

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5992440号
(P5992440)

(45) 発行日 平成28年9月14日(2016.9.14)

(24) 登録日 平成28年8月26日(2016.8.26)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38 Z

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 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/139

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2013-548761 (P2013-548761)
 (86) (22) 出願日 平成23年11月16日(2011.11.16)
 (65) 公表番号 特表2014-506389 (P2014-506389A)
 (43) 公表日 平成26年3月13日(2014.3.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/070274
 (87) 国際公開番号 W02012/095206
 (87) 国際公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)
 審査請求日 平成25年8月14日(2013.8.14)
 (31) 優先権主張番号 102011002720.3
 (32) 優先日 平成23年1月14日(2011.1.14)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390023711
 ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ROBERT BOSCH GMBH
 ドイツ連邦共和国 シュツツガルト (番地なし)
 Stuttgart, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (72) 発明者 マークス ヴェーグナー
 ドイツ連邦共和国 レオンベアク ホフマ
 ンシュトラーセ 83

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カソード組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- ・ 単体硫黄および
- ・ 少なくとも1つの、硫黄複合材

を含む、アルカリ金属硫黄電池用カソード組成物であって、
 前記硫黄複合材が、該硫黄複合材を製造するために使用される、前記単体硫黄とは別の単
 体硫黄とポリマーとの複合材であり、かつ1000nm未満の平均直径を有する硫黄領域
 を有する、
 前記アルカリ金属硫黄電池用カソード組成物。

【請求項 2】

前記硫黄複合材が、5nm以上1000nm以下の範囲の平均一次粒径を有する、請求
 項1に記載のカソード組成物。

【請求項 3】

前記硫黄複合材の硫黄が、該硫黄複合材中に均質に分布して存在する、請求項1または
 2に記載のカソード組成物。

【請求項 4】

前記硫黄複合材が、ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材である、請求項1から3ま
 でのいずれか1項に記載のカソード組成物。

【請求項 5】

前記硫黄複合材が、該硫黄複合材の総質量に対して、5質量%以上80質量%以下の単

体硫黄を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のカソード組成物。

【請求項 6】

さらに、

・ ニフッ化ポリビニリデン、フッ化ポリビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、水溶性結合剤、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの結合剤、および / または

・ グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノ繊維、カーボンナノチューブ、活性炭、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの導電添加剤、

を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のカソード組成物。

10

【請求項 7】

さらに、N - メチル - 2 - ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの溶剤を含む、請求項 6 に記載のカソード組成物。

【請求項 8】

カソード組成物の総質量に対して、

- ・ 10 質量 % 以上 80 質量 % 以下の単体硫黄、
- ・ 5 質量 % 以上 50 質量 % 以下の結合剤、
- ・ 5 質量 % 以上 50 質量 % 以下の導電添加剤、
- ・ 0.1 質量 % 以上 50 質量 % 以下の硫黄複合材、および
- ・ 0 質量 % 以上 50 質量 % 以下の溶剤

20

を含み、ここで、前記硫黄複合材が、該硫黄複合材を製造するために使用される、前記単体硫黄とは別の単体硫黄とポリマーとの複合材であり、かつ 1000 nm 未満の平均直径を有する硫黄領域を有し、前記単体硫黄、前記結合剤、前記導電添加剤、前記硫黄複合材の合計がカソード組成物の総質量に対して全部で 100 質量 % になるか、あるいは前記溶剤を含む場合には、前記単体硫黄、前記結合剤、前記導電添加剤、前記硫黄複合材および前記溶剤の合計がカソード組成物の総質量に対して全部で 100 質量 % になる、請求項 6 または 7 に記載のカソード組成物。

【請求項 9】

以下の工程段階：

30

- a) ・ 単体硫黄、
- ・ 少なくとも 1 つの結合剤、
 - ・ 少なくとも 1 つの硫黄複合材、
 - ・ 少なくとも 1 つの導電添加剤、および
 - ・ 少なくとも 1 つの溶剤

を混合する段階、もしくは、溶剤を含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のカソード組成物を提供する段階、

b) 該組成物を集電体上に塗布する段階、および

c) 該構造物を乾燥させる段階

を含む、アルカリ金属硫黄電池用のカソードの製造方法であって、

40

前記硫黄複合材が、該硫黄複合材を製造するために使用される、前記単体硫黄とは別の単体硫黄とポリマーとの複合材であり、かつ 1000 nm 未満の平均直径を有する硫黄領域を有する、

前記アルカリ金属硫黄電池用のカソードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池用のカソード組成物、アルカリ硫黄電池用カソードの製造方法、並びに相応のカソードおよびアルカリ金属硫黄電池に関する。

50

【 0 0 0 2 】

背景技術

電気自動車で、許容されるバッテリーの重量において200kmを上回る走行距離を達成するために、常に新規のバッテリー材料およびバッテリー技術が研究されている。これに関して、リチウム硫黄電池は有望な候補である。リチウム硫黄電池において、硫黄は放電の間にポリスルフィドを経由して硫化リチウムへと還元される。電池の充電の際には逆に、硫化物が硫黄になる酸化が生じる。現在のところ、リチウム硫黄電池を用いて、350Wh/kgまでのエネルギー密度を達成することができる。ただし、そのような電池は大抵、せいぜい100サイクルを上回るサイクル数しか達成しない。

【 0 0 0 3 】

発明の開示

本発明の対象は、アルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池用のカソード組成物、もしくは、元素硫黄と、少なくとも1つの共有結合および/またはイオン結合された硫黄とを有する材料を含むリチウム硫黄電池のカソードを製造するためのカソード組成物である。

【 0 0 0 4 】

共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料とは、本願の意味においては、殊に、硫黄が共有結合形またはイオン結合形で、他の化学元素（殊に硫黄ではない元素、またはアルカリ金属、例えばリチウム）に結合されている材料であると理解することができる。

【 0 0 0 5 】

有利には、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料は、アルカリ金属硫黄電池の稼働の際、固体として存在する。殊に、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料は、アルカリ金属硫黄電池の電解質内、殊にリチウム硫黄電池の電解質内で、殊にアルカリ金属硫黄電池の稼働温度で不溶性であってよい。

【 0 0 0 6 】

共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料を混合することによって、例えばナノメートルおよびサブナノメートルの領域の硫黄核がカソード組成物中にもたらされる。これは、有利には、充電過程の際の硫黄析出のための出発点として、殊に結晶核として作用することができる。そのことによって、充電過程の間に、硫黄が均質且つ小さな粒子で析出されることを達成できる。有利には、硫黄の利用度を改善し、機械的な負荷を減らし、且つ、最終的にはサイクル安定性を改善することができる。

【 0 0 0 7 】

1つの実施態様においては、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料は、硫黄複合材、硫黄含有ポリマー、金属硫化物、非金属硫化物、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。かかる材料は、硫黄析出促進剤として、殊に適していることが判明している。ポリマーとは、本発明の意味において、殊に有機ポリマーもしくは炭素ベースのポリマーであると理解される。

【 0 0 0 8 】

さらなる実施態様において、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料は、硫黄複合材である。硫黄複合材は、硫黄析出促進剤として特に有利であることが判明している。

【 0 0 0 9 】

さらなる実施態様において、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料、殊に硫黄複合材は、殊に走査型電子顕微鏡（SEM）で測定して、5nm以上1000nm以下、例えば50nm以上500nm以下の範囲の平均一次粒径を有する。この場合、該一次粒子は、カソード製造の際に崩壊することができるより大きな二次粒子へと集塊化してよい。

【 0 0 1 0 】

さらなる実施態様において、硫黄複合材は、1000nm未満、殊に100nm未満、

10

20

30

40

50

例えば1nm未満、場合により0.1nm未満、例えば走査型電子顕微鏡の検出限界未満の平均直径を有する硫黄領域を有する。この大きさの硫黄領域は、硫黄析出のための結晶核として殊に有利であることが判明している。

【0011】

さらなる実施態様において、硫黄複合材の硫黄は、該硫黄複合材中に均質に分布して存在する。その結果、有利には硫黄集塊の形成を減らすことができる。

【0012】

1つのさらなる実施態様において、硫黄複合材は、硫黄とポリマーとの複合材である。硫黄とポリマーとの複合材は特に有利であることが判明しており、なぜなら、ポリマーは硫黄とポリマーの共有結合を形成でき、且つ、小さな硫黄領域、小さな粒径および均質な硫黄分布を有する硫黄とポリマーとの複合材を良好に製造できるからである。

10

【0013】

さらなる実施態様において、硫黄複合材は、ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材を含む。殊に、硫黄複合材は、ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材であってよい。ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材は、有利には非常に良好なサイクル安定性および高い硫黄利用度を有する。加えて、ポリマー骨格内でサブナノメートル/ナノメートルの領域の均質な硫黄分布を有する、ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材を良好に製造できる。さらにまた、ポリアクリロニトリルと硫黄との複合材中の硫黄は、複合材中で相対的に固定され、もしくは共有結合されている。

20

【0014】

1つのさらなる実施態様において、硫黄複合材、殊にポリアクリロニトリルと硫黄との複合材は、元素硫黄と少なくとも1つのポリマー、殊にアクリロニトリルからの混合物を、例えば200 以上800 以下の範囲の温度に加熱することによって製造される。

【0015】

さらなる実施態様において、硫黄複合材は、硫黄複合材の総質量に対して5質量%以上80質量%以下、例えば20質量%以上50質量%以下の硫黄を含む。

【0016】

殊に、硫黄複合材は、該硫黄複合材の総質量に対して、

- ・ 5質量%以上80質量%以下、例えば20質量%以上50質量%以下の硫黄、および

30

- ・ 20質量%以上95質量%以下、例えば50質量%以上80質量%以下の単数または複数のポリマー、殊にアクリロニトリル

を含むか、またはそれらからなってよい。この場合、ポリマーと硫黄との質量パーセント値の合計は、硫黄複合材の総質量に対して殊に全部で100質量パーセントになってよい。

【0017】

さらなる実施態様において、カソード組成物はさらに少なくとも1つの結合剤を含む。例えば、その少なくとも1つの結合剤を、ニフッ化ポリビニリデン(PVDF)、フッ化ポリビニリデンヘキサフルオロプロピレン(PVDF-HFP)、ポリエチレンオキシド(PEO)、水溶性結合剤、例えばセルロースに基づく結合剤、およびそれらの組み合わせからなる群から選択できる。かかる結合剤は、本発明によるカソード組成物のために、殊に有利であることが判明している。

40

【0018】

さらなる実施態様において、カソード組成物はさらに少なくとも1つの導電添加剤(Leit Zusatz)を含む。少なくとも1つの導電添加剤の例は、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノ繊維、活性炭、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。かかる導電添加剤は、本発明によるカソード組成物のために、殊に有利であることが判明している。

【0019】

さらなる実施態様において、カソード組成物はさらに少なくとも1つの溶剤を含む。例

50

えば、少なくとも1つの溶剤を、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、ジメチルスルホキシド (D M S O)、ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルアセトアミド (D M A C) およびそれらの組み合わせからなる群から選択できる。かかる溶剤は、本発明によるカソード組成物のために、殊に有利であることが判明している。

【 0 0 2 0 】

本発明によるカソード組成物は、殊に、元素硫黄、1つまたはそれより多くの結合剤、1つまたはそれより多くの共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料、例えば硫黄複合材、1つまたはそれより多くの導電添加剤、および随意に1つまたはそれより多くの溶剤からなることができる。

【 0 0 2 1 】

さらなる実施態様において、カソード組成物は、カソード組成物の総質量に対して、

- ・ 10質量%以上80質量%以下、例えば15質量%以上60質量%以下の元素硫黄、および/または
- ・ 5質量%以上50質量%以下、例えば10質量%以上25質量%以下の結合剤、および/または
- ・ 5質量%以上50質量%以下、例えば10質量%以上25質量%以下の導電添加剤、および/または
- ・ 0.1質量%以上50質量%以下、例えば1質量%以上25質量%以下の共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料、殊に硫黄複合材、および/または
- ・ 0質量%以上50質量%以下、例えば0質量%以上25質量%以下の溶剤

を含む。

【 0 0 2 2 】

この場合、元素硫黄、結合剤、導電添加剤、および共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料、殊に硫黄複合材、および随意に溶剤の質量パーセント値の合計は、カソード組成物の総質量に対して殊に全部で100質量%になる。場合により、カソード組成物はかかる組成物からなってもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明のさらなる対象は、アルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池用のカソードの製造方法であって、工程段階a)： 元素硫黄、少なくとも1つの結合剤、少なくとも1つの共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料、殊に硫黄複合材、少なくとも1つの導電添加剤、および少なくとも1つの溶剤を混合、殊に本発明によるカソード組成物と少なくとも1つの溶剤とを混合する、もしくは、溶剤を含有する本発明によるカソード組成物を提供する段階を含む前記方法である。

【 0 0 2 4 】

さらには、前記方法は、工程段階b)： 殊に工程段階a)からの組成物を集電体 (S t r o m a b l e i t e r)、例えば金属箔上に塗布、例えばドクターブレード (R a k e l) 塗布する段階を含んでよい。例えば、集電体上に、20 μ m以上200 μ m以下の範囲の層厚を有する層を塗布することができる。

【 0 0 2 5 】

さらにまた、該方法は、工程段階c)： 殊に工程段階b)からの構造物を乾燥させる段階を含んでよい。該乾燥を、例えば50 $^{\circ}$ Cを上回る温度で、例えば真空中で行うことができる。

【 0 0 2 6 】

本発明のさらなる対象は、本発明によるカソード組成物から、および/または本発明による方法によって製造されるアルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池用のカソードである。

【 0 0 2 7 】

さらに、本発明は、本発明によるカソードを含むアルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池に関する。かかるアルカリ金属硫黄電池、殊にリチウム硫黄電池は、例えばノートブック、PDA、タブレット型コンピュータ、携帯電話、電子書籍、電気工具、園芸用

10

20

30

40

50

具、車両、例えばハイブリッド車、プラグインハイブリッド車、および電気自動車内で用いることができる。

【0028】

図面

本発明による対象のさらなる利点および有利な構成を図面によって具体的に示し、且つ、以下の記載において説明する。ここで、該図面は記載される特徴を有するだけであり、且つ、本発明をいかなる形態にも限定するつもりはないことに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】サイクルの前（左）および後（右）の、従来のカソード組成物によるリチウム硫黄電池の模式的な断面図。 10

【図2】サイクルの前（左）および後（右）の、本発明によるカソード組成物の実施態様による模式的な断面図。

【0030】

図1は、結合剤 - 導電添加剤マトリックス3中に包有される元素硫黄1からなるリチウム硫黄電池の従来のカソード組成物を示す。かかるカソード組成物の場合、サイクルZの間に、サイクル数の増加に伴ってますます大きくなる硫黄集塊Aが生じる。これは、カソード内部の機械的応力をもたらし、最終的にはひび割れの形成Rをもたらし、そこから得られた粗悪な電気的コンタクトは、電池抵抗の上昇を伴い、ひいては電池電圧の低下を伴う。加えて、より大きな硫黄粒子は硫黄利用度を下げる。その上、大きな硫黄集塊上には、放電過程のフローにおいて、絶縁性の硫化リチウム層（図示されない）が生じることがあり、それがその下にある硫黄の利用を阻害するもしくは妨げる。 20

【0031】

図2は、本発明によるカソード組成物の実施態様において、元素硫黄からの粒子1の他に、共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料からの粒子2も、結合剤 - 導電添加剤マトリックス3中に均質に分布して包有されていることを示す。共有結合および/またはイオン結合された硫黄を有する材料は、例えば硫黄複合材、硫黄含有ポリマー、金属硫化物、例えば硫化ニッケル、または非金属硫化物であってよい。材料粒子2を混合することによって、ナノメートルおよびサブナノメートル領域の硫黄核がカソード組成物中にもたらされる。これは、有利には、サイクルZの間の硫黄析出のための出発点として、殊に結晶核として作用することができる。このことにより、サイクルZの間に硫黄が均質且つ小さな粒子で析出されることを達成できる。 30

【0032】

実施例

実施例1： 硫黄とポリアクリロニトリルとの複合材の製造

15gの元素硫黄および5gのポリアクリロニトリルを混合し、且つ、6時間の間、330℃に加熱した。そのように製造された硫黄とポリアクリロニトリルとの複合材は、40質量%の硫黄を有した。

【0033】

実施例2： カソード組成物の製造 40

5gの元素硫黄、および実施例1からの硫黄とポリアクリロニトリルとの複合材1gを、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）と一緒にスピードミキサー内、10000回転で、20分間攪拌した。その後、1gのカーボンブラック（Super - P Li Timcal社）を添加した。さらに20分の攪拌時間の後、1gのグラファイトおよび2gのPVDFを添加した。該混合物をさらに120分、攪拌した。

【0034】

実施例3： カソードの製造

実施例2からの混合物を、ドクターブレードを用いてアルミニウム箔上に塗布した。その後、カソードを2時間、ヒータープレート上、60℃で乾燥させた。引き続き、該構造物を、真空オーブンに移し、且つ、さらに12時間、60℃で乾燥させた。 50

【 0 0 3 5 】

得られたカソードを、リチウム硫黄電池に取り付けた。そのように製造されたリチウム硫黄電池は、充電過程の際に均質な硫黄分布を有した。

【 図 1 】

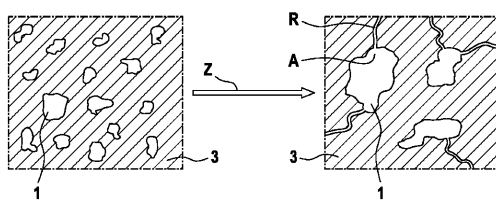


FIG. 1

【 図 2 】

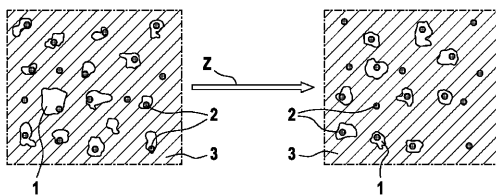


FIG. 2

 フロントページの続き

- (72)発明者 ヤン トムフォアデ
ドイツ連邦共和国 シュトゥットガート レーナウシュトラッセ 9
- (72)発明者 ウルリヒ ハーゼンコクス
ドイツ連邦共和国 ディツィンゲン クアト - トゥホルスキ - シュトラッセ 4
- (72)発明者 イェンス グリミンガー
ドイツ連邦共和国 ゼンデン ゲーターシュトラッセ 12
- (72)発明者 マーティン テンツァー
ドイツ連邦共和国 シュヴィーバーディングェン ルートヴィヒスブアガー シュトラッセ 26
- (72)発明者 ラルフ リートケ
ドイツ連邦共和国 シュトゥットガート シュレンプフシュトラッセ 16

審査官 佐藤 知絵

- (56)参考文献 国際公開第2010/044437(WO, A1)
特開2002-319400(JP, A)
特開平11-214008(JP, A)
特開2002-352796(JP, A)
特表2003-518713(JP, A)
国際公開第2009/089018(WO, A2)
国際公開第2011/148357(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/38
H01M 4/58
H01M 4/36
H01M 4/38
H01M 10/052
H01M 4/13