

(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2015-115270

(P2015-115270A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5HO17
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO29
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5HO50
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2013-258027 (P2013-258027)	(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
(22) 出願日	平成25年12月13日(2013.12.13)	(74) 代理人	110000305 特許業務法人青莪
		(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	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	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

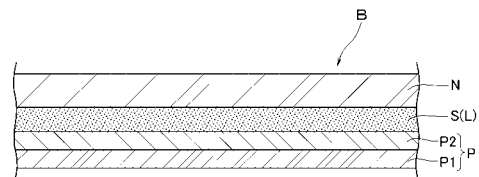
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率及び放電容量のサイクル特性の低下を抑制することができるリチウム硫黄二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウム硫黄二次電池Bは、硫黄Sを含む正極活物質を有する正極Pと、リチウムを含む負極活物質を有する負極Nと、正極と負極との間に介在する、電解質を含む電解液Lとを備え、電解質がリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在する、電解質を含む電解液とを備えるリチウム硫黄二次電池において、

前記電解質がリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドであることを特徴とするリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 2】

前記電解質の濃度が 1 mol / l 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【請求項 3】

前記正極は、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ことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウム硫黄二次電池。

## 【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、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。リチウム硫黄二次電池は、硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在する、電解質を含む電解液とを備え、電解質がリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(以下「LiTFSI」という)であるものが例えば特許文献 1 で知られている。他方、電池反応に寄与する硫黄の量を増大させるために、正極の集電体表面に、当該表面に直交する方向に複数本のカーボンナノチューブを配向させ、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 2 で知られている。

## 【0003】

ここで、リチウム硫黄二次電池の正極では、硫黄とリチウムとが多段階で反応する途中でポリサルファイドが生成する。このように生成したポリサルファイド(特に、 $Li_2S_4$  や  $Li_2S_6$ ) は電解液に溶出し易く、特に上記特許文献 2 記載のようにカーボンナノチューブの表面を多量の硫黄で覆う場合には、ポリサルファイドの溶出がより一層顕著となる。溶出したポリサルファイドが負極のリチウムと反応すると、充電反応が促進されず(レドックスシャトル現象)、充放電効率が著しく低下する。ポリサルファイドとリチウムとの反応を抑制するために、電解液に硝酸リチウムを添加することにより、負極表面に被膜を形成することが提案されているが、これでは、添加量を増やすと電解液の粘度が高くなり、イオン伝導度が低下するため、放電容量のサイクル特性が低下するという問題がある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 114920 号公報

【特許文献 2】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】

## 【0005】

10

20

30

40

50

本発明は、以上の点に鑑み、充放電効率及び放電容量のサイクル特性の低下を抑制することができるリチウム硫黄二次電池を提供することをその課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在する、電解質を含む電解液とを備える本発明のリチウム硫黄二次電池は、前記電解質がリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドであることを特徴とする。尚、電解液は、正極と負極との間に介在させるセパレータにより保持することができる。

【0007】

本発明によれば、負極にてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミドが還元され、負極の表面に被膜が形成されるため、電解液に溶出したポリサルファイドと負極との反応を抑制することができ、充放電効率を高めることができる。しかも、従来例の如く電解液に硝酸リチウムを添加しないため、放電容量のサイクル特性が低下することがない。

【0008】

本発明において、前記電解質の濃度は、 $1\text{ mol/l}$ 以上(上限は、リチウムイオンが電解液を移動可能な濃度)であることが好ましい。 $1\text{ mol/l}$ よりも低いと、負極の表面に被膜を形成することができない。

【0009】

前記正極が、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である場合、硫黄を塗布するものに比べて硫黄量が多くなり、その結果、電解液にポリサルファイドがより一層溶解し易くなり、負極のリチウムと反応し易くなる。この場合に本発明を適用することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【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示す模式的断面図。

【図2】図1に示す正極を拡大して示す模式的断面図。

【図3】本発明の効果を確認するための実験結果(充放電効率)を示すグラフ。

【図4】本発明の効果を確認するための実験結果(放電容量のサイクル特性)を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

図1において、Bはリチウム硫黄二次電池であり、リチウム硫黄二次電池Bは、硫黄を含む正極活物質を有する正極Pと、リチウムを含む負極活物質を有する負極Nと、これら正極Pと負極Nの間に介在するセパレータSとを備える。

【0012】

図2も参照して、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 $5\sim 50\text{ nm}$ 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 $0.5\sim 5\text{ nm}$ 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からなる金属箔や金属メッシュ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。正極活物質層P2は、正極集電体P1の表面、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相互間には間隙を有し、この間隙に後述の電解液Lを流入させるようになっている。

10

20

30

40

50

## 【0013】

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100～1000 $\mu\text{m}$ 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/ $\text{cm}^2$ 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。

## 【0014】

上記正極Pは、以下の方法により形成することができる。即ち、基体1たるNi箔の表面に、下地膜2としてのAl膜と触媒層3としてのNi膜を順次形成して正極集電体P1を得る。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。得られた正極集電体P1を公知のCVD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100Pa～大気圧の作動圧力下で供給し、600～800の温度に正極集電体P1を加熱することにより、集電体P1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。カーボンナノチューブ4を成長させるためのCVD法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、ホットフィラメントCVD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10～500sccmの範囲内で設定でき、希釈ガスの流量は100～5000sccmの範囲内で設定できる。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、1～100 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する顆粒状の硫黄を撒布して、正極集電体P1を管状炉内に設置し、硫黄の融点(113)以上の120～180の温度に加熱して硫黄を溶解させる。溶融した硫黄はカーボンナノチューブ4相互間の隙間に流れ込み、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相互間に隙間が存する(図2参照)。このとき、カーボンナノチューブ4に確実に隙間S1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51の重量をカーボンナノチューブ4の重量の0.2倍～10倍に設定することが好ましい。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相互間の隙間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。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二酸化硫黄が生成するため、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。

## 【0015】

上記負極Nとしては、例えば、Li単体のほか、LiとAlもしくはIn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。

## 【0016】

上記セパレータSは、電解質を溶媒に溶解させてなる電解液Lを保持し、電解液L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。セパレータSとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等の樹脂製の多孔フィルムを用いることができる。

## 【0017】

ここで、上記正極Pでは、硫黄とリチウムとが多段階で反応する途中でポリサルファイドが生成し、ポリサルファイド(特に、Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>やLi<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)は電解液Lに溶出し易

10

20

30

40

50

い。上述の如くポリサルファイドが負極のLiと反応すると、レドックスシャトル現象が起こるため、ポリサルファイドとLiとの反応を抑制する必要がある。

【0018】

そこで、本発明者は鋭意研究を重ね、電解液Lに含まれる電解質として、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(以下「LiFSI」という)を用いると、負極NにてLiFSIが還元され、負極N表面に被膜を形成すると考えた。このように負極N表面に形成された被膜により、電解液Lに溶出したポリサルファイドと負極Nとの反応を抑制することができ、充放電効率を高めることができる。しかも、電解質がLiTFSIである従来例の如く、電解液に硝酸リチウムを添加しないため、放電容量のサイクル特性が低下することがない。

10

【0019】

尚、電解液Lに含まれる溶媒としては、公知のものを用いることができ、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、ジエトキシエタン(DEE)、ジメトキシエタン(DME)などのエーテル類のうちから選択された少なくとも1種を用いることができる。また、放電カーブを安定させるために、この選択された少なくとも1種にジオキソラン(DOL)を混合することが好ましい。例えば、溶媒としてジエトキシエタンとジオキソランの混合液を用いる場合、ジエトキシエタンとジオキソランとの混合比を9:1に設定することができる。

【0020】

上記電解質の濃度は、1mol/l以上であることが好ましく、2mol/l以上がより好ましい。1mol/lよりも低いと、負極Nの表面全体に亘って被膜を形成することができず、レドックスシャトル現象の発生を効果的に抑制することができない。電解質濃度の上限は、リチウムイオンが電解液Lを移動可能な濃度(例えば、4mol/l)に設定できる。

20

【0021】

次に、本発明の効果を確認するために実験を行った。先ず、実験1では、以下のように正極Pを作成した。即ち、基体1を厚さが0.020mmのNi箔とし、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。得られた正極集電体P1を熱CVD装置の処理室内に載置し、処理室内にアセチレン200sccmと窒素1000sccmを供給し、作動圧力:1気圧、温度:750、成長時間:10分の条件で、正極集電体P1表面に垂直配向させてカーボンナノチューブ4を800μmの長さで成長させた。カーボンナノチューブ4上に顆粒状の硫黄を配置し、これを管状炉内に配置し、Ar雰囲気下で120、5分加熱してカーボンナノチューブ4を硫黄5で覆うことにより、正極Pを作製した。直径14mmの正極Pを用い、負極Nは直径15mm、厚さ0.6mmの金属リチウムとし、これら正極P及び負極Nを多孔ポリプロピレン製のセパレータSを介して対向させ、セパレータSに電解液Lを保持させてリチウム硫黄二次電池のコインセルを作製した。ここで、電解液Lとして、電解質をLiFSIとし、LiFSIをジエトキシエタン(DEE)及びジオキソラン(DOL)の混合溶液からなる溶媒(混合比9:1)に溶解させて濃度を2mol/lに調整したものをを用いた。このように作製したコインセルを発明品とした。また、電解質をLiTFSIとした点以外は上記発明品と同様に作製したコインセルを比較品とした。これら発明品及び比較品について充放電効率(=充電容量/放電容量)を夫々測定し、その測定結果を図3に示す。発明品では陰極NにてLiFSIが還元されて陰極N表面に被膜が形成され、ポリサルファイドとリチウム(陰極)との反応を抑制できる一方で、比較品ではレドックスシャトル現象が起こり、充放電効率が85%以下と低いことが確認された。

30

40

【0022】

実験2では、上記実験1で作製した発明品及び比較品について放電レートを0.2Cとして放電容量(mAh/g)のサイクル特性を測定し、その測定結果を図4示す。これによれば、発明品ではレドックスシャトル現象を防止するために従来例の如く硝酸リチウム

50

を添加する必要がないため、50サイクル目でも1100mAh/g以上という高い放電容量が得られることが確認された。尚、比較品も高い放電容量を示すことが確認されたが、実験1に示す如く充放電効率が低いという問題がある。

【0023】

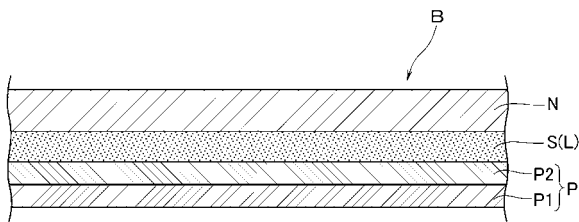
以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記のものに限定されない。上記実施形態では、触媒層の表面にカーボンナノチューブを成長させ、カーボンナノチューブ表面を硫黄で被覆して得られた正極Pを用いる場合を例に説明したが、触媒層の表面に硫黄を公知の塗布法により形成することで得られる正極を用いる場合にも本発明を適用することができる。但し、カーボンナノチューブを硫黄で覆うものの方が硫黄量が多く、電解液Lへのポリサルファイドの溶出量が多くなり、レドックスシャトル現象が起こりやすいため、上記実施形態の如くカーボンナノチューブを硫黄で覆う場合に適用するとより効果的である。

【符号の説明】

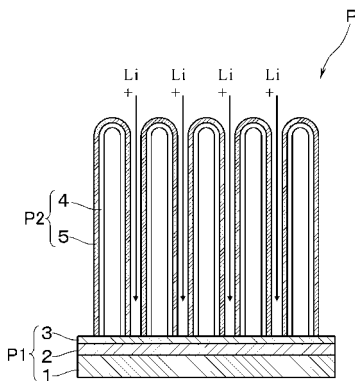
【0024】

B...リチウム硫黄二次電池、P...正極、N...負極、L...電解液、P1...集電体、1...基体、4...カーボンナノチューブ、5...硫黄。

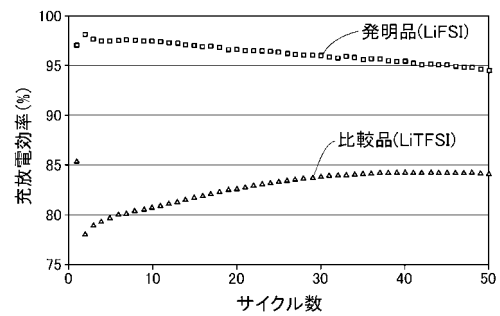
【図1】



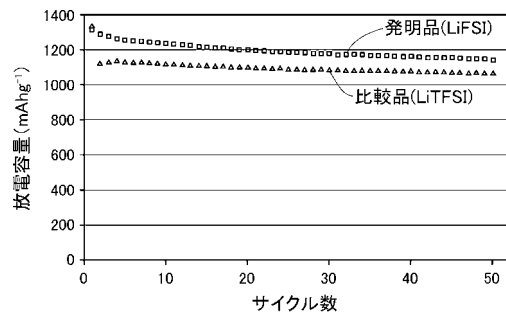
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(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) 5H017 AA03 AS02 AS10 BB08 CC01 CC03 DD05 EE01 EE04 HH05  
HH06  
5H029 AJ05 AK05 AL02 AL06 AL08 AL11 AL12 AM02 AM04 AM06  
AM07 BJ12 CJ22 DJ07 DJ08 DJ13 EJ04 HJ10 HJ12  
5H050 AA07 BA15 CA11 CB02 CB07 CB09 CB11 CB12 DA04 DA06  
DA07 DA09 EA08 FA09 FA13 FA18 GA22 HA10 HA12