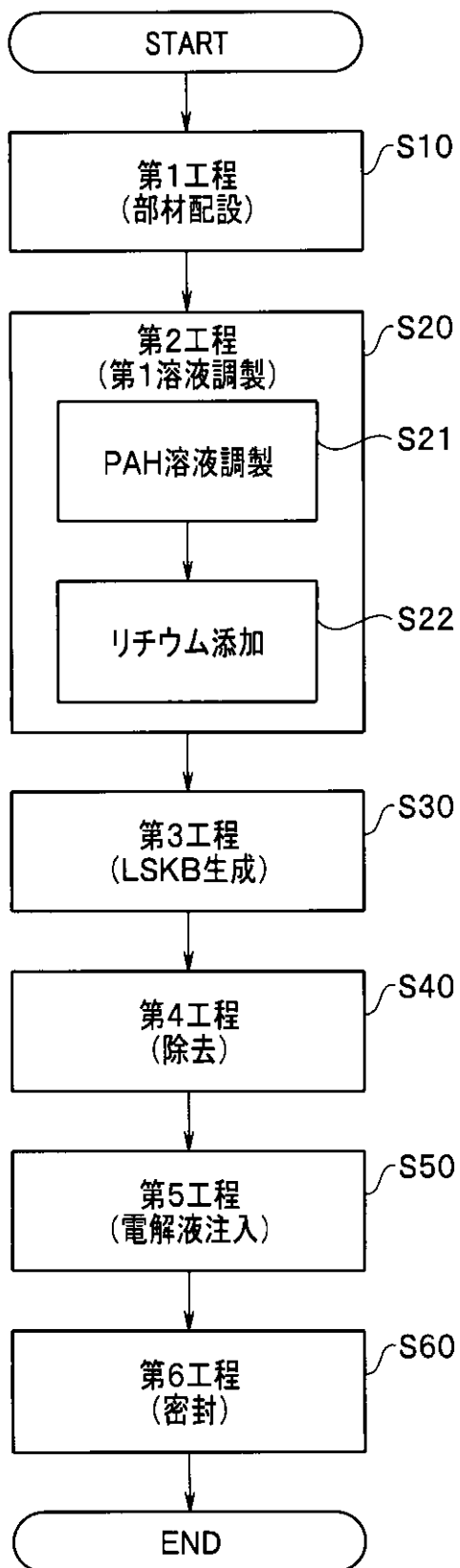
20

30

40

50

【図3】



10

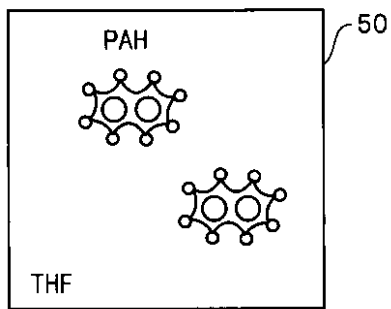
20

30

40

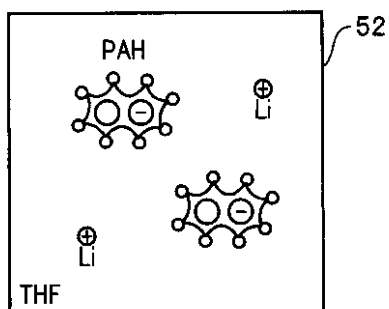
50

【図 4 A】



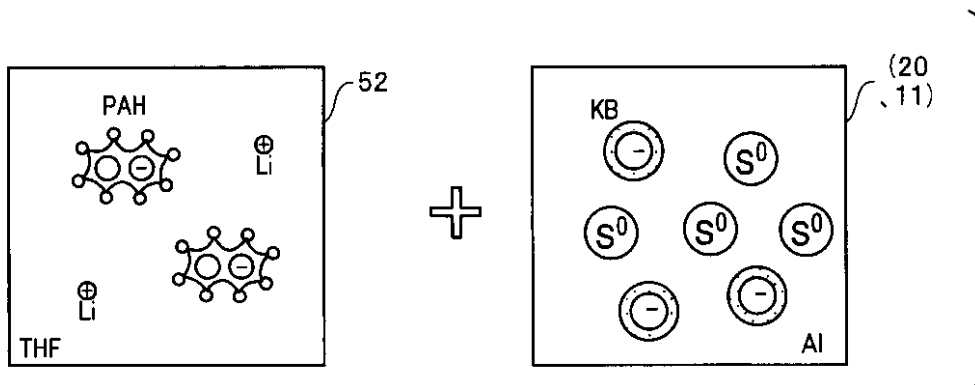
10

【図 4 B】



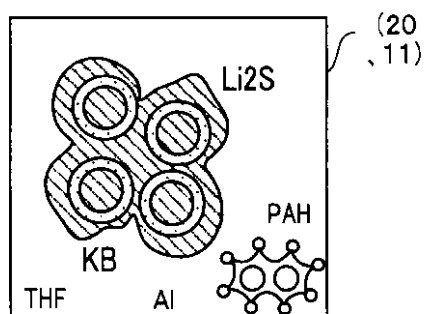
20

【図 4 C】



30

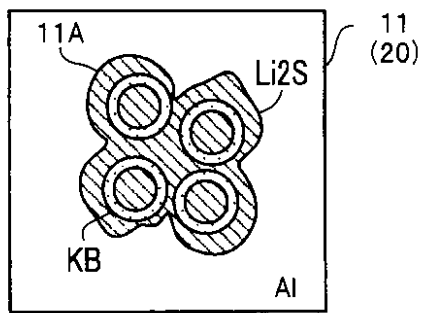
【図 4 D】



40

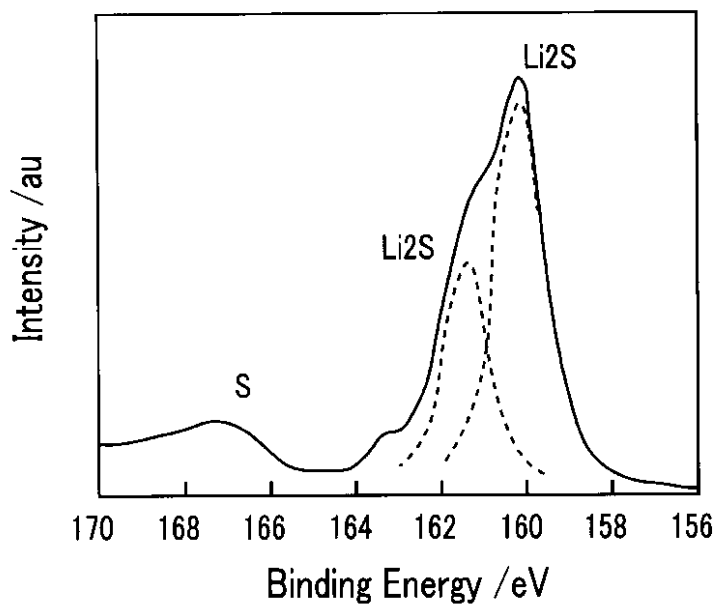
50

【図4 E】



10

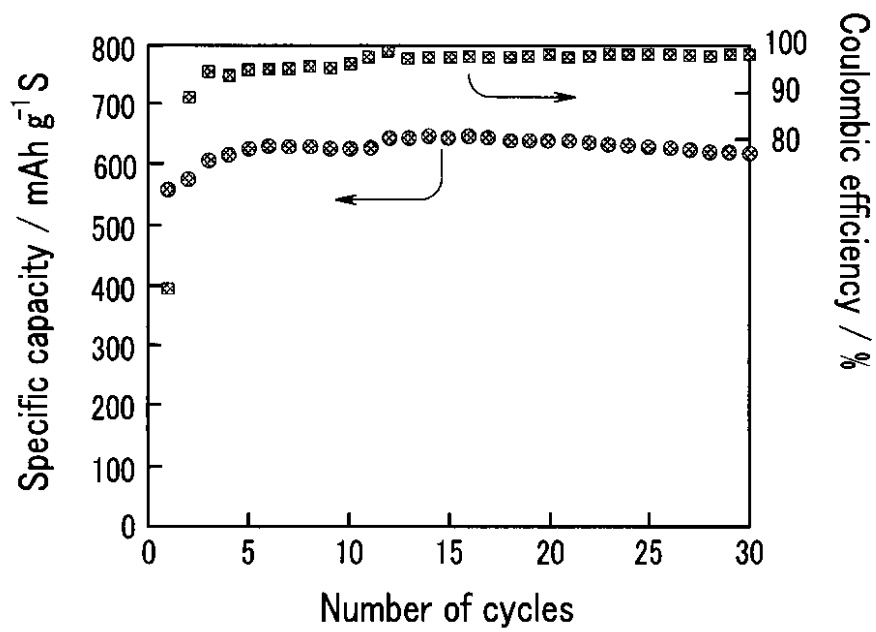
【図5】



20

30

【図6】



40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 A
H 0 1 M 4/58 (2010.01) H 0 1 M 4/58

(72)発明者 門間 聰之
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
(72)発明者 横島 時彦
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内
(72)発明者 奈良 洋希
東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開2013-229227 (JP, A)
特許第6270004 (JP, B2)
特開2020-004632 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/05- 10/39
H 0 1 M 4/00- 4/62