

(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2017-216054

(P2017-216054A)

(43) 公開日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5 H O 2 4
HO 1 M 6/16 (2006.01)	HO 1 M 6/16	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-107359 (P2016-107359)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成28年5月30日 (2016. 5. 30)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	今野 学
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		Fターム(参考)	5H024 AA07 AA12 BB08 CC19 CC20 DD17 EE03 EE06 FF14 FF20
			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

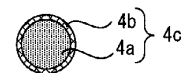
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】容量維持率が高いリチウム硫黄電池を製造する方法の提供。

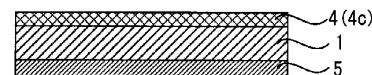
【解決手段】硫黄粒子を含む正極活物質層1と、負極活物質層2と、正極活物質層1及び負極活物質層2の間に形成され、電解液を含む電解質層3と、を有するリチウム硫黄電池10の製造方法であって、原子層堆積法(ALD法)により、炭素材料4aの表面を、無機酸化物4bで被覆して炭素複合体4cを作製する被覆工程と、炭素複合体4cを用いて、正極活物質層1の負極活物質層2側の表面上に形成された炭素複合体層4を作製する炭素複合体層4形成工程と、を有するリチウム硫黄電池10の製造方法。

【選択図】図2

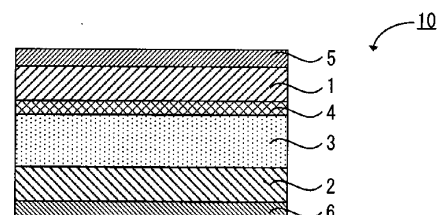
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫黄粒子を含む正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成され、電解液を含む電解質層と、を有するリチウム硫黄電池の製造方法であって、

A L D 法により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製する被覆工程と、

前記炭素複合体を用いて、前記正極活物質層の前記負極活物質層側の表面上に形成された炭素複合体層を作製する炭素複合体層形成工程と、

を有することを特徴とするリチウム硫黄電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、容量維持率が高いリチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。

20

【0003】

硫黄を正極活物質として用いた硫黄電池の開発が進められている。硫黄は、理論容量が約 1672 mAh/g と非常に高いといった特徴を有する。例えば、特許文献 1 には、硫黄、導電材、非水系面接触バインダーおよび水系点接触バインダーを含むリチウム硫黄電池用の正極が開示されている。特許文献 1 は、少量でも高い接着力が得られるバインダーを用いて、電池のエネルギー密度を高めることを目的としている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2015 - 128051 号公報

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

リチウム硫黄電池においては、繰り返しの充放電後の容量維持率の向上が求められている。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、容量維持率が高いリチウム硫黄電池を製造することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

上記目的を達成するために、本発明においては、硫黄粒子を含む正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成され、電解液を含む電解質層と、を有するリチウム硫黄電池の製造方法であって、A L D 法により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製する被覆工程と、上記炭素複合体を用いて、上記正極活物質層の上記負極活物質層側の表面上に形成された炭素複合体層を作製する炭素複合体層形成工程と、を有することを特徴とするリチウム硫黄電池の製造方法を提供する。

40

【0007】

本発明によれば、A L D 法（原子層堆積法）により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製し、上記炭素複合体を含む炭素複合体層を作製することにより、容量維持率が高いリチウム硫黄電池を製造することができる。

【発明の効果】

50

【 0 0 0 8 】

本発明のリチウム硫黄電池の製造方法は、容量維持率が高いリチウム硫黄電池を製造することができるといった効果を奏する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本発明より製造されるリチウム硫黄電池の一例を示す概略断面図である。

【 図 2 】 本発明のリチウム硫黄電池の一例を示す概略工程図である。

【 図 3 】 実施例 1 における酸化アルミニウムが被覆された炭素材料の S E M 観察像である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明のリチウム硫黄電池の製造方法の詳細を説明する。

図 1 は本発明により製造されたリチウム硫黄電池の一例を示す概略断面図である。図 1 に示すリチウム硫黄電池 10 は、通常、硫黄粒子を含む正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成され、電解液を含む電解質層 3 と、正極活物質層 1 の負極活物質層 2 側に形成され、炭素複合体層を含む炭素複合体層 4 と、を有する。また、リチウム硫黄電池 10 は、通常、正極活物質層 1 からの集電を行う正極集電体 5 と、負極活物質層 2 からの集電を行う負極集電体 6 とを有する。

図 2 は本発明のリチウム硫黄電池の製造方法の一例を示す概略工程図である。本発明においては、図 2 (a) に示すように、A L D 法により、炭素材料 4 a の表面を、無機酸化物 4 b で被覆して炭素複合体 4 c を作製する (被覆工程) 。次に図 2 (b) に示すように、炭素複合体 4 c を用いて、正極活物質層 1 の負極活物質層側 (例えば、正極集電体 5 側とは反対側) の表面上に形成された炭素複合体層 4 を作製する (炭素複合体層形成工程) 。本発明においては、被覆工程および炭素複合体層形成工程を有することにより、図 2 (c) に示すように、リチウム硫黄電池 10 を製造することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、A L D 法により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製し、上記炭素複合体を含む炭素複合体層を作製することにより、容量維持率が高いリチウム硫黄電池を製造することができる。

【 0 0 1 2 】

上述したように、リチウム硫黄電池においては、繰り返しの充放電後の容量維持率の向上が求められている。例えば、リチウム硫黄電池を高容量化するためには、単位面積当たりの硫黄活物質量を増やす必要があるが、活物質量を増加させた場合に、容量維持率の低下は生じやすい傾向にある。リチウム硫黄電池において繰り返しの充放電後の容量維持率が低くなる理由は以下のように推測される。

リチウム硫黄電池は、放電過程において、電解液中へ溶解する多硫化リチウムが発生し、正極活物質層の負極活物質層側 (対極側) の表面上で多硫化リチウムが析出する反応 (多硫化リチウムの偏析) を伴う。正極活物質層の対極側の表面において、上記析出反応が局部的に起こることで、多硫化リチウムが偏析するため、正極活物質層中へのリチウムイオンの拡散が妨害される。また、リチウムイオンの拡散が妨害されることにより、放電過程において多硫化リチウムが生じる反応の反応場が少なくなる。そのため、繰り返し充放電後の容量維持率が低くなると推測される。

なお、本発明における「多硫化リチウム」は、リチウム硫黄電池における放電生成物をいう。リチウム硫黄電池の放電過程においては、硫黄 (S_8) とリチウムイオンとが反応し、放電生成物として、例えば、 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 、 Li_2S 等が生成される。本発明における「多硫化リチウム」には、硫化リチウム (Li_2S) も含まれる。

【 0 0 1 3 】

これに対し、本発明においては、A L D 法により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製し、上記炭素複合体を含む炭素複合体層を作製することにより、

10

20

30

40

50

正極活物質層の対極側の表面上での多硫化リチウムの偏析を抑制することができると推測される。

具体的には、炭素複合体の表面は、硫黄粒子の表面に比べて、多硫化リチウムの析出が生じにくいことが推測される。ここで、一般に、炭素複合体に用いられる炭素材料の欠陥構造部は反応性（構造欠陥部に存在する官能基の反応性）が高い。本発明においては、A L D法により、炭素材料の欠陥構造部を、選択的に無機酸化物で被覆することができる。なお、A L D法によって選択的に被覆部を形成できる理由は、構造欠陥部の反応性（構造欠陥部に存在する官能基の反応性）が高く、プリカーサと選択的に反応するためであると推測される。よって、炭素複合体においては、欠陥構造部を化学的安定性が高い無機酸化物で被覆することができるため、硫化リチウムの析出を抑制することができる。本発明においては、上記炭素複合体を含む炭素複合体層を正極活物質層の対極側の表面上に作製することにより、多硫化リチウムの偏析を抑制することができ、容量維持率の向上を図ることができる。と推測される。

【0014】

以下、本発明のリチウム硫黄電池の製造方法における各工程について説明する。

【0015】

1. 被覆工程

本発明における被覆工程は、A L D法により、炭素材料の表面を、無機酸化物で被覆して炭素複合体を作製する工程である。

【0016】

(1) 炭素材料

本発明における炭素材料は、例えば、グラフェン構造を有することが好ましい。「グラフェン構造」とは、炭素の六角網面の構造をいう。グラフェン構造においては、炭素の4個の価電子のうち、3個がS P²混成軌道を形成して六角網面を形成する。残り1個は電子である。原子は導電性に寄与する。グラフェン構造は、通常、六角網端である構造欠陥部を有する。

【0017】

炭素材料は、例えば、炭素のグラフェン構造が平面積層された層状構造（黒鉛構造）を有していることが好ましい。黒鉛構造においては、炭素の4個の価電子のうち、3個がS P²混成軌道を形成して六角網面を形成し、残り1個（電子）が、積層方向においてファンデルワールス結合を形成している。黒鉛構造においては、六角網面はベイスル面であり、構造欠陥部はエッジ面および点欠陥部等である。

炭素材料は、黒鉛構造のみを有していても良く、非晶質構造をさらに有していても良い。このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。本発明においては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラックを黒鉛処理した材料を用いても良い。また、炭素材料が黒鉛構造を有する場合は、Liイオン伝導性を有しないことが好ましい。

【0018】

また、炭素材料は、例えば、炭素のグラフェン構造が同軸管状に配置された円筒構造を有していても良い。上記円筒構造は、炭素によって作られる六員環ネットワーク（グラフェンシート）が、単層あるいは多層の同軸管状になった構造である。上記円筒構造は、通常、六角網端である構造欠陥部を有する。上記円筒構造は、カーボンナノチューブとも称される。このような炭素材料としては、具体的には、V G C F（登録商標）を挙げることができる。

【0019】

本発明における炭素材料の表面は、例えば、無機酸化物で局部的に被覆されていても良く、無機酸化物で全体的に被覆されていても良い。本発明においては、前者がより好ましい。より具体的には、炭素材料の欠陥構造部が選択的に被覆されていることが好ましい。一般的に、構造欠陥部の反応性（構造欠陥部に存在する官能基の反応性）は高い。そのため、多硫化リチウムとの反応起点となる可能性が高い。本発明においては、原子層堆積法

10

20

30

40

50

(ALD法)を用いることで、無機酸化物を、構造欠陥部に選択的に被覆することにより、多硫化リチウムおよび硫化リチウムの析出を効果的に抑制することができる。「選択的に被覆する」とは、負極活物質の表面において、被覆部が被覆する全ての面積(S_B)に対する、被覆部が被覆する構造欠陥部の面積(S_A)の割合(S_A/S_B)が、例えば、90%以上であり、 S_A/S_B は、95%以上であることが好ましく、99%以上であることがより好ましい。

【0020】

炭素材料の形状は、特に限定されないが、例えば、粒子状、チューブ状、繊維状等を挙げることができる。炭素材料が粒子状である場合、炭素材料の一次粒子の平均粒径(平均一次粒径)は、特に限定されないが、例えば、10nm以上であることが好ましく、30nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることが特に好ましい。また、炭素材料の平均一次粒径は、例えば、500nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが特に好ましい。炭素材料の平均一次粒径は、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)により算出した値である。SEMによる算出では、炭素材料($n=100$)の最長径と最短径を測定し、その平均値を求めることとする。

また、炭素材料の二次粒子の平均粒径は、例えば、1 μm ~10 μm の範囲内であることが好ましい。炭素材料の二次粒子の平均粒径は、例えば、炭素材料の粒度分布測定により測定した平均粒径 D_{50} として求めることができる。

【0021】

(2) 無機酸化物

本発明に用いられる無機酸化物は、ALD法により、炭素材料の表面に被覆される。無機酸化物は、例えば、O元素およびM元素(Mは、Al、Zn、Ti、Nb)を含有することが好ましい。具体的には、一般式 M_xO_y (Mは、Al、Zn、Ti、Nbであり、 x および y は正の数である。)で表される無機酸化物を挙げることができる。化学的安定性が高いからである。本発明においては、酸化アルミニウムであることが好ましい。

【0022】

無機酸化物の組成は、M元素およびO元素を含有していれば特に限定されない。典型的な組成としては、 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、または Nb_2O_5 を挙げることができる。

【0023】

無機酸化物の厚み(被覆厚み)は、例えば、1nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがより好ましく、10nm以上であることがより好ましい。また、無機酸化物の厚みは、例えば、120nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが特に好ましい。無機酸化物の厚みは、平均厚みであり、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)による観察(例えば $n=10$ 、好ましくは $n=100$)で求めることができる。また、例えば、Siウェハ上に原子層(1層の無機酸化物層)を形成し、原子層の厚みをエリブソメータにより測定し、得られた厚みから、原子層が複数層堆積して構成される無機酸化物の被覆厚みを算出しても良い。

【0024】

炭素材料の表面における無機酸化物の形状は、例えば、粒子状であっても良く、膜状であっても良い。粒子形状は、例えば、球状であっても良い。

【0025】

炭素材料の表面における、無機酸化物の被覆率は、例えば、10%以上であっても良く、20%以上であっても良い。また、無機酸化物の被覆率は、例えば、90%以下であっても良く、80%以下であっても良い。無機酸化物の被覆率は、X線光電子分光法(XPS)により求めることができる。

【0026】

(3) ALD法による被覆方法

被覆工程では、ALD法により、炭素材料の表面に無機酸化物を被覆する。ALD法を用いることにより、例えば、炭素材料の表面に、均一で薄く無機酸化物を被覆することができる。ALD法（原子層堆積法）は、例えば、有機金属系プリカーサと、非金属系プリカーサとを交互に用いることで、目的とする化合物を一分子ずつ堆積させる方法である。ALD法では、まず、炭素材料の表面に第1化合物（例えば、M源）を導入し、炭素材料の表面に吸着させ、その後、過剰の第1化合物をパージすることにより除去する。このようにして、第1化合物から構成される層を形成する。続いて、第1化合物から構成された層の表面に第2化合物（O源）を導入し、第1化合物から構成された層と反応させ、その後、過剰の第2化合物をパージすることにより除去する。このようにして、炭素材料の表面に、2種のプリカーサが反応した原子層を形成する。なお、この原子層が、1層の無機酸化物層に該当する。

10

【0027】

ALD法においては、通常、M（Mは、Al、Zn、TiまたはNbである）を含有するプリカーサ、および、Oを含有するプリカーサを用いる。Alを含有するプリカーサとしては、例えば、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 等を挙げることができる。Znを含有するプリカーサとしては、例えば、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 等、Tiを含有するプリカーサとしては、例えば、 TiCl_4 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_4$ 等、Nbを含有するプリカーサとしては、例えば、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Nb}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]_5$ 等、Oを含有するプリカーサとしては、例えば、水（水蒸気）、オゾン等を挙げることができる。

20

【0028】

各プリカーサの使用量は、各プリカーサの性質に応じて適宜選択する。また、ALD法における反応温度は、特に限定されないが、例えば100～400の範囲内であることが好ましく、150～300の範囲内であることがより好ましい。100以下では水が液化するため、反応が進行しにくいためである。また、400以上では炭素材料の表面が酸化され、構造変化が生じやすくなる可能性があるからである。また、プリカーサを導入した後、パージにより過剰なプリカーサを除去する。パージガスとしては、例えば、 N_2 ガス、Arガス等を挙げることができる。

【0029】

また、ALD法を用いた場合、原子層（1層の無機酸化物層）の形成を繰り返す。そのサイクル数は、例えば、10回以上であってもよく、20回以上であっても良く、25回以上であっても良い。また、サイクル数は、300回以下であっても良く、200回以下であっても良く、100回以下であっても良い。ALD法を用いた場合、無機酸化物は、10層～300層の範囲内の原子層から構成されることが好ましい。

30

【0030】

2. 炭素複合体層形成工程

本発明における炭素複合体層形成工程は、炭素複合体を用いて、正極活物質層の負極活物質層側の表面上に形成された炭素複合体層を作製する工程である。

【0031】

炭素複合体層形成工程における正極活物質層および炭素複合体層の形成順については、特に限定されない。例えば、正極活物質層を形成した後、正極活物質層上に炭素複合体層を形成しても良い。また、例えば、炭素複合体層を形成した後、炭素複合体層上に正極活物質層を形成しても良い。

40

【0032】

（1）炭素複合体層

本発明における炭素複合体層は、被覆工程で得られた炭素複合体を含む。炭素複合体層中の炭素複合体の含有量は、例えば、50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。炭素複合体層中の炭素複合体の含有量は、例えば、97重量%以下であることが好ましく、95重量%以下であることが特に好ましい。

50

【0033】

炭素複合体層は、例えば、バインダーを含むことが好ましい。バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等を挙げることができる。炭素複合体層中のバインダーの含有量は、例えば、1重量%～40重量%の範囲内であることが好ましい。

【0034】

炭素複合体層の厚みは、リチウム硫黄電池に応じて適宜選択され、特に限定されない。例えば、正極活物質層の厚みに対する、炭素複合体層の厚みの比率は、10%以上、50%以下であることが好ましい。

【0035】

炭素複合体層の形成方法としては、例えば、炭素複合体およびバインダーを含む組成物を塗布することにより形成することができる。また、例えば、プレスにより、炭素複合体層をペレット状に作製してもよい。また、例えば、このようなペレットを、正極活物質層と積層させても良い。

【0036】

炭素複合体層の形成方法においては、必要に応じて、乾燥処理を行っても良い。乾燥条件は、例えば、真空乾燥であっても良い。

【0037】

(2) 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、硫黄粒子を含む。正極活物質層は、通常、正極合材層である。硫黄粒子は、通常、硫黄（S）元素を含み、正極活物質として機能する。正極活物質層は、例えば、バインダーおよび導電助剤の少なくともいずれか一方をさらに含有していても良い。

【0038】

硫黄粒子に用いられる硫黄は、典型的には、単体硫黄である。単体硫黄としては、例えば、S₈硫黄が挙げられる。具体的には、硫黄（斜方硫黄）、硫黄（単斜硫黄）、硫黄（単斜硫黄）が挙げられる。硫黄粒子の粒子形状は、例えば、球状である。正極活物質層中の硫黄粒子の含有量は、リチウム硫黄電池の用途に応じて適宜調製される。

【0039】

バインダーについては、上述した炭素複合体層の項に記載した内容と同様とすることができる。正極活物質層に含まれるバインダーは、炭素複合体層に含まれるバインダーと同種類であっても良く、異なる種類であっても良い。

導電助剤としては、例えば、炭素材料を用いることができる。具体的な炭素材料は、上述した炭素材料の項に記載した内容と同様とすることができる。

【0040】

正極活物質層の厚みは、例えば、0.1 μm～1000 μmの範囲内である。

正極活物質層の形成方法としては、例えば、硫黄粒子、バインダー、導電助剤を混合して正極合材を調製し、得られた正極合材を塗布することにより形成することができる。

【0041】

3. リチウム硫黄電池

電解質層は、通常、電解液を含む。電解質層は、必要に応じて、セパレータ層をさらに有していても良い。電解液およびセパレータ層は、一般的なものを用いることができる。

【0042】

負極活物質は、通常、リチウム（Li）元素を含む。負極活物質層に用いられる材料は、例えば、金属リチウム、リチウム合金（例えば、Li-In合金）等を挙げることができる。

【0043】

リチウム硫黄電池は、通常、正極活物質層の集電を行う正極集電体と、負極活物質層の集電を行う負極集電体とを有する。

リチウム硫黄電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、二次電池

10

20

30

40

50

であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。なお、一次電池には、二次電池の一次電池的使用（充電後、一度の放電だけを目的とした使用）も含まれる。

【0044】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0045】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

10

【0046】

[実施例1]

（酸化アルミニウムで被覆された炭素材料の作製）

出発材料として、炭素材料（製品名：アセチレンブラックHS-100（電気化学工業株式会社））を用意した。次に、炭素材料の表面に、原子層堆積法（ALD法）により、アルミニウム酸化物の粒子を堆積させた。具体的には、原子層堆積装置のチャンバー内に炭素材料を設置し、チャンバー内を真空引きし、その後、チャンバー内を窒素ガスでパージした。次に、チャンバー内温度を300℃まで昇温し、1時間保持した。次に、第一のプリカーサとしてトリメチルアルミニウム（ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ）を用い、窒素ガスと共にチャンバー内に導入し、炭素材料の表面と反応させた。その後、チャンバー内を窒素ガスでパージした。次に、第二のプリカーサとして水蒸気を用い、窒素ガスと共にチャンバー内に導入し、炭素材料の表面と反応させた。その後、チャンバー内を窒素ガスでパージした。プリカーサを導入し、窒素ガスでパージする上記操作を計10回繰り返した。これにより、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）で被覆された炭素材料（炭素複合体）を得た。

20

【0047】

（正極（正極活物質層）の作製）

硫黄粒子（正極活物質）、導電助剤（製品名：ケッチェンブラック（ライオン株式会社））、バインダー（SBR/CMC）を準備した。バインダーには、スチレンブタジエンゴム（SBR）、および、カルボキシメチルセルロース（CMC）（日本製紙ケミカル株式会社製）を用いた。重量比で、硫黄粒子：導電助剤：バインダーで85：10：5となるように秤量した。秤量した各材料を混合し、混合して正極の材料（正極合材）を得た。

30

A1箔上に正極合材を塗工した後、真空乾燥を12時間行うことにより、厚み100μmの正極（正極活物質層）を得た。

【0048】

（炭素複合体層の作製）

下記の手順で、酸化アルミニウムで被覆された炭素材料からなる層（炭素複合体層）を作製した。

バインダー（SBR/CMC）を準備した。炭素複合体とバインダーとを、重量比で、炭素複合体：バインダーが90：10となるように混合することにより混合材料を得た。得られた混合材料を、正極活物質層上に塗工した後、真空乾燥を12時間行うことにより、厚み25μmの炭素複合体層を得た。

40

【0049】

（電解液およびセパレータの準備）

上述した正極活物質層および炭素複合体層を用いて、2032型のコインセルを作製した。なお、負極活物質として、金属リチウムを用いた。セパレータとして、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレンの多孔質セパレータ（厚さ25μm）を用いた。電解液には、ジオキソランおよびジメトキシエタンを同体積で混合した溶媒にリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（LiTFSI）を濃度1mol/L、硝酸リチウム（ LiNO_3 ）を濃度0.5mol/Lで溶解させたものを用いた。

【0050】

50

[実施例 2]

炭素複合体の作製時に、プリカーサを導入し、窒素ガスでパージする上記操作を計 30 回繰り返したことを以外は、実施例 1 と同様にして、コインセルを得た。

【 0 0 5 1 】

[実施例 3]

炭素複合体の作製時に、プリカーサを導入し、窒素ガスでパージする上記操作を計 10 回繰り返したことを以外は、実施例 1 と同様にして、コインセルを得た。

【 0 0 5 2 】

[比較例]

炭素複合体層を形成しなかったことを以外は、実施例 1 と同様の方法によりコインセルを作製した。

【 0 0 5 3 】

[評価]

(酸化アルミニウムで被覆された炭素材料の S E M 観察)

実施例 1 における酸化アルミニウムが被覆された炭素材料を、S E M を用いて観察した。結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、炭素材料 4 a の表面に酸化アルミニウム 4 b が被覆されていることが確認された。また、酸化アルミニウム 4 b は粒子状であることが確認された。

【 0 0 5 4 】

(酸化アルミニウムの被覆厚みの測定)

実施例 1 ~ 3 における酸化アルミニウムが被覆された炭素材料を S E M 観察することにより、被覆厚みを求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

(充放電特性評価)

実施例 1 ~ 3 および比較例 1 のコインセルの充放電特性評価を行うために、下記条件にて試験を実施した。

充放電試験装置は、マルチチャンネルポテンショスタット / ガルバノスタット V M P 3 (B i o - L o g i c 社製) を用いた。電流密度 : 0 . 1 C 、電圧範囲 : 1 . 0 V ~ 3 . 5 V 、サイクル数 : 50 サイクルとした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	A l ₂ O ₃ 被覆厚み (n m)	初回 放電容量 (m A h / g)	50 c y c 後 維持率 (%)
実施例 1	1.1	930	53
実施例 2	3.3	1117	69
実施例 3	11	753	41
比較例	0	619	24

【 0 0 5 7 】

実施例 1 ~ 3 では、比較例に比べて、初回放電容量、および 50 サイクル後の容量維持率を高いことが確認された。よって、炭素複合体層を作製することにより、初回放電容量、容量維持率 (サイクル特性) を向上させることができることが確認された。

実施例 1 ~ 3 においては、A L D 法により、反応性の高い炭素材料の欠陥構造部が、酸化アルミニウムで被覆された炭素複合体が得られたと推測される。また、上記炭素複合体を含む炭素複合体層を作製することにより、正極活物質層の対極側で起こっていた多硫化リチウムの偏析を抑制できたと推測される。それ故、リチウムイオンの拡散妨害や、多硫

10

20

30

40

50

化リチウムが生じる反応の反応場の減少が抑制され、初回放電容量やサイクル特性（容量維持率）が向上したと推測される。

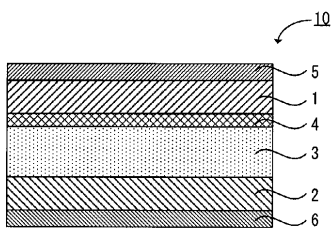
【符号の説明】

【 0 0 5 8 】

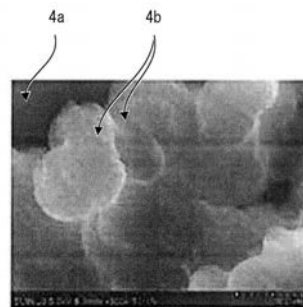
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 炭素複合体層
- 5 ... 正極集電体
- 6 ... 負極集電体
- 1 0 ... リチウム硫黄電池

10

【 図 1 】

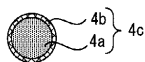


【 図 3 】

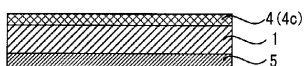


【 図 2 】

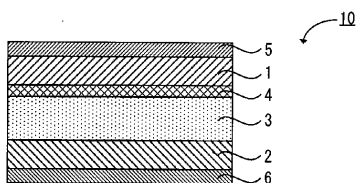
(a)



(b)



(c)



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	4/06		(2006.01)		H 0 1 M	4/06						K

Fターム(参考)	5H029	AJ05	AK05	AL12	AM04	AM07	BJ12	CJ22	DJ16	EJ04	EJ05
	5H050	AA07	BA06	BA16	CA11	CB12	DA09	EA10	EA12	FA04	FA18
			GA22								