

(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2014-203593

(P2014-203593A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 M 4/134 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/134	4 G 1 4 6
<b>H O 1 M 4/1395 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/1395	5 H O 1 7
<b>H O 1 M 4/36 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
<b>H O 1 M 4/38 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/38 Z	
<b>H O 1 M 4/62 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-77162 (P2013-77162)  
 (22) 出願日 平成25年4月2日 (2013.4.2)

(71) 出願人 000231464  
 株式会社アルバック  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
 (74) 代理人 110000305  
 特許業務法人青莪  
 (72) 発明者 野末 電弘  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社  
 アルバック内  
 (72) 発明者 福田 義朗  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社  
 アルバック内  
 (72) 発明者 塚原 尚希  
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500 株式会社  
 アルバック内

最終頁に続く

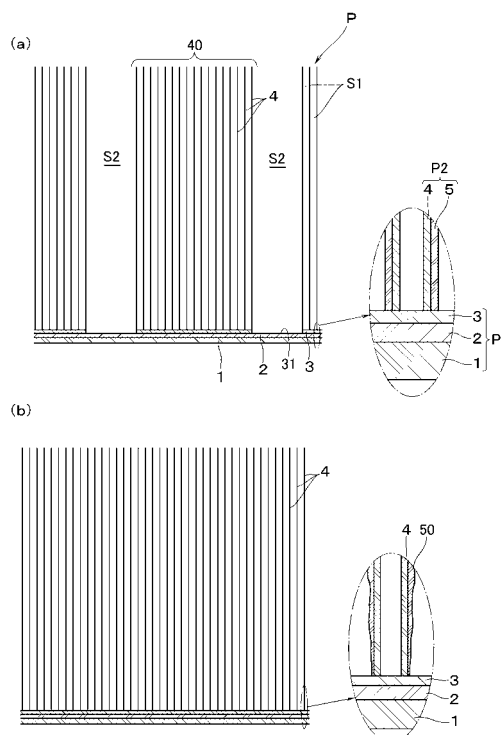
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池用の正極及びその形成方法

## (57) 【要約】

【課題】カーボンナノチューブの集電体近傍の部分を実際に硫黄で覆うことができるリチウム硫黄二次電池用の正極及びその形成方法を提供する。

【解決手段】集電体 P 1 と、集電体 P 1 の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブ 4 とを備え、隣接するカーボンナノチューブ相互間に所定の間隙 S 1 が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄 5 で覆ってなる本発明のリチウム硫黄二次電池用の正極 P は、集電体表面を複数の領域に区画し、この区画された領域毎に複数本のカーボンナノチューブを成長させてカーボンナノチューブ 4 0 群とし、カーボンナノチューブ群相互間に間隙 S 2 を有するようにした。

【選択図】 図 2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、隣接するカーボンナノチューブ相互間に所定の間隙が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなるリチウム硫黄二次電池用の正極であって、

集電体表面を複数の領域に区画し、この区画された領域毎に複数本のカーボンナノチューブを成長させてカーボンナノチューブ群とし、カーボンナノチューブ群相互間に間隙を有することを特徴とするリチウム硫黄二次電池用の正極。

**【請求項 2】**

基体の表面に、区画された複数の領域を有する触媒層を形成する工程と、

前記触媒層の各領域の表面に、当該表面に直交する方向に配向させて複数本のカーボンナノチューブを夫々成長させる工程と、

前記カーボンナノチューブを成長させた領域の全体に亘って、カーボンナノチューブの単位面積当たりの密度に応じた量で固体の硫黄をカーボンナノチューブ上に配置する工程と、

前記硫黄を溶解させて、隣接するカーボンナノチューブ相互間に間隙が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆う工程と、を含むことを特徴とするリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法。

**【請求項 3】**

前記触媒層は、前記複数の領域に区画する開口部を有し、この開口部の面積の比率を 0.5 以下に設定したことを特徴とする請求項 2 記載のリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法。

**【請求項 4】**

前記基体が、開口部を有する金属箔または金属メッシュであることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法。

**【請求項 5】**

カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆った後、カーボンナノチューブをその成長方向に圧縮する工程を更に含むことを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項記載のリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、リチウム硫黄二次電池用の正極及びその形成方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

リチウム二次電池は高エネルギー密度を有することから、携帯電話やパーソナルコンピュータ等の携帯機器等だけでなく、ハイブリッド自動車、電気自動車、電力貯蔵蓄電システム等にも適用が広がっている。このようなリチウム二次電池の 1 つとして、近年、正極活物質を硫黄とし、負極活物質をリチウムとし、リチウムと硫黄の反応により充放電するリチウム硫黄二次電池が注目されている。

**【0003】**

このようなリチウム硫黄二次電池の正極は、集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなるものが例えば特許文献 1 で知られている。この正極をリチウム硫黄二次電池に適用すると、電解液が広範囲で硫黄に接触して硫黄の利用効率が向上するため、高いレート特性を得ることができ、比容量も一層向上させることができる。

**【0004】**

ところで、上記のものでは、図 4 ( b ) に示す如くカーボンナノチューブ 4 上に固体の硫黄 5 1 をのせて溶解させることにより、溶融した硫黄をカーボンナノチューブ相互間の

10

20

30

40

50

隙間 51 を下方に拡散させて、カーボンナノチューブの表面を硫黄で覆うようにしている。然し、カーボンナノチューブ 4 上の硫黄 51 を溶解させるだけでは、図 2 (b) に示す如くカーボンナノチューブ 4 の集電体近傍 (下端近傍) の部分が硫黄 50 で覆われておらず、覆われているとしても硫黄 50 の厚さが極めて薄いことが判明した。これは、溶融した硫黄は粘度が高く、また、カーボンナノチューブ相互間には分子間力が働いて隙間の幅が狭くなるため、溶融した硫黄が当該隙間を下方に拡散し難く、カーボンナノチューブの下端近傍にまで効率よく硫黄を供給できないためであると考えられる。リチウム硫黄二次電池のレート特性や比容量を向上させるには、カーボンナノチューブの表面全体を硫黄で覆い、硫黄の利用効率を高める必要がある。そこで、カーボンナノチューブの下端近傍の部分を確実に硫黄で覆うことができる手法の開発が望まれていた。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2012/070184 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上の点に鑑み、カーボンナノチューブの集電体近傍の部分を確実に硫黄で覆うことができるリチウム硫黄二次電池用の正極及びその形成方法を提供することをその課題とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、集電体と、集電体の表面に、当該表面に直交する方向に配向させた複数本のカーボンナノチューブとを備え、隣接するカーボンナノチューブ相互間に所定の隙間が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆ってなる本発明のリチウム硫黄二次電池用の正極は、集電体表面を複数の領域に区画し、この区画された領域毎に複数本のカーボンナノチューブを成長させてカーボンナノチューブ群とし、カーボンナノチューブ群相互間に隙間を有することを特徴とする。尚、本発明において、カーボンナノチューブ群は、複数本のカーボンナノチューブが束状や格子状に形成されたものを含むこととする。

30

【0008】

本発明によれば、集電体表面を複数の領域に区画し、各領域にカーボンナノチューブ群を形成したため、カーボンナノチューブ群相互間に隙間が形成される。そして、カーボンナノチューブ上に硫黄をのせて溶解させると、溶融した硫黄がカーボンナノチューブ相互間の隙間に流れ込むだけでなく、カーボンナノチューブ群相互間の隙間にも流れ込み、カーボンナノチューブに対しその側方からも硫黄が供給される。このため、カーボンナノチューブの集電体近傍の部分にも効率よく硫黄が供給され、この集電体近傍の部分が確実に硫黄で覆われる。その結果、カーボンナノチューブの表面全体を硫黄で覆うことができるため、本発明の正極をリチウム硫黄二次電池に適用した場合、硫黄の利用効率が高められて、レート特性や比容量を一層向上させることができる。

40

【0009】

また、上記課題を解決するために、本発明のリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法は、基体の表面に、区画された複数の領域を有する触媒層を形成する工程と、前記触媒層の各領域の表面に、当該表面に直交する方向に配向させて複数本のカーボンナノチューブを成長させる工程と、前記カーボンナノチューブを成長させた領域の全体に亘って、カーボンナノチューブの単位面積当たりの密度に応じた量でカーボンナノチューブ上に固体の硫黄を配置する工程と、前記硫黄を溶解させて、隣接するカーボンナノチューブ相互間に隙間が存するように、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆う工程と、を含むことを特徴とする。尚、本発明において、カーボンナノチューブの先端側を上とする。

【0010】

50

本発明によれば、集電体の表面に、区画された複数の領域を有する触媒層を形成するため、この触媒層の表面にカーボンナノチューブを成長させるだけで、上記の如く、隣接するカーボンナノチューブ群相互間に間隙を形成できる。このため、簡単な工程で、カーボンナノチューブの集電体近傍を確実に硫黄で覆うことができ、カーボンナノチューブの表面全体を硫黄で覆うことが実現できる。

#### 【0011】

尚、本発明において、固体の硫黄には、粉末状、顆粒状やタブレット状の硫黄が含まれるものとし、このような硫黄を配置する量は、全てが溶解したときに、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆い、かつ、隣接するカーボンナノチューブ相互間に間隙が生じる範囲内で適宜設定される。また、硫黄の配置には、成長させたカーボンナノチューブの上面を覆うように固体の硫黄を設置したり、粉末状の硫黄を成長させたカーボンナノチューブの上方から撒布して設置したりする場合が含まれるものとする。上記の場合、例えば、前記カーボンナノチューブを  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$  本/cm<sup>2</sup> の密度で成長させ、成長させたカーボンナノチューブの重量の 0.7 ~ 3 倍の重量の前記固体の硫黄を配置すればよい。

#### 【0012】

また、本発明において、前記複数の領域に区画する開口部を有し、この開口部の面積の比率を 0.5 以下に設定すれば、単位体積あたりの電池容量を大きくできてよい。さらに、カーボンナノチューブの各々の表面を硫黄で覆った後、カーボンナノチューブをその成長方向に圧縮する工程を更に含むようにすれば、単位体積あたりの電気容量をより一層大きくできる。また、基体として、開口部を有する金属箔や金属メッシュを用いれば、この基体の表面に触媒層を形成すると、区画された複数の領域を有する触媒層を簡単に得ることができてよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池の構成を模式的に示す断面図。

【図2】(a)は本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池用の正極を模式的に示す断面図であり、(b)は従来例の正極を模式的に示す断面図。

【図3】本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池用の正極に用いられる触媒層を模式的に示す平面図。

【図4】(a)は本発明の実施形態のリチウム硫黄二次電池用の正極の形成方法を説明する模式断面図であり、(b)は従来例の正極の形成方法を説明する模式断面図。

【図5】リチウム硫黄電池用の正極に用いられるメッシュ状の基体のSEM写真。

【図6】実施例1で成長させたカーボンナノチューブの断面SEM写真。

【図7】実施例1にて表面が硫黄で覆われたカーボンナノチューブの硫黄濃度分布を示すEPMA測定結果。

【図8】実施例2で成長させたカーボンナノチューブの断面SEM写真。

【図9】実施例2で得た正極をカーボンナノチューブの成長方向に圧縮して得た正極の断面SEM写真。

【図10】充放電特性を示すグラフ。

【図11】放電容量の変化を示すグラフ。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

図1に示すように、リチウム硫黄二次電池Bは、主として、正極Pと、負極Nと、これら正極Pと負極Nの間に配置されたセパレータSとを備える。セパレータSは、図示しない電解液を含み、この電解液を介して正極Pと負極Nとの間でリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)を伝導できるようになっている。ここで、負極Nとしては、例えば、Li、LiとAlもしくはIn等との合金、または、リチウムイオンをドーブしたSi、SiO、Sn、SnO<sub>2</sub>もしくはハードカーボンを用いることができる。また、電解液としては、例えば、テトラヒドロフラン、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライムなどのエーテ

10

20

30

40

50

ル系電解液、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル系電解液のうちから選択された少なくとも１種、または、これらのうちから選択された少なくとも１種（例えばグライム、ジグライムもしくはテトラグライム）に粘度調整のためのジオキソランを混合したものをを用いることができる。正極Ｐを除く他の構成要素は公知のものを利用できるため、ここでは、詳細な説明を省略する。以下、図２を参照して、本実施形態のリチウム硫黄二次電池用の正極Ｐを説明する。

#### 【００１５】

図２（ａ）に示すように、正極Ｐは、正極集電体Ｐ１と、正極集電体Ｐ１の表面に形成された正極活物質層Ｐ２とを備える。正極集電体Ｐ１は、例えば、基体１と、基体１の表面に５～５０ｎｍの膜厚で形成された下地膜（「バリア膜」ともいう）２と、下地膜２の上に０．５～５ｎｍの膜厚で形成された触媒層３とを有する。基体１としては、例えば、Ni、CuまたはPtからなる金属箔を用いることができる。下地膜２は、基体１と後述するカーボンナノチューブ４との密着性を向上させるためのものであり、例えば、Al、Ti、V、Ta、Mo及びWから選択される少なくとも１種の金属またはその金属の窒化物から構成される。触媒層３は、例えば、Ni、FeまたはCoから選択される少なくとも１種の金属から構成される。触媒層３は、図３に示すように、開口部３１により複数の領域に区画されており、この区画された各領域に複数本のカーボンナノチューブ４を成長させている。この開口部３１の面積の比率を０．５以下に設定すれば、単位体積当たりの電池容量を大きくできてよい。

10

#### 【００１６】

正極活物質層Ｐ２は、正極集電体Ｐ１の表面に、当該表面に直交する方向に配向させて成長させたカーボンナノチューブ４と、カーボンナノチューブ４の各々の表面全体を覆う硫黄５とから構成される。この硫黄５で覆われたカーボンナノチューブ４相互間には間隙Ｓ１を有し、この間隙Ｓ１には上記電解液が流入させるようになっている。そして、上述したように、触媒層３は複数の領域に区画され、各領域に形成された複数本のカーボンナノチューブ４がカーボンナノチューブ群４０を構成し、隣接するカーボンナノチューブ群４０相互間には間隙Ｓ２を有する。このため、後述の如くカーボンナノチューブ４表面を硫黄５で覆う際、カーボンナノチューブ４上にのせた硫黄５１を溶解させると、溶解した硫黄が間隙Ｓ２にも拡散し、カーボンナノチューブ４に対しその側方から硫黄を供給できる。

20

30

#### 【００１７】

ここで、電池特性を考慮して、カーボンナノチューブ４の各々は、例えば、長さが１００～１０００μｍの範囲内で、直径が５～５０ｎｍの範囲内である高アスペクト比のものが有利であり、また、単位面積当たりの密度が、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ 本/cm<sup>2</sup>の範囲内となるように成長させることが好ましい。そして、各カーボンナノチューブ４表面全体を覆う硫黄５の厚さは、例えば、１～３ｎｍの範囲とすることが好ましい。

#### 【００１８】

また、カーボンナノチューブ群４０は、束状のカーボンナノチューブ４により構成できる。この場合、束の直径は５０μｍ以下、隣接する束の間隔は３０μｍ以下とすることが好ましい。

40

#### 【００１９】

本実施形態の正極Ｐによれば、触媒層３を複数の領域に区画し、各領域にカーボンナノチューブ４を形成してカーボンナノチューブ群４０としたため、カーボンナノチューブ群４０間に間隙Ｓ２が形成される。この間隙Ｓ２に溶解した硫黄が流れ込み、カーボンナノチューブ４に対しその側方から硫黄を供給できるため、カーボンナノチューブ４の正極集電体Ｐ１近傍を確実に硫黄で覆うことができる。その結果、カーボンナノチューブ４の各々の表面全体を硫黄５で覆うことができるため、硫黄５とカーボンナノチューブ４とが広範囲で接触する。カーボンナノチューブ４は導電性を有するため、硫黄５への電子供与を充分に行うことができる。このとき、隣接するカーボンナノチューブ４相互間に間隙Ｓ１が存するため、この間隙Ｓ１に電解液が供給されると、硫黄５と電解液とも広範囲で接触

50

する。そして、上記の如く正極集電体 P 1 との接合部分近傍まで硫黄 5 で覆われているため、硫黄 5 の利用効率が一層高められて、硫黄への十分な電子供与ができることと相俟って、特に高いレート特性を得ることができる。その上、比容量も一層向上させることができる。また、放電時に硫黄 5 から生じる多硫化アニオンがカーボンナノチューブ 4 によって吸着されるため、電解液への多硫化アニオンの拡散を抑制でき、サイクル特性もよい。結果として、本実施形態のリチウム硫黄二次電池 B の正極 P は、比容量やサイクル特性といった電池特性を維持したまま、特に高いレート特性を有する。

#### 【 0 0 2 0 】

次に、図 3 及び図 4 ( a ) も参照して、上記正極 P の形成方法を説明する。先ず、基体 1 たる N i 箔の表面に、下地膜 2 としての A l 膜と触媒層 3 としての N i 膜を順次形成する。これにより、正極集電体 P 1 が得られる。下地膜 2 と触媒層 3 の形成方法としては、例えば、公知の電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、触媒金属を含む化合物の溶液を用いたディッピングを用いることができるため、ここでは詳細な説明を省略する。触媒層 3 を形成する際、開口部がパターン状に形成された公知のマスキング（図示省略）を用いることで、形成された触媒層 3 は、図 3 に示すように開口部 3 1 により複数の領域に区画される。

10

#### 【 0 0 2 1 】

この正極集電体 P 1 を公知の C V D 装置の処理室内に設置し、処理室内に原料ガス及び希釈ガスを含む混合ガスを 1 0 0 P a ~ 大気圧の作動圧力下で供給し、 6 0 0 ~ 8 0 0 の温度に正極集電体 P 1 を加熱することにより、集電体 P 1 の表面に、当該表面に直交する配向させてカーボンナノチューブ 4 を成長させる。このとき、触媒層 3 の開口部 3 1 ( 下地膜 2 が露出した部分 ) にはカーボンナノチューブ 4 が成長しないため、この開口部 3 1 により区画された各領域に複数本のカーボンナノチューブ 4 が成長してカーボンナノチューブ群 4 0 となる。そして、隣接するカーボンナノチューブ群 4 0 相互間には間隙 S 2 が有する。

20

#### 【 0 0 2 2 】

ここで、カーボンナノチューブ 4 を成長させるための C V D 法としては、熱 C V D 法、プラズマ C V D 法、ホットフィラメント C V D 法を用いることができる。原料ガスとしては、例えば、メタン、エチレン、アセチレン等の炭化水素や、メタノール、エタノール等のアルコールを用いることができ、また、希釈ガスとしては、窒素、アルゴン又は水素を用いることができる。また、原料ガス及び希釈ガスの流量は、処理室の容積に応じて適宜設定でき、例えば、原料ガスの流量は 1 0 ~ 5 0 0 s c c m の範囲内で設定でき、希釈ガスの流量は 1 0 0 ~ 5 0 0 0 s c c m の範囲内で設定できる。

30

#### 【 0 0 2 3 】

次いで、図 4 ( a ) に示すように、カーボンナノチューブ 4 が成長した領域の全体に亘って、その上方から、 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m の範囲の粒径を有する顆粒状の硫黄 5 1 を撒布する。そして、正極集電体 P 1 を管状炉内に設置し、硫黄の融点 ( 1 1 3 ) 以上の 1 2 0 ~ 1 8 0 の温度に加熱して硫黄 5 1 を溶解させる。ここで、本実施形態では、隣接するカーボンナノチューブ群 4 0 相互間に間隙 S 2 を有するようにしたため、溶融した硫黄はカーボンナノチューブ 4 相互間の間隙に流れ込むと共に、上記間隙 S 2 にも流れ込む。間隙 S 2 に流れ込んだ硫黄は、カーボンナノチューブ 4 に対しその側方から供給される。このため、カーボンナノチューブ 4 の集電体 P 1 近傍の部分にも効率よく硫黄が供給され、この部分が確実に硫黄で覆われる。その結果、カーボンナノチューブ 4 の各々の表面全体が硫黄 5 で覆われ、隣接するカーボンナノチューブ 4 相互間に間隙 S 1 が存する ( 図 2 ( a ) 参照 ) 。

40

#### 【 0 0 2 4 】

このとき、カーボンナノチューブ 4 に確実に間隙 S 1 が存するようにするために、カーボンナノチューブ 4 の密度に応じて、上記配置する硫黄 5 1 の重量を設定する。例えば、カーボンナノチューブ 4 の成長密度が  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$  本 /  $\text{cm}^2$  である場合、硫黄 5 1 の重量をカーボンナノチューブ 4 の重量の 0 . 2 倍 ~ 1 0 倍に設定することが

50

好ましい。0.2倍よりも少ないと、カーボンナノチューブ4の夫々の表面が硫黄により均一に覆われなくなり、10倍よりも多いと、隣接するカーボンナノチューブ4相互間の間隙まで硫黄が充填されてしまう。より具体的には、カーボンナノチューブ4の表面を1~3nmの厚さの硫黄5で覆うには、硫黄51の重量をカーボンナノチューブ4の重量の0.7倍~3倍に設定することが好ましい。また、空气中で加熱すると、溶解した硫黄が空气中的水分と反応して硫酸が生成するため、ArやHe等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で加熱することが好ましい。

#### 【0025】

本実施形態の正極Pの形成方法によれば、集電体P1の表面に、複数の領域を有する触媒層3を形成するため、この触媒層3の表面にカーボンナノチューブ4を成長させてカーボンナノチューブ群40とするだけで、上記の如く、隣接するカーボンナノチューブ群40相互間に間隙S2を形成できる。このため、簡単な工程で、カーボンナノチューブ4の集電体P1近傍を確実に硫黄5で覆うことができ、カーボンナノチューブ4の表面全体を硫黄5で覆うことが実現できる。

10

#### 【0026】

尚、上記実施形態では、パターン状の触媒層3を形成して複数の領域に区画しているが、図5に示すようなメッシュ状の基体1を用いることもできる。この場合、基体1上に下地膜2と触媒層3を順次形成することで、触媒層3を複数の領域に区画でき、触媒層3表面にカーボンナノチューブ4を成長させると、隣接するカーボンナノチューブ群40相互間に間隙が形成され、上記実施形態と同様に、カーボンナノチューブの表面全体を硫黄で覆うことができる。

20

#### 【0027】

また、上記実施形態の如くカーボンナノチューブ群40間に間隙S2を有する場合、単位体積当たりの電池容量が小さくなる。そこで、カーボンナノチューブ4の表面を硫黄で覆った後、図示省略のロールプレス等によりカーボンナノチューブ4をその成長方向に圧縮して正極活物質層P2の厚みを薄くしてもよい(図9参照)。これによれば、単位体積当たりの電池容量を大きくできる。尚、このように圧縮しても、電解液は十分に流入し、リチウムイオンの動きは妨げられないため、レート特性や比容量といった電池性能は変化しないことを本発明者らは確認した。

#### 【0028】

また、上記実施形態では、カーボンナノチューブ4の各々の表面のみを硫黄5で覆っているが、カーボンナノチューブ4の各々の内部にも硫黄を充填すれば、正極Pにおける硫黄の量が更に増加することで、より一層比容量を増加させることができる。この場合、硫黄を配置する前に、例えば、大気中にて500~600の温度で熱処理を行うことでカーボンナノチューブの各々の先端に開口部を形成する。次いで、上記実施形態と同様に、カーボンナノチューブが成長した領域全体に亘って硫黄を配置して溶解させる。これにより、カーボンナノチューブの各々の表面が硫黄で覆われると同時に、この開口部を通してカーボンナノチューブの各々の内部にも硫黄が充填される。硫黄の重量は、カーボンナノチューブの重量の5倍~20倍に設定することが好ましい。

30

#### 【0029】

カーボンナノチューブ内部に硫黄を充填する別の方法としては、管状炉にて硫黄51を溶解させて、カーボンナノチューブ4の各々の表面を硫黄5で覆った後、同一の管状炉を用いて集電体金属と硫黄が反応しない200~250の範囲内の温度でアニールを更に行う。このアニールにより、カーボンナノチューブ4表面から内部に硫黄を浸透させて、カーボンナノチューブ4の各々の内部に硫黄5が充填される。

40

#### 【0030】

##### (実施例1)

実施例1では、基体1を厚さが0.020mmのNi箔とし、このNi箔1上に下地膜2たるAl膜を15nmの膜厚で電子ビーム蒸着法により形成し、Al膜2の上に触媒層3たるFe膜を5nmの膜厚で電子ビーム蒸着法により形成して、正極集電体P1を得た

50

。F e 膜 3 の形成時にマスクを用いることにより、図 3 に示す如く開口部 3 1 により F e 膜 3 を複数の領域に区画した。開口部 3 1 の比率は 1 5 % とした。この正極集電体 P 1 を熱 C V D 装置の処理室内に載置し、処理室内にアセチレン 2 0 0 s c c m と窒素 1 0 0 0 s c c m を供給し、作動圧力：1 気圧、温度：7 5 0 、成長時間：1 0 分の条件で、正極集電体 P 1 表面に垂直配向させてカーボンナノチューブ 4 を 8 0 0  $\mu$  m の長さで成長させた。成長させたカーボンナノチューブ 4 の断面 S E M 像を図 6 に示す。図 6 に示すように、複数本のカーボンナノチューブ 4 はカーボンナノチューブ群 4 0 を形成し、カーボンナノチューブ群 4 0 間に間隙が存することが確認された。そして、カーボンナノチューブ上にのせた硫黄を溶解してカーボンナノチューブ表面を硫黄で覆い、このものをカーボンナノチューブの成長方向に沿った硫黄濃度分布を E P M A により測定した。この E P M A 結果を図 7 に示す。これによれば、カーボンナノチューブ下端近傍も確実に硫黄で覆われており、カーボンナノチューブ表面全体が均一に硫黄で覆われていることが確認された。それに対して、図 7 に併せて示す後述の比較例では、カーボンナノチューブ下端近傍が硫黄で覆われておらず、当該下端近傍に硫黄が効率よく供給されないことが判った。

10

20

30

#### 【0031】

##### (実施例 2)

実施例 2 では、基体 1 を F e からなるメッシュ（例えば、株式会社ニラコ製の S U S 3 1 6 製 4 0 0 メッシュ）とし、この F e メッシュ 1 の表面に下地膜 2 たる A l 膜を 1 5 n m の膜厚で電子ビーム蒸着法により形成し、A l 膜 2 の上に触媒層 3 たる F e 膜を 5 n m の膜厚で電子ビーム蒸着法により形成して、正極集電体 P 1 を得た。F e メッシュ 1 の線径は 0 . 0 3 m m であり、開口部の比率は 0 . 2 8 ( 2 8 % ) であり、F e メッシュ 1 上に形成された A l 膜 2 及び F e 膜 3 も同様の比率の開口部を有していた。この正極集電体 P 1 を熱 C V D 装置の処理室内に載置し、成長時間を 5 分とした点以外は上記実施例 1 と同じ条件でカーボンナノチューブ 4 を 8 0 0  $\mu$  m の長さで成長させた。この成長させたカーボンナノチューブ 4 の断面 S E M 像を図 8 に示す。図 8 に示すように、複数本のカーボンナノチューブ 4 はカーボンナノチューブ群 4 0 を形成し、カーボンナノチューブ群 4 0 間に間隙を有することが確認された。成長したカーボンナノチューブの重量を測定したところ 4 . 6 0 m g であった。次いで、顆粒状の硫黄を、カーボンナノチューブが成長した領域全体に亘って配置したものを、管状炉内に配置し、A r 雰囲気下で 1 2 0 、5 分加熱した。加熱後、更に 1 8 0 、3 0 分のアニールを行い、カーボンナノチューブ内にも硫黄を充填して正極を得た。尚、カーボンナノチューブと硫黄との最終的な重量比は 1 : 1 であり、硫黄の重量は 4 . 6 4 m g であった。

#### 【0032】

上記実施例 2 で得た正極のカーボンナノチューブをその成長方向に圧縮させたものの断面 S E M 像を図 9 に示す。これによれば、このように圧縮しても、電解液が流入する間隙が確保できることが確認された。

#### 【0033】

##### (実施例 3)

本実施例 3 では、上記実施例 1 の 2 倍の重量の硫黄でカーボンナノチューブを覆う点以外は、上記実施例 1 と同様の方法で、正極を得た。尚、カーボンナノチューブと硫黄との最終的な重量比は 1 : 1 . 3 7 であり、硫黄の重量は 9 . 1 3 m g であった。

40

#### 【0034】

##### (比較例)

基体 1 として F e 箔を用い、集電体の表面全体にカーボンナノチューブ 4 を均一に成長させる点以外は、上記実施例 1 と同様の方法で、正極を得た。尚、カーボンナノチューブと硫黄との最終的な重量比は 1 : 1 であり、硫黄の重量は 4 . 6 2 m g であった。

#### 【0035】

次に、上記実施例 2 で作製した直径 1 4 m m の正極 P を用い、負極は直径 1 5 m m 、厚さ 0 . 6 m m の金属リチウムとし、これら正極及び負極を多孔プロピレン製のセパレータを介して対向させ、電解液としてジメトキシエタン ( D M E ) 及びジオキソラン ( D

50



OL)の混合溶液(DME:DOL=9:1)に、溶媒1l当たり1molのリチウムビス(トリフルオロメチルスルホネート)イミド(LiTFSI)を用いて、リチウム硫黄二次電池のコインセルを作製し、作製したコインセルを発明品1とした。同様に、上記実施例3及び比較例で作製した直径14mmの正極Pを用い、リチウム硫黄二次電池のコインセルを作製し、作製したコインセルを夫々発明品2、比較品とした。これら発明品1、発明品2及び比較品の充放電特性を夫々測定した結果を図10に示す。この場合、放電時のカットオフ電圧を1.5Vとし、充電時のカットオフ電圧を2.8Vとし、充放電レートを0.1Cにして測定を行った。図10は、10サイクル目の充放電特性を示す。発明品1の放電容量は996mAh/gであり、発明品2の放電容量は1025mAh/gであり、比較品のもの(590mAh/g)よりも高いことが確認された。これより、発明品1及び発明品2の正極が、カーボンナノチューブの集電体近傍まで硫黄で覆われており、硫黄の高い利用効率が実現できることが判った。

10

#### 【0036】

次に、上記発明品1、発明品2及び比較品のサイクル数を重ねたときの1g当たりの放電容量の変化を測定し、その測定結果を図11に示す。比較品では、初回放電(267mAh/g)よりもサイクル数を重ねるに連れて放電容量が大きくなり、40サイクル目では709mAh/gであったが、この比較品よりも発明品1及び発明品2の方が大きな放電容量を示すことが確認された。上記放電容量の変化は、硫黄がCNTへ十分に均一に担持されていないため、初期には硫黄の利用効率が低く、充放電反応で電解液へ硫黄が溶出するにつれ、電解液とカーボンナノチューブとの界面で充放電反応できる硫黄の量が増加したためであると考えられる。尚、発明品1の40サイクル目の放電容量は、902mAh/gであった。

20

#### 【0037】

以上、本発明の実施形態及び実施例について説明したが、本発明は上記のものに限定されない。上記実施形態では、触媒層3の表面に直接カーボンナノチューブを成長させる場合を例に説明したが、別の触媒層の表面にカーボンナノチューブを配向させて成長させ、このカーボンナノチューブを触媒層3の表面に転写してもよい。

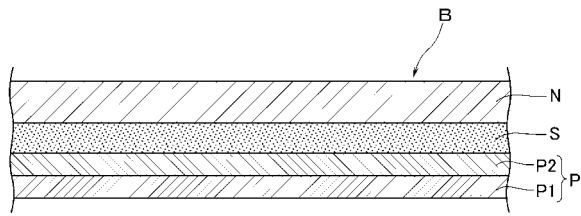
#### 【符号の説明】

#### 【0038】

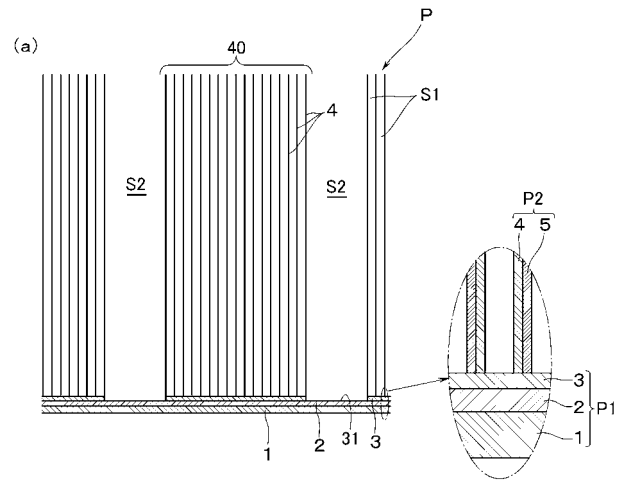
B...リチウム硫黄二次電池、P...正極、P1...正極集電体(集電体)、1...基体、3...触媒層、31...開口部、4...カーボンナノチューブ、40...カーボンナノチューブ群、S1...カーボンナノチューブ相互間の間隙、S2...カーボンナノチューブ群相互間の間隙、5...硫黄、51...固体の硫黄。

30

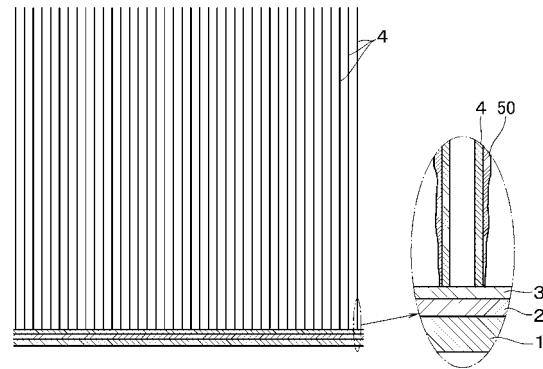
【図 1】



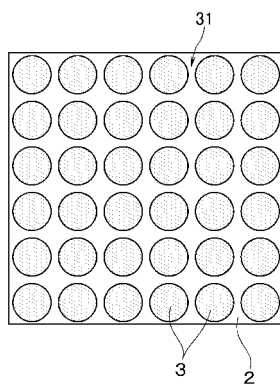
【図 2】



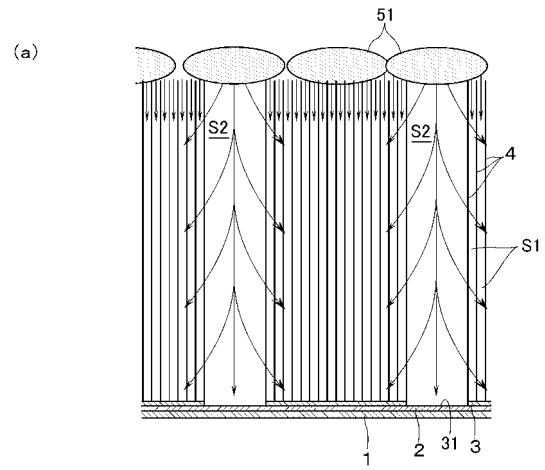
(b)



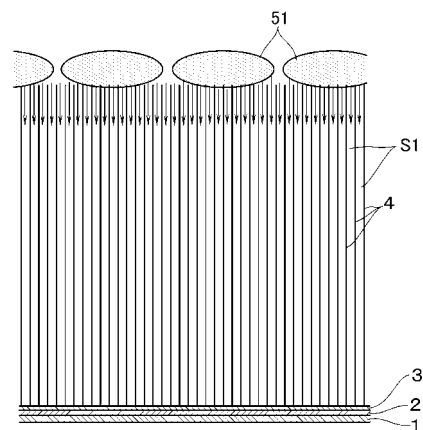
【図 3】



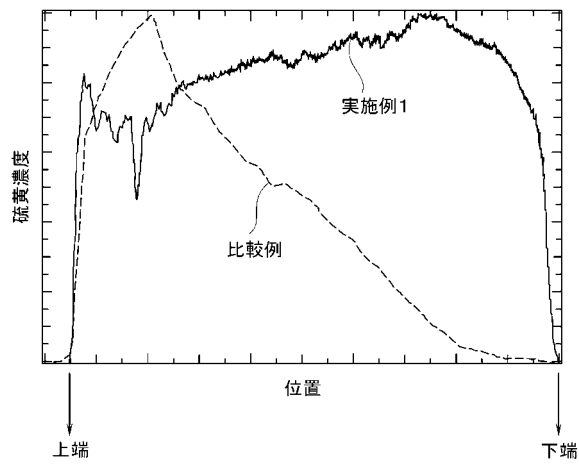
【図 4】



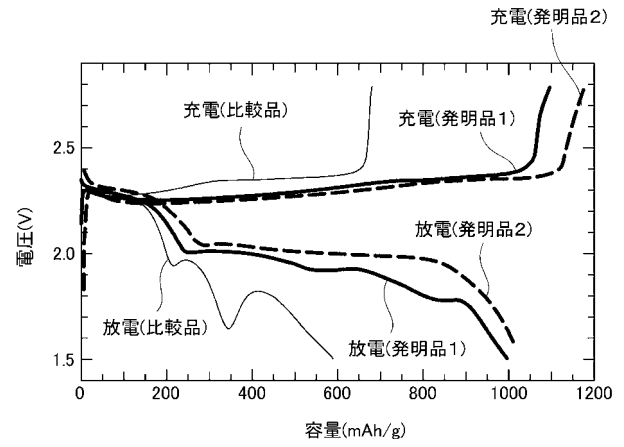
(b)



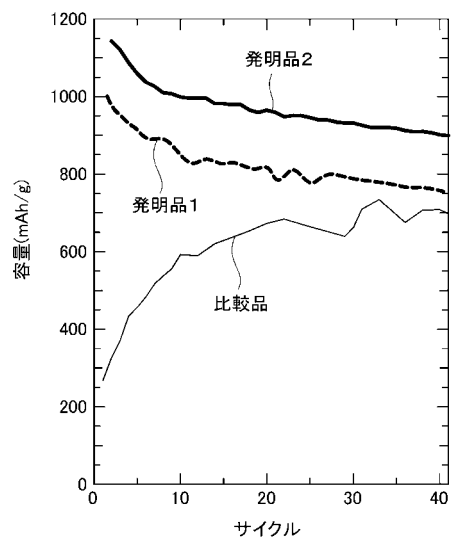
【図 7】



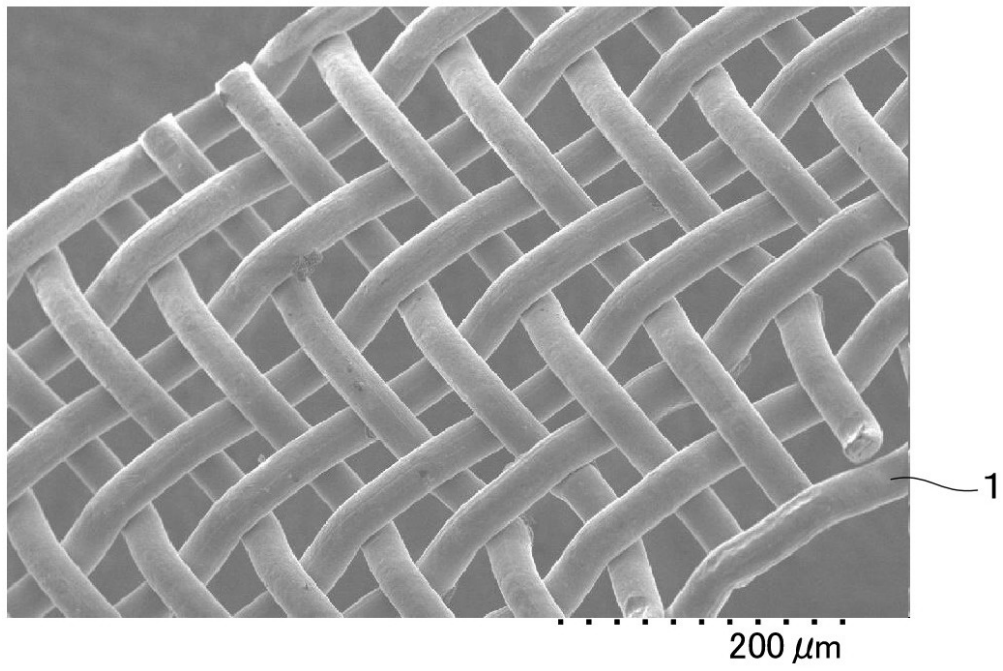
【図 10】



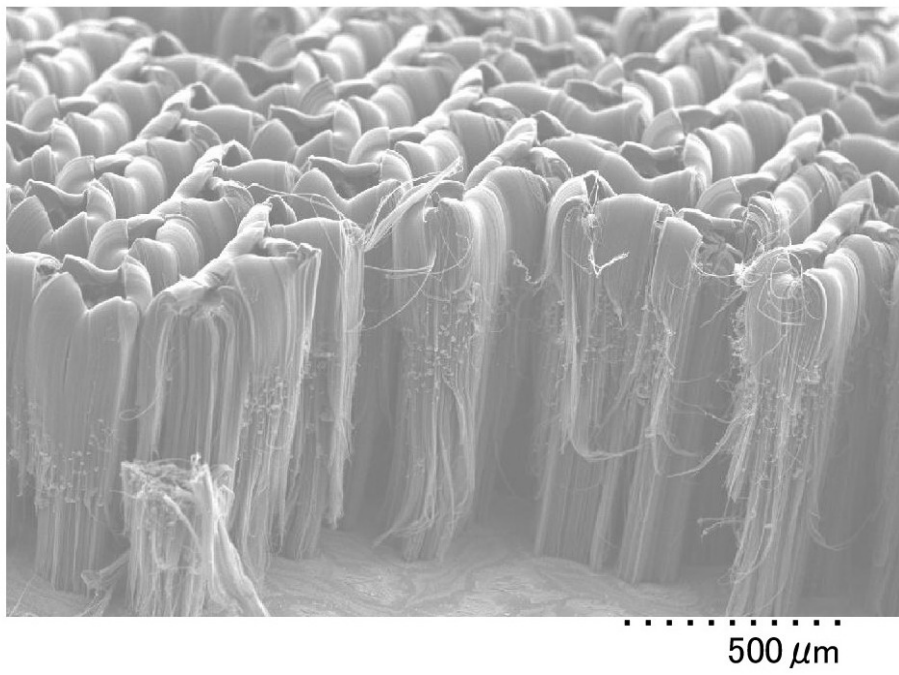
【図 11】



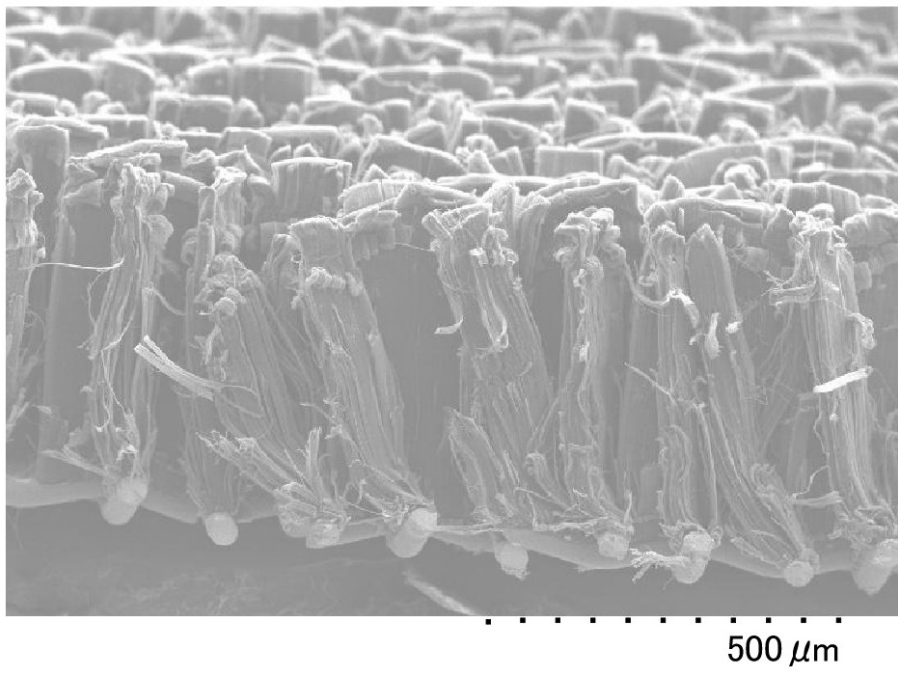
【図 5】



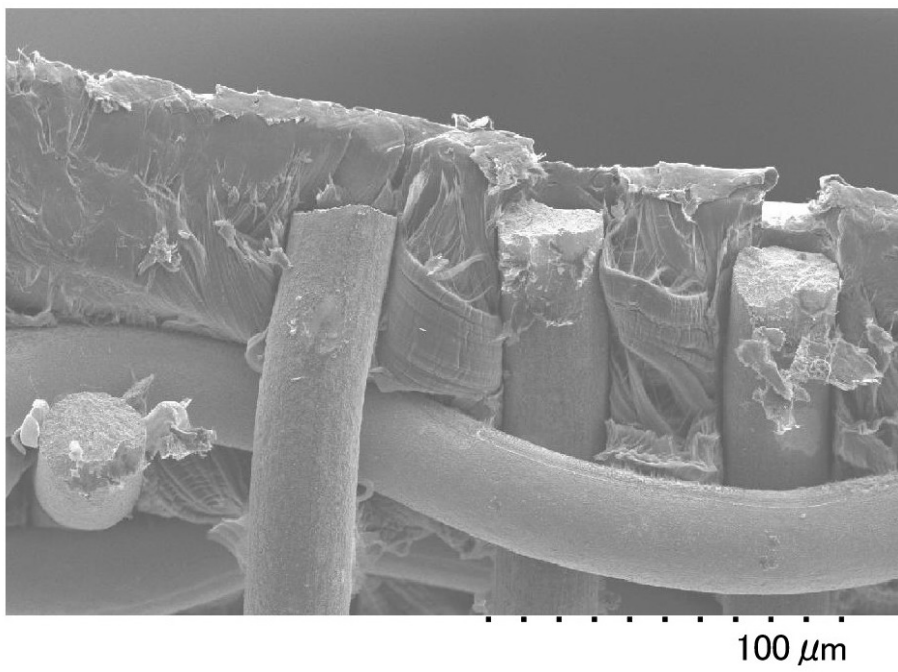
【図 6】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 4/66 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/66 A	
<b>C 0 1 B 31/02 (2006.01)</b>	C 0 1 B 31/02 1 0 1 F	

(72)発明者 村上 裕彦

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 株式会社アルバック内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AC03B AD05 AD17 AD23 AD24 BA12 BA48 BB22 BB23  
BC09 BC23 BC26 BC33B BC42 BC44 CB23 CB32  
5H017 AA03 AS02 AS10 BB08 CC01 CC05 DD01 DD05 EE01 EE04  
EE05 HH04 HH05  
5H050 AA08 AA12 BA15 CA17 CB02 CB07 CB11 CB12 DA02 DA04  
DA10 DA16 EA02 EA03 EA08 FA02 FA09 FA10 FA12 FA18  
GA02 GA22 GA24 HA07 HA12