

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6540887号
(P6540887)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 10/0569 (2010.01)

H O 1 M 4/36 A

H O 1 M 2/10 (2006.01)

H O 1 M 10/0569

H O 1 M 10/054 (2010.01)

H O 1 M 2/10 E

請求項の数 20 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-508426 (P2018-508426)
 (86) (22) 出願日 平成29年1月19日(2017.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/001659
 (87) 国際公開番号 W02017/168976
 (87) 国際公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)
 審査請求日 平成30年8月29日(2018.8.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-69667 (P2016-69667)
 (32) 優先日 平成28年3月30日(2016.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006231
 株式会社村田製作所
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 (74) 代理人 100112874
 弁理士 渡邊 薫
 (72) 発明者 松本 隆平
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 (72) 発明者 森 大輔
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内
 (72) 発明者 中山 有理
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
 株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多価イオン二次電池用正極活物質、多価イオン二次電池用正極、多価イオン二次電池、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具及び電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄を含み、

該硫黄が、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフエンをスルホン酸系化合物でドーブした導電性ポリマーであり、

該ポリエチレンジオキシチオフエンと該スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）は、1：0.2～1：100である、多価イオン二次電池用正極活物質。

【請求項2】

前記ポリエチレンジオキシチオフエンと前記スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）が、1：0.5～1：25である、請求項1に記載の多価イオン二次電池用正極活物質。

【請求項3】

硫黄を含み、

該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

該硫黄と該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比（硫黄：導電性ポリマー）は、1：0.4～1：0.001である、多価イオン二次電池用正極活物質。

。

10

20

【請求項 4】

前記硫黄と前記ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比が、 $1 : 0.4 \sim 1 : 0.01$ である、請求項 3 に記載の多価イオン二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

正極活物質を少なくとも含み、

該正極活物質が硫黄を含み、

該硫黄が、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフエンをスルホン酸系化合物でドーブした導電性ポリマーであり、

該ポリエチレンジオキシチオフエンと該スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）は、 $1 : 0.2 \sim 1 : 100$ である、多価イオン二次電池用正極。

10

【請求項 6】

前記ポリエチレンジオキシチオフエンと前記スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）が、 $1 : 0.5 \sim 1 : 25$ である、請求項 5 に記載の多価イオン二次電池用正極。

【請求項 7】

硫黄と炭素材料とを含有する硫黄炭素複合体を少なくとも含み、

該硫黄炭素複合体が、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

20

該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフエンをスルホン酸系化合物でドーブした導電性ポリマーであり、

該ポリエチレンジオキシチオフエンと該スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）は、 $1 : 0.2 \sim 1 : 100$ である、多価イオン二次電池用正極。

【請求項 8】

前記ポリエチレンジオキシチオフエンと前記スルホン酸系化合物との質量比（ポリエチレンジオキシチオフエン：スルホン酸系化合物）が、 $1 : 0.5 \sim 1 : 25$ である、請求項 7 に記載の多価イオン二次電池用正極。

【請求項 9】

30

正極活物質を少なくとも含み、

該正極活物質が硫黄を含み、

該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

該硫黄と該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比（硫黄：導電性ポリマー）は、 $1 : 0.4 \sim 1 : 0.001$ である、多価イオン二次電池用正極。

【請求項 10】

前記硫黄と前記ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比が、 $1 : 0.4 \sim 1 : 0.01$ である、請求項 9 に記載の多価イオン二次電池用正極。

【請求項 11】

40

硫黄と炭素材料とを含有する硫黄炭素複合体を少なくとも含み、

該硫黄炭素複合体が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされ、

該硫黄炭素複合体と該ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比（硫黄炭素複合体：導電性ポリマー）は、 $1 : 0.4 \sim 1 : 0.001$ である、多価イオン二次電池用正極。

【請求項 12】

前記硫黄炭素複合体と前記ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーとの質量比が、 $1 : 0.4 \sim 1 : 0.01$ である、請求項 11 に記載の多価イオン二次電池用正極。

50

【請求項 13】

請求項 5 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、を備え、
該電解液が、スルホンを含む溶媒と、該溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン二次電池。

【請求項 14】

前記スルホンを含む溶媒が、エチル - n - プロピルスルホンを含む溶媒である、請求項 13 に記載の多価イオン二次電池。

【請求項 15】

前記金属塩がマグネシウム塩である、請求項 13 又は 14 に記載の多価イオン二次電池。

10

【請求項 16】

請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池と、
前記多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、
該制御部の指示に応じて前記多価イオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と、
を備える、電池パック。

【請求項 17】

請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池と、
該多価イオン二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、該駆動力に応じて駆動する駆動部と、
該多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、を備える、電動車両。

20

【請求項 18】

請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池と、
該多価イオン二次電池から電力が供給される 1 または 2 以上の電気機器と、
該多価イオン二次電池からの該電気機器に対する電力供給を制御する制御部と、を備える、電力貯蔵システム。

【請求項 19】

請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池と、
該多価イオン二次電池から電力が供給される可動部と、を備える、電動工具。

30

【請求項 20】

請求項 13 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の多価イオン二次電池を電力供給源として備える、電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、多価イオン二次電池用正極活物質、多価イオン二次電池用正極及び多価イオン二次電池に関する。より詳しくは、多価イオン二次電池用正極活物質、多価イオン二次電池用正極及び多価イオン二次電池、並びに電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具及び電子機器に関する。

40

【背景技術】

【0002】

多価イオン二次電池は、電池性能の観点、電極反応物質の資源埋蔵量の観点、コストの観点、安全性の観点等から、近年、注目されている電池であり、多価イオン二次電池に関する研究開発は盛んに行われている。

【0003】

多価イオン二次電池の一例であるマグネシウムイオン二次電池は、マグネシウムが、一価イオン二次電池の一例であるリチウムイオン電池で用いられるリチウムに比べて、酸化還元反応によって取り出すことができる単位体積当たりの電気量が大きく、さらに、資源的に豊富ではるかに安価であって、電池に用いた場合の安全性が高いことから、リチウム

50

イオン電池に代わる次世代の二次電池として期待されている。

【 0 0 0 4 】

一価イオン二次電池としては、導電性高分子である、ポリアニリン (P A N I)、ポリピロール (P P Y) 及びポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン) (P E D O T) でコーティングされた硫黄ナノ粒子を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている (非特許文献 1 を参照)。

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 非特許文献 1 】 N A N O L E T T E R S ; U n d e r s t a n d i n g t h e R o l e o f D i f f e r e n t C o n d u c t i v e P o l y m e r s i n I m p r o v i n g t h e N a n o s t r u c t u r e d S u l f u r C a t h o d e P e r f o r m a n c e

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、非特許文献 1 で提案された技術は一価イオン二次電池の電池特性の向上に関する技術であり、多価イオン二次電池の電池特性を向上させる技術ではない。上述したとおり多価イオン二次電池は、次世代の二次電池として期待されて研究開発が盛んに行われているが、多価イオン二次電池の電池特性を向上させるためには種々の検討が必要であり、未だ、電池特性の向上につながらないのが現状である。

20

【 0 0 0 7 】

そこで、本技術は、このような状況に鑑みてなされたものであり、優れた電池特性を得ることができる多価イオン二次電池用正極活物質及び多価イオン二次電池用正極、並びに優れた電池特性を有する多価イオン二次電池及びその多価イオン二次電池を備える電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具及び電子機器を提供することを主目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上述の目的を解決するために鋭意研究を行った結果、多価イオン二次電池に、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーを用いることによって、電池特性を飛躍的に向上させることに成功し、本技術を完成するに至った。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち、本技術では、まず、硫黄を含み、該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極活物質を提供する。

また、本技術では、正極活物質を少なくとも含み、該正極活物質が硫黄を含み、該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極を提供する。

40

さらに、本技術では、硫黄と炭素材料とを含有する硫黄炭素複合体を少なくとも含み、該硫黄炭素複合体が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極を提供する。

そして、本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、を備え、該電解液が、スルホンを含む溶媒と、該溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン二次電池を提供する。

また、本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、を備え、該電解液が、スルホンを含む溶媒と、該溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン二次電池を提供する。

前記金属塩がマグネシウム塩であってもよい。

50

【 0 0 1 0 】

本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池と、該多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、該制御部の指示に応じて該多価イオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と、を備える、電池パックを提供する。

また、本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池と、該多価イオン二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、該駆動力に応じて駆動する駆動部と、該多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、を備える、電動車両を提供する。

さらに、本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池と、該多価イオン二次電池から電力が供給される1または2以上の電気機器と、該多価イオン二次電池からの該電気機器に対する電力供給を制御する制御部と、を備える、電力貯蔵システムを提供する。

10

【 0 0 1 1 】

本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池と、該多価イオン二次電池から電力が供給される可動部と、を備える、電動工具を提供する。

また、本技術では、本技術に係る多価イオン二次電池を電力供給源として備える、電子機器を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 2 】

本技術によれば、電池特性を向上することができる。なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるものではなく、本技術中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 図 1 】 実施例 1 で合成された S - P E D O T N a n o s p h e r e の S E M 画像 (X 1 , 0 0 0 、 X 1 0 , 0 0 0 、 X 5 0 , 0 0 0) を示す図である。

【 図 2 】 実施例 で用いられたコイン電池セルの概略図である。

【 図 3 】 正極活物質として S - P E D O T N a n o s p h e r e を用いた M g - S 電池の初期放電容量と、正極活物質として未処理硫黄 (B a r e S) を用いた M g - S 電池の初期放電容量との比較結果を示す図である。

【 図 4 】 正極活物質として S - P E D O T N a n o s p h e r e を用いた M g - S 電池の 2 4 時間後の開回路電圧と、正極活物質として未処理硫黄 (B a r e S) を用いた M g - S 電池の 2 4 時間後の開回路電圧との比較結果を示す図である。

30

【 図 5 】 P E D O T - P S S でコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた M g - S 電池の初期放電容量と硫黄炭素複合体 (未処理硫黄) を用いた M g - S 電池の初期放電容量との比較結果を示す図である。

【 図 6 】 多価イオン二次電池の適用例 (電池パック) の構成を表すブロック図である。

【 図 7 】 多価イオン二次電池の適用例 (電動車両) の構成を表すブロック図である。

【 図 8 】 多価イオン二次電池の適用例 (電力貯蔵システム) の構成を表すブロック図である。

【 図 9 】 多価イオン二次電池の適用例 (電動工具) の構成を表すブロック図である。

【 発明を実施するための形態 】

40

【 0 0 1 4 】

以下、本技術を実施するための好適な形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本技術の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

【 0 0 1 5 】

なお、説明は以下の順序で行う。

- 1 . 第 1 の実施形態 (多価イオン二次電池用正極活物質)
- 2 . 第 2 の実施形態 (多価イオン二次電池用正極)
- 3 . 第 3 の実施形態 (多価イオン二次電池用正極)
- 4 . 第 4 の実施形態 (多価イオン二次電池)

50

- 5. 第5の実施形態（多価イオン二次電池）
- 6. 多価イオン二次電池の用途
 - 6-1. 多価イオン二次電池の用途の概要
 - 6-2. 第6の実施形態（電池パック）
 - 6-3. 第7の実施形態（電動車両）
 - 6-4. 第8の実施形態（電力貯蔵システム）
 - 6-5. 第9の実施形態（電動工具）
 - 6-6. 第10の実施形態（電子機器）

【0016】

< 1. 第1の実施形態（多価イオン二次電池用正極活物質） >

10

本技術に係る第1の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質は、硫黄を含み、硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極活物質である。

【0017】

ここで、多価イオン二次電池とは、例えば、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）やアルミニウムイオン（ Al^{3+} ）等のように、イオン化したときに価数が2以上の陽イオン（カチオンともいう。）が、電極反応物質（充放電時の電気伝導を担う物質）となる電池をいう。すなわち、多価イオン二次電池では、1つの原子から陽イオン（カチオン）の価数に対応した複数の電子を取り出し、電気エネルギーとして利用することができる。したがって、1価の陽イオン（カチオン）であるリチウムイオンが電極反応物質（充放電時の電気伝導を担う物質）となるリチウムイオン二次電池に比べて、優れた電池特性（高い電気容量、高いエネルギー密度等）が見込まれる。

20

【0018】

本技術に係る第1の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質に含まれる硫黄は、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄である。硫黄は硫黄ナノ粒子（硫黄ナノスフェア）でもよい。硫黄ナノ粒子（硫黄ナノスフェア）は球状であることが好ましい。硫黄ナノ粒子は様々な方法で製造することができる。例えば、適切な界面活性剤の存在下で、水溶液中で硫化ナトリウムを還元する手法や、水溶液中でチオ硫酸ナトリウムを酸と混合する手法などが知られている。界面活性剤種類や原料濃度により、粒子径をコントロールすることが可能である

30

【0019】

硫黄がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる量を、硫黄（S）とポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマー（導電性ポリマー）との質量比（S：導電性ポリマー）で表すと、質量比は、電池特性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、1：0.4～1：0.001であることが好ましく、1：0.4～1：0.01であることがより好ましい。

【0020】

硫黄がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる状態は、硫黄の表面全体にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよいし、硫黄の表面の少なくとも一部にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよい。また、硫黄の内部の少なくとも一部にもポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーが浸透（付着）していてもよい。

40

【0021】

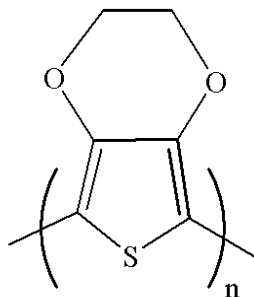
ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、ポリエチレンジオキシチオフエン（poly(ethylenedioxy)thiophene、以下、PEDOTと称する場合がある。）をスルホン酸系化合物でドーブした導電性ポリマーである。ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）も導電性ポリマーであり、下記の構造式（1）に示される。

【0022】

50

【化 1】

構造式 (1) :



10

【 0 0 2 3 】

スルホン酸系化合物は、スルホ基 ($-SO_3H$) を含む化合物であれば特に限定されないが具体例としては、カンファスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリメタクリルスルホン酸等のポリスルホン酸が挙げられる。具体例の中では、カンファスルホン酸が好ましい。なお、ポリビニル硫酸は、 $-O-SO_3H$ を有し、スルホ基 ($-SO_3H$) を含むので、スルホン酸系化合物の具体例の 1 つである。

【 0 0 2 4 】

ドーブ量を、ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT) とスルホン酸系化合物との質量比 (PEDOT : スルホン酸系化合物) で表すと、質量比は、導電性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、 $1:0.2 \sim 1:100$ であることが好ましく、 $1:0.5 \sim 1:25$ であることがより好ましい。

20

【 0 0 2 5 】

本技術に係る第 1 の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質によれば、優れた電池特性を得ることができる。本技術に係る第 1 の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質は、電池特性の向上に寄与し、特に、電気容量の向上、サイクル特性の向上等に寄与する。また、本技術に係る第 1 の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質は、電気容量のうち、初期電気容量の向上に寄与することが顕著であり、初期電気容量のうち、初期放電容量の向上に寄与することが特に顕著である。

【 0 0 2 6 】

ポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT) をスルホン酸系化合物でドーブしたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは導電性高分子であるため、絶縁体である硫黄の電子伝導性の向上に寄与し、硫黄の反応性向上に寄与していることが考えられる。ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄を含む本技術に係る第 1 の実施形態の多価イオン二次電池用正極活物質は、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄 (未処理の硫黄) を含む正極活物質に対して、反応効率が高く、ほぼ硫黄の理論容量分の反応をする。

30

【 0 0 2 7 】

< 2 . 第 2 の実施形態 (多価イオン二次電池用正極) >

本技術に係る第 2 の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、正極活物質を少なくとも含み、正極活物質が硫黄を含み、該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極である。

40

【 0 0 2 8 】

本技術に係る第 2 の実施形態の多価イオン二次電池用正極に少なくとも含まれる正極活物質に含まれる硫黄は、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄である。硫黄は硫黄ナノ粒子 (硫黄ナノスフェア) でもよい。硫黄ナノ粒子 (硫黄ナノスフェア) は球状であることが好ましい。硫黄ナノ粒子の一般的な製造方法は上記のとおりである。

【 0 0 2 9 】

50

硫黄がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる量を、硫黄（S）とポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマー（導電性ポリマー）との質量比（S：導電性ポリマー）で表すと、質量比は、電池特性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、1：0.4～1：0.001であることが好ましく、1：0.4～1：0.01であることがより好ましい。

【0030】

硫黄がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる状態は、硫黄の表面全体にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよいし、硫黄の表面の少なくとも一部にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよい。また、硫黄の内部の少なくとも一部にもポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーが浸透（付着）していてもよい。

10

【0031】

ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、上記のとおり、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）をスルホン酸系化合物でドーブしたポリマーである。また、スルホン酸系化合物は、特に限定されず、スルホン酸系化合物の具体例は上記のとおりであり、具体例の中で、カンファスルホン酸が好ましい。

【0032】

ドーブ量を、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）とスルホン酸系化合物との質量比（PEDOT：スルホン酸系化合物）で表すと、質量比は、導電性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、1：0.2～1：100であることが好ましく、1：0.5～1：25であることがより好ましい。

20

【0033】

（集電体）

本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、集電体を含んでもよい。集電体は、例えば、アルミニウム、ニッケル又はステンレス等の導電性材料により形成されている。

【0034】

（結着剤）

本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、結着剤を含んでもよい。結着剤は、例えば、合成ゴム、高分子材料等のうちのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいるものが挙げられる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、エチレンプロピレンジエン等が挙げられる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド等が挙げられる。

30

【0035】

（導電剤）

本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、導電剤を含んでもよい。導電剤は、例えば、炭素材料等のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいるものが挙げられる。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック等が挙げられる。なお、導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料、導電性高分子等でもよい。

40

【0036】

本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、上述した以外の添加剤等の材料を更に含んでもよい。

【0037】

本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極によれば、優れた電池特性を得ることができる。本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、電池特性の向上に寄与し、特に、電気容量の向上、サイクル特性の向上等に寄与する。また、本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、電気容量のうち、初期電気容量の向上に寄与することが顕著であり、初期電気容量のうち、初期放電容量の向上に寄与することが特に顕著である。

50

【 0 0 3 8 】

ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）をスルホン酸系化合物でドーブしたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは導電性高分子であるため、絶縁体である硫黄の電子伝導性の向上に寄与し、硫黄の反応性向上に寄与していることが考えられる。ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄を含む正極活物質を少なくとも含む本技術に係る第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄（未処理の硫黄）を含む正極活物質を少なくとも含む正極に対して、反応効率がよく、ほぼ硫黄の理論容量分の反応をする。

【 0 0 3 9 】

< 3 . 第3の実施形態（多価イオン二次電池用正極） >

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、硫黄と炭素材料とを含有する硫黄炭素複合体を少なくとも含み、硫黄炭素複合体が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極である。

【 0 0 4 0 】

[硫黄炭素複合体]

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極に少なくとも含まれる硫黄炭素複合体は硫黄と炭素材料とを含有する。硫黄は正極活物質として含まれていてもよい。硫黄は硫黄ナノ粒子（硫黄ナノスフェア）でもよい。硫黄ナノ粒子（硫黄ナノスフェア）は球状であることが好ましい。炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック等が挙げられ、ケチエンブラックが好ましい。硫黄炭素複合体における硫黄と炭素材料との質量比は任意でよいが、99 : 1 ~ 1 : 4であることが好ましく、4 : 1 ~ 1 : 4であることがより好ましい。この好ましい質量比及びより好ましい質量比により、硫黄炭素複合体は、電気容量の更なる向上、電気容量のうち、初期電気容量の更なる向上に寄与することができ、そして、初期電気容量のうち、初期放電容量の更なる向上に寄与することができる。硫黄炭素複合体は、硫黄と炭素材料とを混合することによって得られる。

【 0 0 4 1 】

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極に少なくとも含まれる硫黄炭素複合体は、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄複合体である。ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは、上記のとおり、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）をスルホン酸系化合物でドーブしたポリマーである。また、スルホン酸系化合物は、特に限定されず、スルホン酸系化合物の具体例は上記のとおりであり、具体例の中で、ポリスチレンスルホン酸が好ましい。

【 0 0 4 2 】

硫黄炭素複合体がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる量を、硫黄炭素複合体とポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマー（導電性ポリマー）との質量比（硫黄炭素複合体 : 導電性ポリマー）で表すと、質量比は、電池特性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、1 : 0.4 ~ 1 : 0.001であることが好ましく、1 : 0.4 ~ 1 : 0.01であることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

硫黄炭素複合体がポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーによってコーティングされる状態は、硫黄炭素複合体の表面全体にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよいし、硫黄炭素複合体の表面の少なくとも一部にポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーがコーティングされてもよい。また、硫黄炭素複合体の内部の少なくとも一部にもポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーが浸透（付着）していてもよい。

【 0 0 4 4 】

ドーブ量を、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）とスルホン酸系化合物との質量比（PEDOT：スルホン酸系化合物）で表すと、質量比は、導電性の向上を図ることができれば、任意の比率でよいが、1：0.2～1：100であることが好ましく、1：0.5～1：25であることがより好ましい。

【0045】

（集電体）

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、集電体を含んでもよい。集電体は、例えば、アルミニウム、ニッケル又はステンレス等の導電性材料により形成されていてよい。

【0046】

（結着剤）

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、結着剤を含んでもよい。結着剤は、例えば、合成ゴム、高分子材料等のうちのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいるものが挙げられる。合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴム、エチレンプロピレンジエン等が挙げられる。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド等が挙げられる。

【0047】

（導電剤）

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、導電剤を含んでもよい。導電剤は、例えば、炭素材料等のうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいるものが挙げられる。この炭素材料は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケチエンブラック等が挙げられる。なお、導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料、導電性高分子等でもよい。

【0048】

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、上述した以外の添加剤等の材料を更にも含んでもよい。

【0049】

本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極によれば、優れた電池特性を得ることができる。本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、電池特性の向上に寄与し、特に、電気容量の向上、サイクル特性の向上等に寄与する。また、本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、電気容量のうち、初期電気容量の向上に寄与することが顕著であり、初期電気容量のうち、初期放電容量の向上に寄与することが特に顕著である。

【0050】

ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）をスルホン酸系化合物でドーブしたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーは導電性高分子であるため、絶縁体である硫黄の電子伝導性の向上に寄与し、硫黄の反応性向上に寄与していることが考えられる。ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄炭素複合体を含む本技術に係る第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄炭素複合体（未処理の硫黄炭素複合体）を含む正極に対して、反応効率が高く、ほぼ硫黄の理論容量分の反応をする。

【0051】

< 4. 第4の実施形態（多価イオン二次電池） >

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池は、第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、を備え、電解液が、スルホンを含む溶媒と、溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン二次電池である。本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池に備えられる第2の実施形態の多価イオン二次電池用正極は上記のとおりである。

【0052】

〔電解液〕

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池に備えられる電解液は、スルホンを含む溶媒と、溶媒に溶解した金属塩とを有する。スルホンを含む溶媒は、スルホンとスルホン以外の少なくとも1種の化合物からなる溶媒でもよいし、スルホンからなる溶媒でもよい。

【0053】

〔スルホン〕

スルホンを含む溶媒に含まれるスルホンは、典型的には、 $R_1 R_2 SO_2$ （式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基を表す。）で表されるアルキルスルホンまたはアルキルスルホン誘導体である。

【0054】

ここで、 R_1 、 R_2 の種類（炭素数および組み合わせ）は特に限定されず、必要に応じて選ばれる。 R_1 、 R_2 の炭素数はいずれも好適には4以下である。また、 R_1 の炭素数と R_2 の炭素数との和は、好適には4以上7以下であるが、これに限定されるものではない。 R_1 、 R_2 は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などである。アルキルスルホンは、具体的には、ジメチルスルホン（DMS）、メチルエチルスルホン（MES）、メチル-*n*-プロピルスルホン（MnPS）、メチル-*i*-プロピルスルホン（MiPS）、メチル-*n*-ブチルスルホン（MnBS）、メチル-*i*-ブチルスルホン（MiBS）、メチル-*s*-ブチルスルホン（MsBS）、メチル-*t*-ブチルスルホン（MtBS）、エチルメチルスルホン（EMS）、ジエチルスルホン（DES）、エチル-*n*-プロピルスルホン（EnPS）、エチル-*i*-プロピルスルホン（EiPS）、エチル-*n*-ブチルスルホン（EnBS）、エチル-*i*-ブチルスルホン（EiBS）、エチル-*s*-ブチルスルホン（EsBS）、エチル-*t*-ブチルスルホン（EtBS）、ジ-*n*-プロピルスルホン（DnPS）、ジ-*i*-プロピルスルホン（DiPS）、*n*-プロピル-*n*-ブチルスルホン（nPNBS）、*n*-ブチルエチルスルホン（nBES）、*i*-ブチルエチルスルホン（iBES）、*s*-ブチルエチルスルホン（sBES）およびジ-*n*-ブチルスルホン（DnBS）からなる群より選ばれた少なくとも一種である。アルキルスルホン誘導体は、例えば、エチルフェニルスルホン（EPHS）である。

【0055】

（非極性溶媒）

スルホンを含む溶媒には、非極性溶媒が含まれていてもよい。非極性溶媒は、必要に応じて選ばれるが、好適には、誘電率およびドナー数がいずれも20以下である非水溶媒である。この非極性溶媒は、より具体的には、例えば、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、エステルおよび鎖状炭酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも一種である。芳香族炭化水素は、例えば、トルエン、ベンゼン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1-メチルナフタレンなどである。エーテルは、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどである。ケトンは、例えば、4-メチル-2-ペンタノンなどである。エステルは、例えば、酢酸メチル、酢酸エチルなどである。鎖状炭酸エステルは、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルなどである。

【0056】

〔金属塩〕

金属塩に含まれる金属はイオン化した時に2価以上の陽イオンが生成する金属であれば任意の金属でよいが、マグネシウム（Mg）塩、カルシウム（Ca）塩等の2族元素の金属塩、アルミニウム（Al）等の他の軽金属の金属塩等が好ましく、マグネシウム（Mg）塩がより好ましい。

【0057】

〔マグネシウム塩〕

マグネシウム塩は、例えば、塩化マグネシウム（ $MgCl_2$ ）、臭化マグネシウム（ $MgBr_2$ ）、ヨウ化マグネシウム（ MgI_2 ）、過塩素酸マグネシウム（ $Mg(ClO_4)_2$ ）などである。

)₂)、テトラフルオロホウ酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$)、ヘキサフルオロリン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$)、ヘキサフルオロヒ酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$)、パーフルオロアルキルスルホン酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{Rf1SO}_3)_2$; Rf1 はパーフルオロアルキル基) およびパーフルオロアルキルスルホニルイミド酸マグネシウム ($\text{Mg}((\text{Rf2SO}_2)_2\text{N})_2$; Rf2 はパーフルオロアルキル基)、ヘキサアルキルジシアジドマグネシウム ($\text{Mg}(\text{HRDS})_2$; R はアルキル基) からなる群より選ばれた少なくとも一種を含む。これらのマグネシウム塩の中でも、 MgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) が特に好適なものである。

【0058】

(添加剤)

電解液は、必要に応じて更に添加剤を含有してもよい。

【0059】

添加剤は、例えば、金属イオンがリチウム (Li)、アルミニウム (Al)、ベリリウム (Be)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、スズ (Sn)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) およびランタン (La) からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子または原子団の陽イオンからなる塩である。あるいは、添加剤は、水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ベンジル基、アミド基、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、過塩素酸イオン (ClO_4^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロヒ酸イオン (AsF_6^-)、パーフルオロアルキルスルホン酸イオン (Rf1SO_3^- ; Rf1 はパーフルオロアルキル基) およびパーフルオロアルキルスルホニルイミドイオン ($(\text{Rf2SO}_2)_2\text{N}^-$; Rf2 はパーフルオロアルキル基) からなる群より選ばれた少なくとも一種の原子、有機基または陰イオンからなる塩であってもよい。この添加剤の添加により、電解液のイオン伝導度の向上を図ることができる。

【0060】

電解液中における、マグネシウム塩に対するスルホンのモル比は、例えば4以上35以下であり、典型的には6以上16以下であり、好適には7以上9以下であるが、これに限定されるものではない。この電解液は、典型的には、マグネシウムにスルホンが配位した4配位2量体構造を有するマグネシウム錯体を含有する。

【0061】

(電解液の製造方法)

電解液の製造方法は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0062】

まず、アルコールにマグネシウム塩を溶解させる。マグネシウム塩としては、好適には無水マグネシウム塩が用いられる。通常、マグネシウム塩はスルホンには溶解しないが、アルコールには良く溶解する。こうしてアルコールにマグネシウム塩を溶解させると、マグネシウムにアルコールが配位する。アルコールは、例えば、既に述べたものの中から必要に応じて選ばれる。アルコールとしては、好適には、脱水アルコールが用いられる。次に、こうしてアルコールにマグネシウム塩を溶解させた溶液にスルホンを溶解させる。この後、この溶液を減圧下で加熱することによりアルコールを除去する。こうしてアルコールを除去する過程で、マグネシウムに配位したアルコールがスルホンと交換(あるいは置換)する。以上により、目的とする電解液が製造される。

【0063】

非エーテル系溶媒であるスルホンを用いて、マグネシウム金属に対して使用可能で、室温で電気化学的に可逆なマグネシウムの析出溶解反応を示すマグネシウムイオン含有非水電解液を得ることができる。この電解液は、一般にTHFのようなエーテル系溶媒よりも沸点が高いため揮発性が低く、安全性も高いスルホンを溶媒に用いているため、取り扱いが容易になることから、例えばマグネシウムイオン電池を製造する場合のプロセスの大幅な簡略化を図ることができる。また、この電解液は、THFを溶媒に用いた従来のマグネ

10

20

30

40

50

シウム電解液に比べて電位窓が広いこと、マグネシウムイオン二次電池の正極材料の選択肢が広がり、実現することができる二次電池の電圧、すなわちエネルギー密度の向上を図ることができる。さらに、この電解液は組成が単純であるため、電解液自体のコストの大幅な低減を図ることができる。

【0064】

また、電解液の別の製造方法として、例えば、次のようにして製造することができる。

【0065】

まず、アルコールにマグネシウム塩を溶解させる。これによって、マグネシウムにアルコールが配位する。マグネシウム塩としては、好適には、無水マグネシウム塩が用いられる。アルコールは、例えば、既に述べたものの中から必要に応じて選ばれる。次に、こうしてアルコールにマグネシウム塩を溶解させた溶液にスルホン酸を溶解させる。次に、この溶液を減圧下で加熱することによりアルコールを除去する。こうしてアルコールを除去する過程で、マグネシウムに配位したアルコールがスルホン酸と交換する。その後、アルコールを除去した溶液に非極性溶媒を混合する。非極性溶媒は、例えば、既に述べたものの中から必要に応じて選ばれる。以上により、目的とする電解液が製造される。

【0066】

〔負極〕

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池に備えられる負極は、イオン化したときに多価イオン（価数が2以上の陽イオン、以下同じ。）となる金属の金属単体又は多価イオンとなる金属を含む合金からなるものが用いられる。そして、多価イオンとなる金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム等の2族元素の金属、アルミニウム等の他の軽金属が挙げられ、それらの金属単体又はそれらの合金からなるものが用いられる。好適には、多価イオンとなる金属として、マグネシウム金属単体又はマグネシウム合金からなるものが用いられ、典型的には板状あるいは箔状に形成されるが、これに限定されるものではなく、粉末を用いて形成することも可能である。また、負極として、マグネシウム金属単体、マグネシウム合金等をメッキしたメッキ箔が用いられてもよい。

【0067】

また、本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池に備えられる負極は、上記で述べた、集電体、結着剤、導電剤等を含んでいてもよい。

【0068】

（セパレータ）

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池はセパレータを備えていてもよい。セパレータは、正極と負極とを隔離して、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながら多価イオン（例えば、マグネシウムイオン二次電池であれば、マグネシウムイオンである。）を通過させるものである。このセパレータは、例えば、合成樹脂、セラミック、ガラスフィルター等のうちのいずれかの多孔質膜であり、2種類以上の多孔質膜を用いた積層膜でもよい。合成樹脂は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレンなどのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

【0069】

特に、セパレータは、例えば、上記した多孔質膜（基材層）と、その基材層の片面または両面に設けられた高分子化合物層とを含んでいてもよい。正極及び負極に対するセパレータの密着性を向上することができる。これにより、電解液の分解反応が抑制されると共に、基材層に含浸された電解液の漏液も抑制されるため、充放電を繰り返しても抵抗が上昇しにくくなると共に、電池膨れが抑制される。

【0070】

高分子化合物層は、例えば、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料を含んでいる。物理的強度に優れていると共に、電気化学的に安定だからである。ただし、高分子材料は、ポリフッ化ビニリデン以外の他の材料でもよい。この高分子化合物層を形成する場合には、例えば、高分子材料が溶解された溶液を基材層に塗布したのち、その基材層を乾燥させる。なお、溶液中に基材層を浸漬させたのち、その基材層を乾燥させてもよい。

【 0 0 7 1 】

(多価イオン二次電池の形状及び製造方法)

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具、電子機器等には、大型の多価イオン二次電池を適用してもよい。本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池の製造方法は、多価イオン二次電池の形状によって製造方法が異なるが、公知の方法で製造することができ、例えば、コイン型の多価イオン二次電池は、コイン電池缶にガasketを載せ、正極、セパレータ、負極、ステンレス鋼板等からなるスペーサー、コイン電池蓋の順に積層した後、スペーサーをコイン電池蓋に予めスポット溶接して、コイン電池缶をかしめて封止して製造することができる。

10

【 0 0 7 2 】

(多価イオン二次電池の動作)

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池の動作について説明をする。ここでは、本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池の一例である、マグネシウムイオン電池の動作について説明をする。

【 0 0 7 3 】

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池の一例のマグネシウムイオン電池においては、充電時には、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) が正極から電解液を通して負極に移動することにより電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄電する。放電時には、負極から電解液を通して正極にマグネシウムイオンが戻ることににより電気エネルギーを発生させる。

20

【 0 0 7 4 】

本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池は、優れた電池特性を有する。特に、本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池は、高い電気容量の効果、優れたサイクル特性の効果等を奏する。また、本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池は、電気容量のうち、高い初期電気容量の効果奏することが顕著であり、初期電気容量のうち、高い初期放電容量の効果奏することが特に顕著である。

【 0 0 7 5 】

ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄を用いて、本技術に係る第4の実施形態の多価イオン二次電池を駆動させると、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄(未処理の硫黄)を用いて多価イオン二次電池を駆動させたときに比べて、反応効率が高く、ほぼ硫黄の理論容量分の反応をする。

30

【 0 0 7 6 】

ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄を用いると、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄(未処理の硫黄)を用いるのと比べて、開回路電圧が高く維持されることから硫黄の電解液への溶出を抑制していることが考えられ、このことも初期電気容量、特に初期放電量の向上に寄与していると考えられる。

40

【 0 0 7 7 】

電解液は、任意のものではなく、多価イオン二次電池の一例であるマグネシウムイオン電池では、一般的に使用されているグリニャール系電解液よりは、スルホンを含む溶媒、好ましくは、エチル - n - プロピルスルホン ($ENPS$) を含む溶媒を有する電解液を用いることが硫黄の反応効率を十分に高める上で重要な場合がある。

【 0 0 7 8 】

< 5 . 第5の実施形態(多価イオン二次電池) >

本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池は、第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極と、負極と、電解液と、を備え、電解液が、スルホンを含む溶媒と、溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン二次電池である。本技術に係る第5の実施形態の

50

多価イオン二次電池に備えられる第3の実施形態の多価イオン二次電池用正極は上記のとおりである。

【0079】

本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池に備えられる、電解液、電解液に含まれるスルホンを含む溶媒及び金属塩、負極、並びにセパレータは、上記の<4>、第4の実施形態（多価イオン二次電池）>で述べたとおりである。本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池の形状及び製造方法、並びに本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池の動作も、上記の<4>、第4の実施形態（多価イオン二次電池）>で述べたとおりである。

【0080】

本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池は、優れた電池特性を有する。特に、本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池は、高い電気容量の効果、優れたサイクル特性の効果等を奏する。また、本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池は、電気容量のうち、高い初期電気容量の効果を奏することが顕著であり、初期電気容量のうち、高い初期放電容量の効果を奏することが特に顕著である。

【0081】

ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いて、本技術に係る第5の実施形態の多価イオン二次電池を駆動させると、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄炭素複合体（未処理の硫黄炭素複合体）を用いて多価イオン二次電池を駆動させるときに比べて、反応効率がよく、ほぼ硫黄の理論容量分の反応をする。

【0082】

ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いると、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされていない硫黄炭素複合体（未処理の硫黄炭素複合体）を用いるのと比べて、開回路電圧が高く維持されることから硫黄の電解液への溶出を抑制していることが考えられ、このことも初期電気容量、特に初期放電容量の向上に寄与していると考えられる。

【0083】

電解液は、任意のものではなく、多価イオン二次電池の一例であるマグネシウムイオン電池では、一般的に使用されているグリニャール系電解液よりは、スルホンを含む溶媒、好ましくは、エチル-n-プロピルスルホン（E n P S）を含む溶媒を有する電解液を用いることが硫黄の反応効率を十分に高める上で重要な場合がある。

【0084】

従来において、硫黄（未処理の硫黄）を含む正極を用いたマグネシウムイオン二次電池（Mg-S電池）は硫黄の理論容量1670mAhに対し、1100-1200mAh/g程度の反応効率にとどまっていた。これは、硫黄の電子伝導性の乏しさによる反応効率の低下や硫黄の電解液への溶出が原因と一般的に考えられている。硫黄に高い電子伝導性を付与する技術と溶出を抑制する技術とが、高電気容量や高エネルギー密度である多価イオン二次電池、特にマグネシウムイオン二次電池（Mg-S電池）を開発するために必須であることが考えられる。なお、PEDOTを用いた技術は、一価イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池（Li-S電池））でサイクル特性改善に関する報告例はあるが、電気容量の向上、特に初期放電容量の向上に関する効果は報告されていない。電池系が、一価イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池（Li-S電池））ではなく、多価イオン二次電池、特にマグネシウムイオン二次電池（Mg-S電池）であること、また、電解液も異なることから、一価イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池（Li-S電池））の公知例とは異なった新規な傾向が発現したと考えられる。

【0085】

<6. 多価イオン二次電池の用途>

多価イオン二次電池の用途について詳細に説明する。

【0086】

< 6 - 1 . 多価イオン二次電池の用途の概要 >

【 0 0 8 7 】

多価イオン二次電池の用途は、その多価イオン二次電池を駆動用の電源または電力蓄積用の電力貯蔵源などとして利用可能な機械、機器、器具、装置およびシステム（複数の機器などの集合体）などであれば、特に限定されない。電源として使用される多価イオン二次電池は、主電源（優先的に使用される電源）でもよいし、補助電源（主電源に代えて、または主電源から切り換えて使用される電源）でもよい。多価イオン二次電池を補助電源として利用する場合には、主電源の種類は二次電池に限られない。

【 0 0 8 8 】

多価イオン二次電池の用途は、例えば、以下の通りである。ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話機、ノート型パソコン、コードレス電話機、ヘッドホンステレオ、携帯用ラジオ、携帯用テレビおよび携帯用情報端末などの電子機器（携帯用電子機器を含む）である。電気シェーバなどの携帯用生活器具である。バックアップ電源およびメモリーカードなどの記憶用装置である。電動ドリルおよび電動鋸などの電動工具である。着脱可能な電源としてノート型パソコンなどに用いられる電池パックである。ペースメーカおよび補聴器などの医療用電子機器である。電気自動車（ハイブリッド自動車を含む）などの電動車両である。非常時などに備えて電力を蓄積しておく家庭用バッテリーシステムなどの電力貯蔵システムである。もちろん、上記以外の用途でもよい。

【 0 0 8 9 】

なかでも、多価イオン二次電池は、電池パック、電動車両、電力貯蔵システム、電動工具および電子機器などに適用されることが有効である。優れた電池特性が要求されるため、本技術の多価イオン二次電池を用いることで、有効に性能向上を図ることができるからである。なお、電池パックは、多価イオン二次電池を用いた電源であり、いわゆる組電池などである。電動車両は、多価イオン二次電池を駆動用電源として作動（走行）する車両であり、上記したように、多価イオン二次電池以外の駆動源を併せて備えた自動車（ハイブリッド自動車など）でもよい。電力貯蔵システムは、多価イオン二次電池を電力貯蔵源として用いるシステムである。例えば、家庭用の電力貯蔵システムでは、電力貯蔵源である多価イオン二次電池に電力が蓄積されているため、その電力を利用して家庭用の電気製品などが使用可能になる。電動工具は、多価イオン二次電池を駆動用の電源として可動部（例えばドリルなど）が可動する工具である。電子機器は、多価イオン二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。

【 0 0 9 0 】

ここで、多価イオン二次電池のいくつかの適用例について具体的に説明する。なお、以下で説明する各適用例の構成はあくまで一例であるため、適宜変更可能である。

【 0 0 9 1 】

< 6 - 2 . 第 6 の実施形態（電池パック） >

本技術に係る第 6 の実施形態の電池パックは、本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池と、多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、制御部の指示に応じて、多価イオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と、を備える、電池パックである。本技術に係る第 6 の実施形態の電池パックは、優れた電池特性を有する本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を備えているので、電池パックの性能向上につながる。

【 0 0 9 2 】

以下に、本技術に係る第 6 の実施形態の電池パックについて、図面を参照しながら説明する。

【 0 0 9 3 】

図 6 は、電池パックのブロック構成を表している。この電池パックは、例えば、プラスチック材料などにより形成された筐体 6 0 の内部に、制御部 6 1 と、電源 6 2 と、スイッチ部 6 3 と、電流測定部 6 4 と、温度検出部 6 5 と、電圧検出部 6 6 と、スイッチ制御部 6 7 と、メモリ 6 8 と、温度検出素子 6 9 と、電流検出抵抗 7 0 と、正極端子 7 1 および

10

20

30

40

50

負極端子 72 とを備えている。

【0094】

制御部 61 は、電池パック全体の動作（電源 62 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、中央演算処理装置（CPU）などを含んでいる。電源 62 は、1 または 2 以上の多価イオン二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 62 は、例えば、2 以上の多価イオン二次電池を含む組電池であり、それらの二次電池の接続形式は、直列でもよいし、並列でもよいし、双方の混合型でもよい。一例を挙げると、電源 62 は、2 並列 3 直列となるように接続された 6 つの多価イオン二次電池を含んでいる。

【0095】

スイッチ部 63 は、制御部 61 の指示に応じて電源 62 の使用状態（電源 62 と外部機器との接続の可否）を切り換えるものである。このスイッチ部 63 は、例えば、充電制御スイッチ、放電制御スイッチ、充電用ダイオードおよび放電用ダイオード（いずれも図示せず）などを含んでいる。充電制御スイッチおよび放電制御スイッチは、例えば、金属酸化物半導体を用いた電界効果トランジスタ（MOSFET）などの半導体スイッチである。

10

【0096】

電流測定部 64 は、電流検出抵抗 70 を用いて電流を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するものである。温度検出部 65 は、温度検出素子 69 を用いて温度を測定して、その測定結果を制御部 61 に出力するようになっている。この温度測定結果は、例えば、異常発熱時において制御部 61 が充放電制御を行う場合や、制御部 61 が残容量の算出時において補正処理を行う場合などに用いられる。電圧検出部 66 は、電源 62 中における多価イオン二次電池の電圧を測定して、その測定電圧をアナログ - デジタル変換して制御部 61 に供給するものである。

20

【0097】

スイッチ制御部 67 は、電流測定部 64 および電圧検出部 66 から入力される信号に応じて、スイッチ部 63 の動作を制御するものである。

【0098】

このスイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過充電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（充電制御スイッチ）を切断して、電源 62 の電流経路に充電電流が流れないように制御する。これにより、電源 62 では、放電用ダイオードを介して放電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、充電時に大電流が流れた場合に、充電電流を遮断するようになっている。

30

【0099】

また、スイッチ制御部 67 は、例えば、電池電圧が過放電検出電圧に到達した場合に、スイッチ部 63（放電制御スイッチ）を切断して、電源 62 の電流経路に放電電流が流れないようにする。これにより、電源 62 では、充電用ダイオードを介して充電のみが可能になる。なお、スイッチ制御部 67 は、例えば、放電時に大電流が流れた場合に、放電電流を遮断するようになっている。

【0100】

なお、多価イオン二次電池では、例えば、過充電検出電圧は $4.2\text{ V} \pm 0.05\text{ V}$ であり、過放電検出電圧は $2.4\text{ V} \pm 0.1\text{ V}$ である。

40

【0101】

メモリ 68 は、例えば、不揮発性メモリである EEPROM などである。このメモリ 68 には、例えば、制御部 61 により演算された数値や、製造工程段階において測定された多価イオン二次電池の情報（例えば初期状態の内部抵抗）などが記憶されている。なお、メモリ 68 に多価イオン二次電池の満充電容量を記憶させておけば、制御部 61 が残容量などの情報を把握可能になる。

【0102】

温度検出素子 69 は、電源 62 の温度を測定すると共にその測定結果を制御部 61 に出力するものであり、例えば、サーミスタなどである。

50

【 0 1 0 3 】

正極端子 7 1 および負極端子 7 2 は、電池パックを用いて稼働される外部機器（例えばノート型のパーソナルコンピュータなど）や、電池パックを充電するために用いられる外部機器（例えば充電器など）などに接続される端子である。電源 6 2 の充放電は、正極端子 7 1 および負極端子 7 2 を介して行われる。

【 0 1 0 4 】

< 6 - 3 . 第 7 の実施形態（電動車両） >

本技術に係る第 7 の実施形態の電動車両は、本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池と、多価イオン二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、駆動力に応じて駆動する駆動部と、多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、を備える、電動車両である。本技術に係る第 7 の実施形態の電動車両は、優れた電池特性を有する本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を備えているので、電動車両の性能向上につながる。

10

【 0 1 0 5 】

以下に、本技術に係る第 7 の実施形態の電動車両について、図面を参照しながら説明する。

【 0 1 0 6 】

図 7 は、電動車両の一例であるハイブリッド自動車のブロック構成を表している。この電動車両は、例えば、金属製の筐体 7 3 の内部に、制御部 7 4 と、エンジン 7 5 と、電源 7 6 と、駆動用のモータ 7 7 と、差動装置 7 8 と、発電機 7 9 と、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 と、インバータ 8 2 , 8 3 と、各種センサ 8 4 とを備えている。この他、電動車両は、例えば、差動装置 7 8 およびトランスミッション 8 0 に接続された前輪用駆動軸 8 5 および前輪 8 6 と、後輪用駆動軸 8 7 および後輪 8 8 とを備えている。

20

【 0 1 0 7 】

この電動車両は、例えば、エンジン 7 5 またはモータ 7 7 のいずれか一方を駆動源として走行可能である。エンジン 7 5 は、主要な動力源であり、例えば、ガソリンエンジンなどである。エンジン 7 5 を動力源とする場合、そのエンジン 7 5 の駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8 、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。なお、エンジン 7 5 の回転力は発電機 7 9 にも伝達され、その回転力を利用して発電機 7 9 が交流電力を発生させると共に、その交流電力はインバータ 8 3 を介して直流電力に変換され、電源 7 6 に蓄積される。一方、変換部であるモータ 7 7 を動力源とする場合、電源 7 6 から供給された電力（直流電力）がインバータ 8 2 を介して交流電力に変換され、その交流電力を利用してモータ 7 7 が駆動する。このモータ 7 7 により電力から変換された駆動力（回転力）は、例えば、駆動部である差動装置 7 8 、トランスミッション 8 0 およびクラッチ 8 1 を介して前輪 8 6 または後輪 8 8 に伝達される。

30

【 0 1 0 8 】

なお、図示しない制動機構を介して電動車両が減速すると、その減速時の抵抗力がモータ 7 7 に回転力として伝達され、その回転力を利用してモータ 7 7 が交流電力を発生させるようにしてもよい。この交流電力はインバータ 8 2 を介して直流電力に変換され、その直流回生電力は電源 7 6 に蓄積されることが好ましい。

40

【 0 1 0 9 】

制御部 7 4 は、電動車両全体の動作を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 7 6 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この電源 7 6 は、外部電源と接続され、その外部電源から電力供給を受けることで電力を蓄積可能になっていてもよい。各種センサ 8 4 は、例えば、エンジン 7 5 の回転数を制御したりして、図示しないスロットルバルブの開度（スロットル開度）を制御するために用いられる。この各種センサ 8 4 は、例えば、速度センサ、加速度センサ、エンジン回転数センサなどを含んでいる。

【 0 1 1 0 】

50

なお、電動車両がハイブリッド自動車である場合について説明したが、その電動車両は、エンジン 75 を用いずに電源 76 およびモータ 77 だけを用いて作動する車両（電気自動車）でもよい。

【0111】

< 6 - 4 . 第 8 の実施形態（電力貯蔵システム） >

本技術に係る第 8 の実施形態の電力貯蔵システムは、本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池と、多価イオン二次電池から電力が供給される 1 または 2 以上の電気機器と、多価イオン二次電池からの該電気機器に対する電力供給を制御する制御部と、を備える、電力貯蔵システムである。本技術に係る第 8 の実施形態の電力貯蔵システムは、優れた電池特性を有する本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を備えているので、電力貯蔵の性能向上につながる。

10

【0112】

以下に、本技術に係る第 8 の実施形態の電力貯蔵システムについて、図面を参照しながら説明する。

【0113】

図 8 は、電力貯蔵システムのブロック構成を表している。この電力貯蔵システムは、例えば、一般住宅および商業用ビルなどの家屋 89 の内部に、制御部 90 と、電源 91 と、スマートメータ 92 と、パワーハブ 93 とを備えている。

【0114】

ここでは、電源 91 は、例えば、家屋 89 の内部に設置された電気機器 94 に接続されていると共に、家屋 89 の外部に停車された電動車両 96 に接続可能になっている。また、電源 91 は、例えば、家屋 89 に設置された自家発電機 95 にパワーハブ 93 を介して接続されていると共に、スマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して外部の集中型電力系統 97 に接続可能になっている。

20

【0115】

なお、電気機器 94 は、例えば、1 または 2 以上の家電製品を含んでおり、その家電製品は、例えば、冷蔵庫、エアコン、テレビおよび給湯器などである。自家発電機 95 は、例えば、太陽光発電機および風力発電機などのいずれか 1 種類または 2 種類以上である。電動車両 96 は、例えば、電気自動車、電気バイクおよびハイブリッド自動車などの 1 種類または 2 種類以上である。集中型電力系統 97 は、例えば、火力発電所、原子力発電所、水力発電所および風力発電所などの 1 種類または 2 種類以上である。

30

【0116】

制御部 90 は、電力貯蔵システム全体の動作（電源 91 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 91 は、1 または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。スマートメータ 92 は、例えば、電力需要者の家屋 89 に設置されるネットワーク対応型の電力計であり、電力供給者と通信可能になっている。これに伴い、スマートメータ 92 は、例えば、外部と通信しながら、家屋 89 における需要・供給のバランスを制御することで、効率的で安定したエネルギー供給を可能とする。

【0117】

この電力貯蔵システムでは、例えば、外部電源である集中型電力系統 97 からスマートメータ 92 およびパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積されると共に、独立電源である太陽光発電機 95 からパワーハブ 93 を介して電源 91 に電力が蓄積される。この電源 91 に蓄積された電力は、制御部 90 の指示に応じて電気機器 94 および電動車両 96 に供給されるため、その電気機器 94 が稼働可能になると共に、電動車両 96 が充電可能になる。すなわち、電力貯蔵システムは、電源 91 を用いて、家屋 89 内における電力の蓄積および供給を可能にするシステムである。

40

【0118】

電源 91 に蓄積された電力は、任意に利用可能である。このため、例えば、電気使用量が安い深夜において集中型電力系統 97 から電源 91 に電力を蓄積しておき、その電源 91 に蓄積しておいた電力を電気使用量が高い日中に用いることができる。

50

【 0 1 1 9 】

なお、上記した電力貯蔵システムは、１戸（１世帯）ごとに設置されていてもよいし、複数戸（複数世帯）ごとに設置されていてもよい。

【 0 1 2 0 】

< 6 - 5 . 第 9 の実施形態（電動工具） >

本技術に係る第 9 の実施形態の電動工具は、本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池と、多価イオン二次電池から電力が供給される可動部とを備える、電動工具である。本技術に係る第 9 の実施形態の電動工具は、優れた電池特性を有する本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を備えているので、電動工具の性能向上につながる。

10

【 0 1 2 1 】

以下に、本技術に係る第 9 の実施形態の電動工具について、図面を参照しながら説明する。

【 0 1 2 2 】

図 9 は、電動工具のブロック構成を表している。この電動工具は、例えば、電動ドリルであり、プラスチック材料などにより形成された工具本体 9 8 の内部に、制御部 9 9 と、電源 1 0 0 とを備えている。この工具本体 9 8 には、例えば、可動部であるドリル部 1 0 1 が稼働（回転）可能に取り付けられている。

【 0 1 2 3 】

制御部 9 9 は、電動工具全体の動作（電源 1 0 0 の使用状態を含む）を制御するものであり、例えば、CPU などを含んでいる。電源 1 0 0 は、１または 2 以上の二次電池（図示せず）を含んでいる。この制御部 9 9 は、図示しない動作スイッチの操作に応じて、電源 1 0 0 からドリル部 1 0 1 に電力を供給するようになっている。

20

【 0 1 2 4 】

< 6 - 6 . 第 1 0 の実施形態（電子機器） >

本技術に係る第 1 0 の実施形態の電子機器は、本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を電力供給源として備える、電子機器である。上述したように、本技術に係る第 1 0 の実施形態の電子機器は、多価イオン二次電池を駆動用の電源（電力供給源）として各種機能を発揮する機器である。本技術に係る第 1 0 の実施形態の電子機器は、優れた電池特性を有する本技術に係る第 4 及び第 5 の実施形態の多価イオン二次電池を備えているので、電子機器の性能向上につながる。

30

【 0 1 2 5 】

なお、本技術の効果は、多価イオン二次電池に用いられる電極反応物質であれば電極反応物質の種類に依存せず得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても同様の効果を得ることができる。

【 0 1 2 6 】

また、本明細書に記載された効果はあくまでも例示であって限定されるものではなく、また他の効果があってもよい。

【 0 1 2 7 】

また、本技術は、以下のような構成も取ることができる。

40

(1)

硫黄を含み、

該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極活物質。

(2)

正極活物質を少なくとも含み、

該正極活物質が硫黄を含み、

該硫黄が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極。

(3)

50

硫黄と炭素材料とを含有する硫黄炭素複合体を少なくとも含み、
該硫黄炭素複合体が、スルホン酸系化合物でドーブされたポリエチレンジオキシチオフ
ェン系導電性ポリマーでコーティングされた、多価イオン二次電池用正極。

(4)

(2)又は(3)に記載の多価イオン二次電池用正極と、
負極と、
電解液と、を備え、
該電解液が、スルホンを含む溶媒と、該溶媒に溶解した金属塩とを有する、多価イオン
二次電池。

(5)

前記金属塩がマグネシウム塩である、(4)に記載の多価イオン二次電池。

(6)

(4)又は(5)に記載の多価イオン二次電池と、
前記多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、
該制御部の指示に応じて前記多価イオン二次電池の使用状態を切り換えるスイッチ部と
、を備える、電池パック。

(7)

(4)又は(5)に記載の多価イオン二次電池と、
前記多価イオン二次電池から供給された電力を駆動力に変換する変換部と、該駆動力に
応じて駆動する駆動部と、
前記多価イオン二次電池の使用状態を制御する制御部と、を備える、電動車両。

(8)

(4)又は(5)に記載の多価イオン二次電池と、
前記多価イオン二次電池から電力が供給される1または2以上の電気機器と、
前記多価イオン二次電池からの該電気機器に対する電力供給を制御する制御部と、を備
える、電力貯蔵システム。

(9)

(4)又は(5)に記載の多価イオン二次電池と、
前記多価イオン二次電池から電力が供給される可動部と、を備える、電動工具。

(10)

(4)又は(5)に記載の多価イオン二次電池を電力供給源として備える、電子機器。

【実施例】

【0128】

以下に、実施例を挙げて、本技術の効果について具体的に説明をする。なお、本技術の
範囲は実施例に限定されるものではない。

【0129】

<実施例1及び比較例1>

以下の実施例1及び比較例1により、正極活物質として、ポリエチレンジオキシチオフ
ェン(PEDOT)をカンファスルホン酸でドーブしたポリエチレンジオキシチオフ
ェン系導電性ポリマーでコーティングされた硫黄ナノ粒子(S-PEDOT Nanosphere)を用いたペレット正極、及び未処理の硫黄(Bare S)を用いたペレット正極
を作製した。そして、実施例1及び比較例1により作製されたペレット正極を用いたコ
イン電池セルをそれぞれ作製して電池特性を評価した。

【0130】

[実施例1]

(実験)

1. S-PEDOT Nanosphereの合成

50 mLの80 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液(和光純薬 Cat No. 190-151
65)と50 mLの0.4 M PVP水溶液(Mw. 55,000, Sigma Aldr
ich Cat No. 856568)を室温下にて攪拌した。その後、0.4 mLの濃塩

10

20

30

40

50

酸を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /PVP混合液に滴下し攪拌した。室温で2時間攪拌した後、生成物(PVP Nanosphere)を7000rpm 10分で遠心分離した。沈殿物は0.8M PVP溶液で再懸濁し、その後6000rpm 15分の遠心分離でPVP Nanosphereを沈殿し回収した。PVP NanosphereへのPEDOTコーティングは、まず100mLの水にPVP Nanosphereを懸濁し、110 μL のEDOT monomer(エチレンジオキシチオフェン)(東京化成工業 Cat No. E0741)、0.1gのカンファスルホン酸(東京化成工業 Cat No. C0016)、0.6gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (和光純薬 Cat No. 016-20501)を添加した。混合液は室温で一晩攪拌し、その後6000rpm 10分で遠心分離し、生成物であるS-PEDOT Nanosphereを回収した。

10

【0131】

合成されたS-PEDOT NanosphereのSEM画像(X1,000、X10,000、X50,000)を図1に示す。図1に示されるように、直径300 μm 程度の均一なサイズの球状の粒子が形成されていることが確認された。

【0132】

2. ペレット正極の作製

所定量のS-PEDOT Nanosphereとケッチェンブラック・ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とをメノウ乳鉢で混合した。次に、アセトンを馴染ませながらローラーコンパクターで10回程度圧延成型した。その後、70の真空乾燥で12時間乾燥して、PEDOTをカンファスルホン酸でドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン導電性ポリマーでコーティングされた硫黄粒子(S-PEDOT Nanosphere)を用いた正極を作製した。S-PEDOT Nanosphereの含有量は、正極の全質量に対して10質量%であった。

20

【0133】

[比較例1]

(実験)

1. ペレット正極の作製

所定量の未処理の硫黄(Bare S)とケッチェンブラック・ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とをメノウ乳鉢で混合した。次に、アセトンを馴染ませながらローラーコンパクターで10回程度圧延成型した。その後、70の真空乾燥で12時間乾燥して、未処理の硫黄(Bare S)を用いた正極を作製した。未処理の硫黄(Bare S)の含有量は、正極の全質量に対して10質量%であった。

30

【0134】

<実施例2及び比較例2>

以下の実施例2及び比較例2により、PEDOTをポリスチレンスルホン酸でドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン導電性ポリマー(PEDOT-PSS)でコーティングされた硫黄炭素複合体をドロップキャストした正極、及び硫黄炭素複合体をそのままドロップキャストした正極を作製した。そして、実施例2及び比較例2により作製されたドロップキャスト正極を用いたコイン電池セルをそれぞれ作製して電池特性を評価した。

【0135】

40

[実施例2]

(実験)

1. ドロップキャスト正極の作製

硫黄(S)とケッチェンブラック(KB)とを質量比(重量比)1:4で混合して、硫黄炭素複合体(S-KB複合体)を調製した。PEDOT-PSS(Clevios PH1000)を、PVdFフィルター(ポアサイズ0.45 μm)で一旦濾過し、ホモジナイザーで5分間超音波処理を行った。硫黄炭素複合体(S-KB複合体)20mgに対し、PEDOT-PSS、ジメチルスルホキシド、 H_2O 、エタノールのそれぞれを、150 μL 、6 μL 、1400 μL 、500 μL で添加して調製した。調製された硫黄炭素複合体混合溶液をホモジナイザーで15分超音波処理をした。超音波処理した硫黄炭素複合体

50

混合液を金属箔にドロップキャストし、60 の真空乾燥で12時間、その後、80 の大気圧下で30分乾燥して、PEDOTをポリスチレンスルホン酸でドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン導電性ポリマー (PEDOT-PSS) でコーティングされた硫黄炭素複合体をドロップキャストした正極を作製した。硫黄の含有量は、正極の全質量に対して18質量%であった。

【0136】

[比較例2]

1. ドロップキャスト正極の作製

コントロールとしてのPEDOT-PSSを用いない硫黄炭素複合体をそのままドロップキャストした未処理正極は、上記の硫黄炭素複合体混合溶液の調製の際に、PEDOT-PSS溶液の代わりに、同量(150 μ L)のH₂Oを添加して、硫黄炭素複合体をそのままドロップキャストした未処理正極を作製した。硫黄の含有量は、正極の全質量に対して18質量%であった。

【0137】

<コイン電池セルの作製と充放電条件> 実施例1~2及び比較例1~2のそれぞれで作製された4つの正極を用いて、4つのコイン電池セルを作製した。コイン電池セルの構造を図2に示す。図2に示されるように、4つのそれぞれのコイン電池セルは、カソード缶 (Cathode can、SUS製) 11、正極12、ガラスフィルター (Glass filter) のセパレータ13、負極14、及びアノード缶 (Anode can、SUS製) 15をこの順で積層して作製された。正極12は、実施例1及び比較例1 (ペレット電極)、並びに実施例2及び比較例2 (ドロップキャスト電極) のそれぞれで作製されたものを用いた。負極14は、Mg板 (ϕ = 1.5 mm、厚さ250 μ m)を用いた。電解液は、1 M MgCl₂/エチルノルマルプロピルスルホン (以下、EnPS電解液と称する場合がある。)、及び0.25 M Mg (AlCl₂Et₂)₂/テトラヒドロフラン (以下、グリニャール系電解液と称する場合がある。) の2種の電解液を用いた。

【0138】

放電条件は、実施例1及び比較例1で作製されたペレット正極の場合、0.1 mA / 0.7 V Cut offとし、実施例2及び比較例2で作製されたドロップキャスト正極の場合、0.05 mA / 0.7 V Cut offとした。また、充電条件は、実施例1及び比較例1で作製されたペレット正極の場合、0.1 mA / 2.5 V Cut offとし、実施例2及び比較例2で作製されたドロップキャスト正極の場合、0.05 mA / 2.5 V Cut offとした。

【0139】

<電池特性評価結果>

1. ペレット正極: S-PEDOT Nanosphere及び未処理硫黄 (Bare S) を正極活物質として用いた場合のマグネシウムイオン電池 (Mg-S電池) の電気化学特性の結果

図3は、実施例1により作製されたS-PEDOT Nanosphereを正極活物質として用いたペレット正極、又は比較例1により作製された未処理硫黄 (Bare S) を正極活物質として用いたペレット正極を使用し、さらに、電解液としてEnPS又はグリニャール系電解液を使用したMg-S電池の初期放電容量の比較結果を示す。

【0140】

電解液にEnPSを用いた場合、未処理硫黄 (Bare S) は1200 mAh / gであるのに対し、S-PEDOT Nanosphereは1600 mAh / gであり、ポリエチレンジオキシチオフェン系導電性ポリマーを硫黄粒子にコーティングすることにより硫黄の反応効率が高まることがわかった。またMg電池で一般的に使用されるグリニャール系電解液の場合、反応容量は双方 (未処理硫黄 (Bare S) / グリニャール系電解液、及びS-PEDOT / グリニャール系電解液) とも300 mAh / g程度にとどまった。すなわち、硫黄を高効率に反応させるためには、ポリエチレンジオキシチオフェン系導電性ポリマーで硫黄をコーティングするのが重要である。また、硫黄を更に高効率に

反応させるためには、どの電解液を選択するかが重要な場合があり、スルホンを含む溶媒を含有する電解液を用いることが重要な場合がある。

【0141】

なお、サイクルした際も、S - PEDOT Nanosphereを用いたMg - S電池は未処理硫黄(Bare S)を用いたMg - S電池よりも終始高い放電容量を維持しているため、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングすることの利点が見された。さらには、グリニャール系電解液の場合、S - PEDOTと未処理硫黄(Bare S)との双方で充電時に電位が上昇せず、サイクル2サイクル目以降はほとんど放電しないことがわかった。

【0142】

10

図4は、実施例1により作製されたS - PEDOT Nanosphereを正極活物質として用いたペレット正極、又は比較例1により作製された未処理硫黄(Bare S)を正極活物質として用いたペレット正極を使用し、さらに、電解液として、EnPS電解液を使用したMg - S電池の24時間後の開回路電圧の比較結果を示す。

【0143】

S - PEDOT Nanosphereを用いた場合は未処理硫黄(Bare S)の場合よりも高い電圧を維持しており、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーをコーティングすることにより硫黄の電解液への溶出を抑制していることが判断された。

【0144】

2. ドロップキャスト電極: PEDOT - PSS (ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマー)でコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた正極、及び硫黄炭素複合体(未処理硫黄)を用いた正極を使用したMg - S電池の放電特性の結果

20

図5は、実施例2により作製された硫黄炭素複合体をPEDOT - PSSでコーティングしてドロップキャストした正極、又は硫黄炭素複合体(未処理硫黄)をドロップキャストした正極(コントロール)を使用し、さらに、電解液としてEnPS電解液を使用したMg - S電池の初期放電容量の比較結果を示す。

【0145】

PEDOT - PSSでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた正極を使用したMg - S電池は、硫黄炭素複合体そのものである未処理硫黄を用いた正極を使用したMg - S電池に対して放電容量が増加した。このことから高効率な硫黄の反応を実現させるためには、硫黄炭素複合体そのものである未処理硫黄を用いた正極を使用するよりも、PEDOT - PSSでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた正極を使用する方が有利であることがわかった。なお、グリニャール系電解液を用いた場合は図3の結果と同様に、PEDOT - PSSでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた正極、及び硫黄炭素複合体そのものである未処理硫黄を用いた正極の双方において、低い放電容量にとどまった。

30

【0146】

また、サイクルに関しても、硫黄炭素複合体をPEDOT - PSSでコーティングしてドロップキャストした正極を使用したMg - S電池は、硫黄炭素複合体(未処理硫黄)をドロップキャストした正極を使用したMg - S電池よりも、終始高い放電容量を維持し、PEDOT - PSSでコーティングしたことの利点が見された。さらには、グリニャール系電解液を用いた場合、PEDOT - PSSでコーティングされた硫黄炭素複合体を用いた正極、及び硫黄炭素複合体そのものである未処理硫黄を用いた正極の双方で充電時に電位が上昇せず、サイクル2サイクル目以降はほとんど放電しないことがわかった。

40

【0147】

< 考察 >

硫黄(S)粒子を、ポリエチレンジオキシチオフエン(PEDOT)をカンファスルホン酸(スルホン酸系化合物)でドーブしたポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーでコーティングしたS - PEDOT Nanosphereを活物質に用いた正極でMg - S電池を駆動させると、ポリエチレンジオキシチオフエン系導電性ポリマーで処理していない未処理の硫黄を活物質に用いた場合のMg - S電池よりも高い放電容量を示す

50

ことがわかった。また硫黄炭素複合体をそのままドロップキャストした正極と比較し、硫黄炭素複合体をPEDOT-PSS（ポリエチレンジオキシチオフェンをポリスチレンスルホン酸でドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン系導電性ポリマー）で被覆させ（コーティング）、ドロップキャストした正極を用いたMg-S電池はより大きな放電容量を示すことがわかった。

【0148】

さらに、電解液は、任意のもではなく、本実施例で、Mg電池で一般的に使用されているグリニャール系電解液ではなく、EnPS電解液を用いることも、硫黄の反応効率を引き出す上で重要な因子であることが立証された。

【0149】

理由としては2つのことが考察される。まず、PEDOT（ポリエチレンジオキシチオフェン系導電性ポリマー）は導電性高分子であるため、絶縁体である硫黄の電子伝導性の向上に寄与し、硫黄の反応性向上に寄与していることが考えられる。2つ目に、図5の結果よりPEDOTを用いることで硫黄の電解液への溶出を抑制していることが考えられるため、これも初期放電量の向上に寄与していると考えられる。

【0150】

以上の効果がPEDOTのドーパントの種類（カンファスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸（PSS）等）、及び硫黄の被覆方法（ナノスフェア（nanosphere）形成、ドロップキャスト等）に依らずに観察されたことは、導電性ポリマー材料による硫黄の被覆（コーティング）が、マグネシウムイオン二次電池（Mg電池）に代表される多価イオン二次電池における硫黄正極の性能を向上させる効果を持つことを意味していることが確認できた。

【符号の説明】

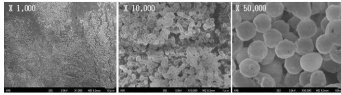
【0151】

1 ... コイン電池セル、 11 ... カソード缶、 12 ... 正極、 13 ... セパレータ、 14 ... 負極、 15 ... アノード缶。

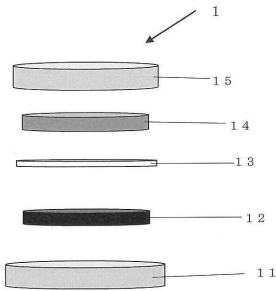
10

20

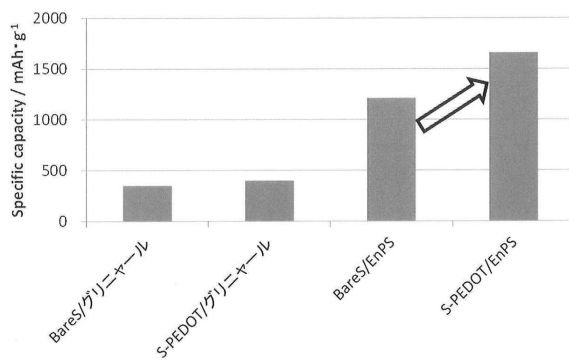
【図 1】



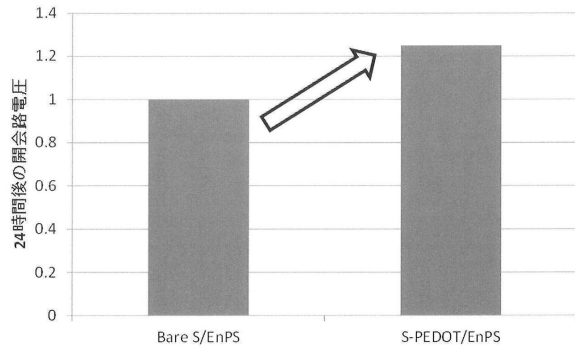
【図 2】



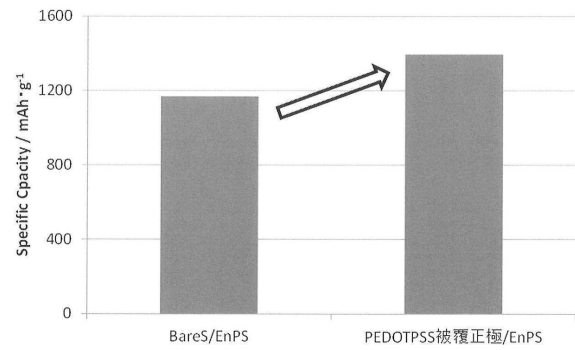
【図 3】



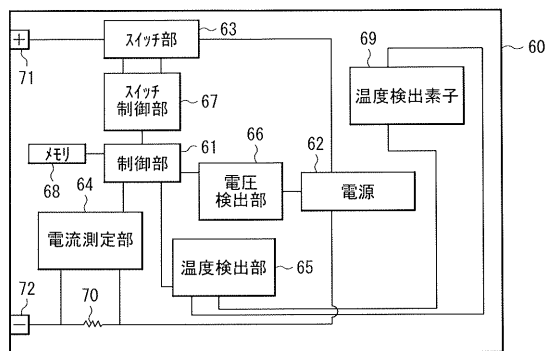
【図 4】



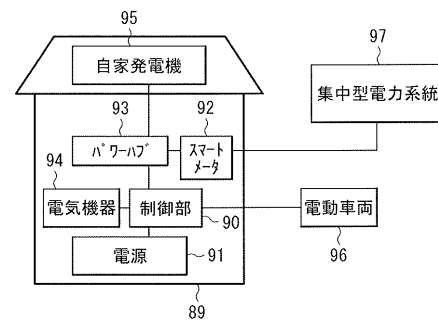
【図 5】



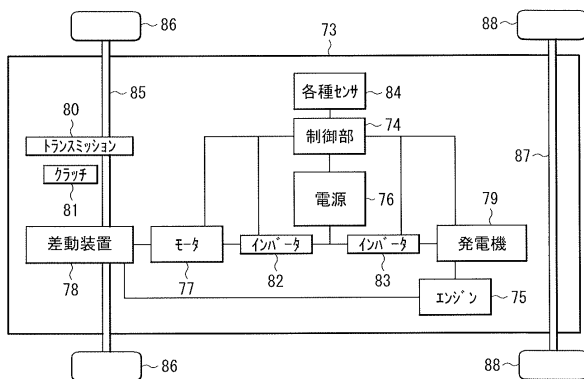
【図 6】



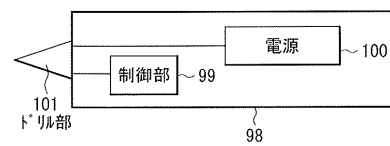
【図 8】



【図 7】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/054

(72)発明者 川崎 秀樹
京都府京都市下京区中堂時南町134 株式会社K R I 内

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特開2014-072031(JP,A)
特開2016-018667(JP,A)
Magnesium(II) Bis(trifluoromethane sulfonyl) Imide-Based Electrolytes with Wide Electrochemical Windows for Rechargeable Magnesium Batteries, APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 米国, 2014年6月, 4063-4073
Improving the Performance of Lithium-Sulfur Batteries by Conductive Polymer Coating, ACS NANO, 米国, 2011年, VOL.5, NO.11, 9187-9193
Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2015年3月7日, 162(6), A935-A939

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 2 / 1 0
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 1 0 / 0 5 4
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9