

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月16日(16.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/182614 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010083

(22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-044411 2020年3月13日(13.03.2020) JP

(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (**WASEDA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿

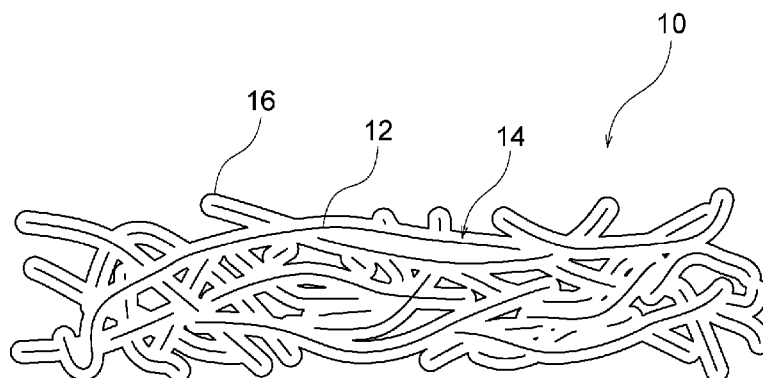
区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野田 優(**NODA Suguru**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 吉江 優一(**YOSHIE Yuichi**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 堀 圭佑(**HORI Keisuke**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ドライト国際特許事務所(**DORAIT IP LAW FIRM**); 〒1600023 東京

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELLS, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELLS, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、二次電池



(57) **Abstract:** Provided are: a positive electrode for secondary cells, that has high positive electrode capacity density per volume and can increase the energy density of secondary cells; a manufacturing method for said positive electrode for secondary cells; and a secondary cell having high energy density. A positive electrode 10 contains polysulfide 16 indicated by Li_2S_x ($x = 4, 6, 8$) in a sulfur amount of 0.70 g/cm^3 to 2.0 g/cm^3 , in a self-supporting sponge structure 14 comprising CNT 12 and having a thickness of at least $5 \mu\text{m}$ and less than $100 \mu\text{m}$. The

[続葉有]



WO 2021/182614 A1

都新宿区西新宿六丁目 1 5 番 1 号 ラ・ト
ウル新宿 4 1 1 号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

positive electrode 10 is manufactured by: causing the self-supporting sponge structure 14 comprising CNT 12 and having a thickness of at least 5 μm and less than 100 μm to contain polysulfide 16; and forming the CNT 12 and the polysulfide 16 into a complex. The secondary cell has a structure whereby the positive electrode 10, a negative electrode, and a separator are provided inside a container together with an electrolytic solution.

(57) 要約: 体積あたりの正極容量密度が高く、二次電池のエネルギー密度を高めることができる二次電池用正極及びその二次電池用正極の製造方法と、高エネルギー密度の二次電池を提供する。正極 10 は、CNT 12 から構成された厚さ 5 μm 以上 100 μm 未満の自立したスポンジ状構造体 14 中に、 Li_2S_x ($x = 4, 6, 8$) で表されるポリスルフィド 16 が、 0.70 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下の硫黄量で含有されている。正極 10 は、CNT 12 から構成された厚さ 5 μm 以上 100 μm 未満の自立したスポンジ状構造体 14 中にポリスルフィド 16 を含有させ、CNT 12 とポリスルフィド 16 とを複合化することで製造される。二次電池は、正極 10、負極及びセパレータが電解液とともに容器内に設けられた構成を有する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用正極、二次電池用正極の製造方法、二次電池に関する。

背景技術

[0002] 高容量の二次電池を実現するための正極として、硫黄を正極活物質として用いた正極が注目されている。硫黄は、リチウム遷移金属複合酸化物系の正極活物質の約10倍高い理論容量を有するが、導電性に乏しいという課題がある。また、硫黄を正極活物質として用いた場合、良好な二次電池の特性を得るために、硫黄の含有量の約10倍以上の過剰量の電解液を用いる必要があり、高エネルギー密度の二次電池が得られないという問題がある。本願発明者等は、高い導電性を有するCNT（カーボンナノチューブ）の自立したスポンジ状構造体を正極集電体として用い、このスポンジ状構造体に S_8 （八硫黄）を保持させることにより硫黄の導電性の低さを補うことができ、集電箔を必要としないことによりエネルギー密度を向上できる正極を実現した。しかしながら、この正極を用いても、過剰量の電解液を用いる必要があり、高エネルギー密度の二次電池が得られない。

[0003] 一方、充電状態の S_8 と放電状態の Li_2S （硫化リチウム）の反応中間体である Li_2S_x （ $x=4, 6, 8$ ）で表されるリチウムポリスルフィド（多硫化リチウムともいい、以下、ポリスルフィドと称する）を正極材料として用いる研究も進められている。この Li_2S_x は電解液に対し高い溶解性を有している。 Li_2S_x を電解液に溶解させた Li_2S_x 溶液（カソライト溶液ともいう）を用いる方法が研究されているが、この方法でも過剰量の電解液を必要とするため、二次電池のエネルギー密度を高めることができない。そこで、電解液の量を低減するために、 Li_2S_x を固体の状態で正極集電体に含ま

有させた正極が提案されている（例えば、非特許文献1，2）。

[0004] 非特許文献1には、ポリアクリロニトリルの炭化物にCNTが固定されたCNTフォームを正極集電体として用い、CNTフォームに Li_2S_4 溶液を滴下し、乾燥して作製した正極が提案されている。

[0005] 非特許文献2には、CNF（カーボンナノファイバー）から構成されたCNF膜を正極集電体として用い、CNF膜に Li_2S_8 溶液を滴下し、乾燥して作製した正極が提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：C. Shen, et al., Journal of Power Sources. 414, 412 (2019).

非特許文献2：M. Agostini, et al., Advanced Energy Materials. 8, 1801560 (2018).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 非特許文献1の正極は、正極集電体の厚みが $100\mu\text{m}$ とされている。非特許文献2の正極は、正極集電体の厚みが $200\sim 250\mu\text{m}$ とされている。非特許文献1，2に記載される各正極は、正極集電体が厚く、体積あたりの硫黄量が少ないので、体積あたりの正極容量密度を高めることができず、二次電池のエネルギー密度を高めることができない。

[0008] そこで本発明は、体積あたりの正極容量密度が高く、二次電池のエネルギー密度を高めることができる二次電池用正極及びその二次電池用正極の製造方法と、高エネルギー密度の二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る二次電池用正極は、カーボンナノチューブから構成された厚さ $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満の自立したスポンジ状構造体中に、 Li_2S_x （ $x=4, 6, 8$ ）で表されるポリスルフィドが、 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上2.

$0\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の硫黄量で含有されていることを特徴とする。

[0010] 本発明に係る二次電池用正極の製造方法は、カーボンナノチューブから構成された厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の自立したスポンジ状構造体中に Li_2S_x ($x=4, 6, 8$)で表されるポリスルフィドを含有させ、前記カーボンナノチューブと前記ポリスルフィドとを複合化することを特徴とする。

[0011] 本発明に係る二次電池は、上記の正極、負極及びセパレータが、電解液とともに容器内に設けられていることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、スポンジ状構造体の厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、スポンジ状構造体中の Li_2S_x の含有量を正極体積あたりの硫黄量で表したときの、当該硫黄量が $0.70\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $2.0\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であり、薄いスポンジ状構造体中に多量の Li_2S_x が含有されているので、体積あたりの正極容量密度が高く、二次電池のエネルギー密度を高めることができる二次電池用正極及びその二次電池用正極の製造方法と、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]第1実施形態に係る二次電池用正極の構成を示す模式図である。

[図2]第1実施形態に係る二次電池用正極の製造方法を説明する説明図である。

[図3]第1実施形態に係る二次電池用正極の製造方法を説明するフローチャートである。

[図4]第1実施形態に係る二次電池の充電時と放電時の構成を表す模式図である。

[図5]第2実施形態に係る二次電池用正極の構成を示す模式図である。

[図6]第2実施形態に係る二次電池用正極の製造方法の一例である第1の方法を説明する説明図である。

[図7]第2実施形態に係る二次電池用正極の製造方法の一例である第2の方法を説明する説明図である。

[図8]第2実施形態に係る二次電池用正極の製造方法の一例である第3の方法を説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面を参照して本実施形態について詳細に説明する。

[0015] 1. 第1実施形態

1-1. 全体構成

図1において、本実施形態に係る二次電池用正極（以下、正極と称する）10は、CNT（カーボンナノチューブ）12から構成された厚さ5 μ m以上100 μ m未満の自立したスポンジ状構造体14中に、 Li_2S_x （ $x=4, 6, 8$ ）で表されるポリスルフィド16が、0.70g/cm³以上2.0g/cm³以下の硫黄量で含有された構成を有する。硫黄量とは、電極単位体積あたりに含まれる元素としての硫黄の質量のことである。

[0016] スポンジ状構造体14は、多孔性と自立性とを有する膜であり、複数のCNT12が互いに絡まり合うことにより形成される。スポンジ状構造体14は、ポリスルフィド16と後述する電解液とを保持する。スポンジ状構造体14は、正極10の正極集電体として機能する。

[0017] スポンジ状構造体14は、厚みが5 μ m以上100 μ m未満である。正極集電体が厚すぎると、正極体積あたりの正極容量密度（体積容量密度ともいう）が小さくなる。正極集電体が薄すぎると、 Li_2S_x を保持できる量が少なくなるので、正極面積あたりの正極容量密度（面積容量密度ともいう）が小さくなる。スポンジ状構造体14の厚みは、10 μ m以上50 μ m以下であることが特に好ましい。

[0018] ポリスルフィド16は、固体の状態でスポンジ状構造体14のCNT12に担持され、CNT12と複合化している。ポリスルフィド16は、CNT12をアイランド状に被覆するような構造、CNT12のほぼ全面を被覆するような構造、粒子状の構造、その他の所定の構造を取り得る。ポリスルフィド16は、正極10の正極活物質として機能する。

[0019] スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16の含有量を、正極体積あた

りの硫黄量で表したときに、当該硫黄量は、 0.70 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下である。スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16の含有量が少なすぎると、体積容量密度が低下し、電極性能を高めることができない。スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16の含有量が多すぎると、スポンジ状構造体14の空隙が埋まることにより電解液が不足し、リチウムイオンの拡散性が低下してしまう。体積容量密度を高めつつ空隙の調整を容易にする観点から、スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16の含有量は、硫黄量で 0.95 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下であることが好ましい。

[0020] CNT12は、長さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。CNT12の長さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、複数のCNT12が互いに絡まり合っており、スポンジ状構造体14としての自立性が確保される。

[0021] CNT12は、平均直径が 20 nm 以下であることが好ましい。CNT12の直径が小さいほど、スポンジ状構造体14としての柔軟性、自立性と導電性が向上する。CNT12の平均直径は、 15 nm 以下であることがより好ましく、 10 nm 以下であることが特に好ましい。

[0022] CNT12は、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。CNT12の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16との界面が増え電氣的接続が良好になり、スポンジ状構造体14中のポリスルフィド16の含有量を増やせるので、体積容量密度及び面積容量密度が向上する。CNT12の比表面積は、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。また、CNT12の比表面積は、 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。CNT12の比表面積が大きすぎると、CNT12が互いに強く凝集してポリスルフィド16との複合化が難しくなるおそれがある。CNT12の比表面積は、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0023] CNT12は、平均層数が1層以上10層以下であることが好ましい。CNT12の平均層数が少ないほど、当該CNT12が柔軟になり、複数のC

N T 1 2 が互いに絡まり合いやすくなるので、スポンジ状構造体 1 4 としての自立性がより確実に確保される。しかしながら、C N T 1 2 の平均層数が小さすぎると、C N T 1 2 が柔軟になりすぎ互いの絡まり合いが強くなるため、C N T 1 2 の原料粉末を分散してスポンジ状構造体 1 4 を成形するのが難しくなる。また、C N T 1 2 の平均層数が小さすぎると、当該 C N T 1 2 の比表面積が大きくなりすぎる。C N T 1 2 の平均層数は、1 層以上 8 層以下であることがより好ましく、2 層以上 5 層以下であることが特に好ましい。

[0024] 正極 1 0 を用いて二次電池を構成するとき、正極 1 0 は、セパレータと接するように設けられる。正極 1 0 は、二次電池の充放電により、厚みが可逆的に変化しても良い。具体的には、正極 1 0 は、充電時に厚みが減少し、放電時に厚みが増加するものでも良い。正極 1 0 では、放電時に Li_2S_x が還元されて Li_2S （硫化リチウム）が生成され、充電時に Li_2S_x が酸化されて S_8 （八硫黄）が生成される。

[0025] 正極 1 0 は、正極集電体としてスポンジ状構造体 1 4 を備えているので、別途の集電箔を含まなくても良い。正極に集電箔を含まないと、正極の質量及び体積を小さくでき、正極質量あたりの正極容量密度（質量容量密度ともいう）及び体積容量密度を高めることができる。なお、金属のくし形電極ないし細線を複数設置すると、金属の質量を小さくしつつ導電性を十分に確保できて、一層好ましい。正極 1 0 に集電箔を含まない場合は、正極 1 0 の厚みは、スポンジ状構造体 1 4 の厚みとほぼ同じである。

[0026] 1 - 2. 製造方法

本実施形態に係る正極 1 0 の製造方法について説明する。

[0027] 図 2 に示すように、正極 1 0 は、C N T 1 2 から構成された厚さ $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満の自立したスポンジ状構造体 1 4 中に、 Li_2S_x ($x = 4, 6, 8$) で表されるポリスルフィド 1 6 を含有させ、C N T 1 2 とポリスルフィド 1 6 とを複合化することにより製造される。

[0028] C N T 1 2 は、C V D (chemical vapor deposition) 法により合成するこ

とができる。CVD法としては、例えば、特許第5447367号公報、特許第5862559号公報、D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 49(6), 1972-1979 (2011).、Z. Chen, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 80, 339-350 (2014).等に記載されている流動層CVD法が挙げられる。CNT12は、浮遊触媒CVD法、基板担持触媒CVD法により合成しても良い。

[0029] スポンジ状構造体14は、CNT12を分散媒に分散させて分散液を調製し、この分散液から分散媒を除去することにより作製する。分散媒としては、水や有機溶媒等が用いられる。有機溶媒は、エタノール、2-プロパノール等である。分散媒は、例えばフィルタを用いて分散液をろ過することにより、分散液から除去される。分散液から分散媒を除去する過程で、CNT12がファンデルワールス力によりネットワークを構成し、フィルタの表面に集積し、スポンジ状構造体14が形成される。スポンジ状構造体14は、フィルタから分離して自立膜として回収する。また、スポンジ状構造体14は、必要に応じて、フィルタからの分離前または分離後に乾燥機を用いて乾燥させる。なお、分散液をフィルタでろ過して乾燥させることに代えて、分散液を塗布して乾燥させても良い。スポンジ状構造体14の厚みと正極10の単位体積あたりのCNTの質量（以下、CNT体積密度と称する）は、例えばプレス等の処理を施すことによって調節することができる。

[0030] CNT12とポリスルフィド16とを複合化して正極10を得るための具体的な方法について説明する。

[0031] 図3に示すように、正極10は、ポリスルフィド16を含有する溶液（以下、 Li_2S_x の溶液と称する）をスポンジ状構造体14に供給し、スポンジ状構造体14中に Li_2S_x の溶液を保持させる供給工程S1と、 Li_2S_x の溶液を保持したスポンジ状構造体14を乾燥し、CNT12にポリスルフィド16を担持させる乾燥工程S2とを順に実施することにより得られる。

[0032] 供給工程S1では、まず、 Li_2S_x の溶液を準備する。 Li_2S_x の溶液は、 S_8 の粉末と Li_2S の粉末とを溶媒に分散させることにより調製する。溶

媒としては、例えばDME（1，2－ジメトキシエタン）が用いられる。 S_8 の粉末と Li_2S の粉末とを溶媒に入れ、例えば45℃に加熱し、攪拌機を用いて攪拌することにより、 Li_2S_x が溶解した Li_2S_x の溶液が得られる。次に、調製した Li_2S_x の溶液をスポンジ状構造体14に供給する。 Li_2S_x の溶液をスポンジ状構造体14に供給する方法としては、 Li_2S_x の溶液をスポンジ状構造体14に滴下する方法、 Li_2S_x の溶液中にスポンジ状構造体14を浸漬する方法、スプレーコート法等を用いて Li_2S_x の溶液をスポンジ状構造体14に塗布する方法等が挙げられる。

[0033] 乾燥工程S2では、 Li_2S_x の溶液を保持したスポンジ状構造体14を－58℃以上90℃以下の温度で乾燥することが好ましい。乾燥温度を－58℃以上90℃以下とすることにより、スポンジ状構造体14中に適量の溶媒分子が残留し、溶媒分子が配位している状態の Li_2S_x がスポンジ状構造体14に保持される。溶媒分子が配位した Li_2S_x が電極性能を向上させると考えられる。乾燥温度が低すぎると、溶媒分子の除去が不十分となる。乾燥温度が高すぎると、 Li_2S_x が安定な結晶構造をもつ状態となり、硫黄とリチウムとの反応を阻害すると考えられるため、電極性能を高めることが困難となる。乾燥温度は、0℃以上90℃以下であることがより好ましく、20℃以上50℃以下であることが特に好ましい。なお、上記の乾燥温度の下限值（－58℃）は、溶媒としてDMEを用いることを前提とした一例であり、DMEの融点に基づく。乾燥温度の下限値は溶媒の種類に応じて任意に変更して良い。

[0034] 乾燥時間は、任意に設定できるが、1秒以上24時間以下であることが好ましく、10秒以上10時間以下であることがより好ましい。乾燥時間は、スポンジ状構造体14中に適量の溶媒分子が残留するように設定される。

[0035] スポンジ状構造体14中に残留する溶媒分子の質量割合は、任意に設定できるが、5質量%以上80質量%以下であることが好ましく、20質量%以上80質量%以下であることがより好ましい。溶媒分子の質量割合は、溶媒分子の質量を正極10の質量で除した値である。正極10の質量は、スポン

ジ状構造体 14 の質量とポリスルフィド 16 の質量と溶媒分子の質量の合計である。溶媒分子の質量割合が大きすぎると、後述する二次電池における E / S 比を低減させることが難しくなる。溶媒分子の質量割合が小さすぎると、電極性能を高めることが困難となる。スポンジ状構造体 14 中に溶媒分子が僅かでも存在していれば、溶媒分子が配位している状態の Li_2S_x がスポンジ状構造体 14 に保持されるので、所望とする電極性能が得られる限りにおいて溶媒分子の質量割合を下げて良い。溶媒分子の質量割合は、乾燥温度と乾燥時間との少なくともいずれかを調整することにより、調整できる。

[0036] 乾燥工程 S2 では、 Li_2S_x の溶液を保持したスポンジ状構造体 14 の常圧乾燥又は真空乾燥を行う。常圧乾燥は、大気圧とほぼ等しい圧力で行う。真空乾燥（減圧乾燥ともいう）は、例えば、溶媒の 50℃ における蒸気圧 28 kPa 以下、好ましくは溶媒の 20℃ における蒸気圧 6.6 kPa 以下の圧力で行う。真空乾燥は、乾燥ムラを生じることなく均一な乾燥が可能である。S₈ は蒸気圧が高いため減圧環境で蒸発ないし昇華しやすいが、 Li_2S_x は蒸気圧が非常に小さく減圧環境で蒸発しない。 Li_2S_x の溶液を保持したスポンジ状構造体 14 を減圧環境で乾燥することで、 Li_2S_x の蒸発が抑制され、CNT 12 にポリスルフィド 16 を確実に担持させることができる。このため、乾燥工程 S2 では、 Li_2S_x の溶液を保持したスポンジ状構造体 14 を真空乾燥することが好ましい。なお、上記の真空乾燥を行う圧力は、溶媒として DME を用いることを前提とした一例であり、溶媒の蒸気圧に基づく。真空乾燥を行う圧力は溶媒の種類に応じて任意に変更して良い。

[0037] 本実施形態に係る二次電池は、正極 10、負極、セパレータ及び電解液を容器内に設置することで製造することができる。二次電池は、正極 10、負極、セパレータ、電解液、及び容器を備えており、正極 10 と負極とセパレータとが、電解液とともに容器内に設けられた構成を有していれば良く、特に限定されない。二次電池は、例えば充放電により正極 10 と負極とが膨張又は収縮するものでも良い。以下、実施形態の一例として、充放電により正極 10 と負極とが膨張又は収縮する二次電池について説明する。

[0038] 図4に示すように、二次電池20(20A, 20B)は、正極10(10A, 10B)と、負極22(22A, 22B)と、セパレータ24とを備える。図4では、電解液及び容器の図示を省略している。二次電池20は、セパレータ24の一表面に正極10が設けられ、セパレータ24の他表面に負極22が設けられる。

[0039] 充電時の二次電池20Aは、セパレータ24を介して設けられた収縮した正極10Aと膨張した負極22Aとを含む。放電時の二次電池20Bは、セパレータ24を介して設けられた膨張した正極10Bと収縮した負極22Bとを含む。

[0040] 正極10は、本実施形態では、セパレータ24と接する面の面積が実質的に変化せず、充電時(10A)に厚みが減少し、放電時(10B)に厚みが増加するものであり、厚みが増加することで膨張又は収縮する。正極活物質は、初回の充放電が行われる前はポリスルフィド16(図示なし)であり、充電状態では S_8 (16A)となり、放電状態では Li_2S (16B)となる。

[0041] 負極22には、一般的な二次電池に用いられる各種負極を用いることができる。本実施形態では、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時(22A)に厚みが増加し、放電時(22B)に厚みが減少する負極が好適である。正極10と負極22とで膨張収縮が相殺され、二次電池20内の空間を有効活用できるからである。負極22の負極活物質26は、例えば、炭素材料(黒鉛(C)等)やチタン酸リチウム等の結晶構造の隙間にリチウムイオン(Li^+)を挿入・脱離することにより充放電を行う活物質、シリコン等のリチウムと反応して化合物を形成することにより充放電を行う活物質、リチウム金属、等を用いることができる。充放電時に、負極22と正極10とで膨張収縮が相殺され、二次電池20としての厚みの変化が抑制される。したがって、負極活物質26としては、シリコン等のリチウムと反応して体積が変化する活物質を用いることが望ましい。可逆的な体積変化を可能とするために、CNT12の自立したスポンジ状構造体14の内部に負極活物質26を

包含することが好ましい。例えば、負極活物質 26 としてシリコンを用いた場合、負極活物質 26 は、充電状態では $\text{Li}_{1.5}\text{Si}_4$ (26A) となり、放電状態では Si (26B) となる。

[0042] セパレータ 24 は、微多孔性高分子フィルムで構成することができる。微多孔性高分子フィルムとしては、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリアクリロニトリル系、ポリフェニレンサルファイド系、ポリイミド系またはフッ素樹脂系の微孔膜や不織布が挙げられる。セパレータ 24 は、絶縁性繊維の自立したスポンジ状構造体から構成されるものでも良い。絶縁性繊維は、BNNT (窒化ホウ素ナノチューブ) または有機系ナノファイバーである。有機系ナノファイバーとしては、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー等が挙げられる。

[0043] 電解液は、非水電解液、イオン液体及びゲル電解液等の一般的に用いられている電解液を用いることができる。電解液は、例えば、DOL (1, 3-ジオキソラン) と DME とを体積比 1 : 1 で混合した混合液に、1.0 mol/L の LiTFSI (リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド) 及び 0.2 mol/L の LiNO_3 (硝酸リチウム) を溶解して調製することができる。電解液量を調整することにより、硫黄量に対する電解液量の比率を示す E/S 比を調整することができる。E/S 比が小さいほど、二次電池 20 の質量が小さくなり、二次電池 20 のエネルギー密度を高めることができる。E/S 比は、8 以下が好ましく、5 以下がより好ましい。

[0044] 容器は、電池缶として一般的に用いられている鉄、ステンレススチール、アルミニウム等の金属缶を用いることができる。また、ラミネート電池に一般的に用いられている金属と高分子のラミネートシートを用いることもできる。

[0045] 1-3. 作用及び効果

本実施形態に係る正極 10 は、CNT 12 の自立したスポンジ状構造体 14 からなる正極集電体と、スポンジ状構造体 14 中に含有された Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィド 16 からなる正極活物質とを備

えている。スポンジ状構造体 14 の厚みは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。スポンジ状構造体 14 中のポリスルフィド 16 の含有量を正極体積あたりの硫黄量で表したときに、当該硫黄量は、 $0.70\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である。したがって、正極 10 は、薄いスポンジ状構造体 14 中に多量のポリスルフィド 16 を含有し、体積あたりの硫黄量が多いので、体積あたりの正極容量密度（体積容量密度）が高く、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0046] 正極 10 は、高い導電性を有するスポンジ状構造体 14 を正極集電体として備えており、集電箔を含まないので、質量及び体積が小さくなり、質量容量密度及び体積容量密度を高めることができる。

[0047] 正極 10 は、二次電池 20 を構成するときに使用する電解液の量を減らすことができるので、二次電池 20 の質量及び体積を小さくでき、二次電池 20 のエネルギー密度を高めることができる。

[0048] 本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更することが可能である。

[0049] 1－4. 実施例

表 1 は、実施例 1～21 及び比較例 1～3 の正極の構成と電極性能とをまとめたものである。

[0050]

[表1]

	(a) 膜厚 [μm]	(b) 硫黄の 種類	(c) 直径 [nm]	(d) CNT [mg]	(e) 硫黄 [mg]	(f) CNT面密度 [mg/cm ²]	(g) 硫黄面密度 [mg/cm ²]	(h) CNT体積密度 [g/cm ³]	(i) 硫黄積載質量 [g/cm ³]	(j) E/S比 [μL/mg]	(k) 質量基準容量 [mAh/g]	(l) 面積基準容量 [mAh/cm ²]	(m) 体積基準容量 [mAh/cm ³]
実施例1	17	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.64	1.3	6.3	791	2.5	1508
実施例2	20	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.52	1.0	4.1	783	2.5	1229
実施例3	18	Li ₂ S ₆	16	2.3	4.6	1.1	2.3	0.65	1.3	4.1	753	2.6	1457
実施例4	20	Li ₂ S ₆	16	2.3	4.5	1.1	2.3	0.57	1.1	5.8	789	2.7	1354
実施例5	24	Li ₂ S ₄	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.42	0.85	4.3	627	1.9	798
実施例6	20	Li ₂ S ₈	16	2.0	3.9	1.0	1.9	0.49	0.99	4.3	822	2.4	1215
実施例7	49	Li ₂ S ₆	14	3.4	6.7	2.2	4.4	0.45	0.89	5.1	462	3.0	620
実施例8	9	Li ₂ S ₆	16	1.2	2.5	0.6	1.2	0.66	1.3	4.3	816	1.5	1614
実施例9	16	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.64	1.3	4.1	846	2.6	1614
実施例10	18	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.3	1.1	2.1	0.58	1.2	4.0	413	1.3	719
実施例11	17	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.62	1.2	4.1	824	2.6	1539
実施例12	16	Li ₂ S ₆	16	2.0	3.9	1.0	2.0	0.63	1.3	4.0	751	2.2	1412
実施例13	17	Li ₂ S ₆	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.60	1.2	4.2	857	2.7	1545
実施例14	36	Li ₂ S ₆	14	2.9	5.9	1.9	3.8	0.54	1.1	4.2	511	2.9	821
実施例15	18	Li ₂ S ₆	14	1.5	4.6	1.0	3.0	0.55	1.6	5.8	701	2.8	1536
実施例16	31	Li ₂ S ₆	16	4.2	8.4	2.1	4.2	0.67	1.3	4.2	413	2.6	830
実施例17	15	Li ₂ S ₆	16	2.0	6.0	1.0	3.0	0.67	2.0	4.2	548	2.2	1478
実施例18	19	Li ₂ S ₆	16	2.1	3.1	1.0	1.5	0.56	0.82	4.9	809	2.1	1116
実施例19	18	Li ₂ S ₆	16	2.1	2.5	1.1	1.3	0.59	0.70	4.9	719	1.7	933
実施例20	5	Li ₂ S ₆	16	0.6	1.1	0.3	0.5	0.55	1.1	8.0	917	0.8	1510
実施例21	62	Li ₂ S ₆	11	3.2	5.4	3.4	5.7	0.55	0.92	6.7	430	3.9	632
比較例1	100	Li ₂ S ₄	—	—	—	1.3	6.6	0.13	0.66	4.4	571	4.5	446
比較例2	200	Li ₂ S ₈	10	—	—	1.7	6.0	0.09	0.30	1.7	701	5.4	270
比較例3	250	Li ₂ S ₈	10	—	—	2.2	6.0	0.09	0.24	1.7	659	5.4	216

[0051] 正極の構成について説明する。実施例1～21は、上述した正極10の製

造方法を用いて作製した正極である。比較例 1 は、非特許文献 1 に記載された正極である。比較例 1 の正極では、ポリアクリロニトリルの熱分解すなわち炭素化によって CNT を固定化した CNT フォームが正極集電体として用いられている。CNT フォームについては、非特許文献 1 の中で引用されている文献[14] (C. Shen, et al., *Electrochimica Acta*, 248, 90 (2017).) に記載されている。比較例 2, 3 は、非特許文献 2 に記載された正極である。比較例 2, 3 の正極では、CNF (カーボンナノファイバー) から構成された CNF 膜が正極集電体として用いられている。なお、CNT から構成されたスポンジ状構造体、CNT フォーム、及び CNF 膜は、炭素材料により形成された炭素マトリクスである。表 1 中の「CNT」という記載は、上記の炭素マトリクスを構成する炭素材料を示しており、CNT のみに限られず CNF を含む。

[0052] 表 1 中の、膜厚 (a) は、正極の厚みを示す。実施例 1 ~ 21 では実測値を用いた。比較例 1 では、非特許文献 1 に記載されている CNT フォームの膜厚 ($100\ \mu\text{m}$) の数値を用いた。比較例 2 では、非特許文献 2 に記載されている CNF 膜の膜厚の最小値 ($200\ \mu\text{m}$) の数値を用いた。比較例 3 では、非特許文献 2 に記載されている CNF 膜の膜厚の最大値 ($250\ \mu\text{m}$) の数値を用いた。

[0053] 硫黄の種類 (b) は、CNT に担持されたポリスルフィドの種類を示す。実施例 1 ~ 4, 7 ~ 21 では Li_2S_6 を用いた。実施例 5 では Li_2S_4 を用いた。実施例 6 では Li_2S_8 を用いた。比較例 1 では、非特許文献 1 に記載されている Li_2S_4 を記載した。比較例 2, 3 では、非特許文献 2 に記載されている Li_2S_8 を記載した。

[0054] 直径 (c) は、正極の直径を示す。実施例 1 ~ 21 では実測値を用いた。比較例 1 では、非特許文献 1 に記載されていないため、「—」と表示している。比較例 2, 3 では、非特許文献 2 に記載されている直径 ($10\ \text{mm}$) の数値を用いた。

[0055] CNT (d) は、正極に含まれる CNT の質量を示す。実施例 1 ~ 21 で

は、それぞれの正極の製造に用いたCNTの質量である0.6～4.2mgの数値を記載した。比較例1では、非特許文献1に記載されていないため、「—」と表示している。比較例2, 3では、非特許文献2に記載されていないため、「—」と表示している。

[0056] 硫黄(e)は、正極に含まれる硫黄の質量を示す。実施例1～21では、それぞれの正極の製造に用いた硫黄の質量である1.1～8.4mgの数値を記載した。比較例1では、非特許文献1に記載されていないため、「—」と表示している。比較例2, 3では、非特許文献2に記載されていないため、「—」と表示している。

[0057] CNT面密度(f)は、正極面積あたりのCNTの質量を示す。実施例1～21では、CNT(d)(CNTの質量)を、正極の面積で除して算出した。比較例1では、非特許文献1に記載されているCNTフォームの密度(125 mg/cm^3)に、膜厚($100\text{ }\mu\text{m}$)を乗じて算出した。比較例2では、非特許文献2に記載されている数値(1.7 mg/cm^2)を用いた。比較例3では、非特許文献2に記載されている数値(2.2 mg/cm^2)を用いた。

[0058] 硫黄面密度(g)は、正極面積あたりの硫黄量を示す。実施例1～21では、硫黄(e)(硫黄の質量)を、正極の面積で除して算出した。比較例1では、CNT面密度(f)をCNTの質量割合で除した値に、硫黄の質量割合を乗じて算出した。比較例1において、硫黄の質量割合は非特許文献1に記載されている数値(84%)を用い、CNTの質量割合は硫黄の質量割合から算出した値(16%)を用いた。比較例2, 3では、非特許文献2に記載されている数値(6 mg/cm^2)を用いた。

[0059] CNT体積密度(h)は、CNT面密度(f)を膜厚(a)で除して算出した。

[0060] 硫黄積載質量(i)は、正極の単位体積あたりの硫黄の質量を示し、硫黄面密度(g)を膜厚(a)で除して算出した。

[0061] E/S比(j)は、スポンジ状構造体14に残留する溶媒分子の質量を溶

媒の密度で除して求めた残留溶媒分子の体積と、追加投入した電解液の質量を電解液の密度で除して求めた追加電解液の体積を合計し、合計体積を硫黄量で除して算出した。実施例 1～21 では、4.0～8.0 とした。比較例 1 では、非特許文献 1 に記載されている数値 ($4.4 \mu\text{L}/\text{mg}$) を用いた。比較例 2, 3 では、非特許文献 2 に記載されている電解液量 ($10 \mu\text{L}/\text{cm}^2$) を硫黄量 ($6 \text{mg}/\text{cm}^2$) で除して算出した。

[0062] 表 1 には記載していないが、実施例 1～8, 11, 14～20 の各正極を製造する際の乾燥工程 S2 では、乾燥条件を揃え、乾燥温度 45°C 、乾燥時間 60 分、常圧で乾燥（常圧乾燥）を行った。その他の実施例については、後述する表 2 を用いて説明するが、乾燥条件が異なる。

[0063] 電極性能について説明する。実施例 1～21 の正極を、負極、セパレータ及び電解液とともに容器に収容して、試験セルを作製した。負極は、厚さ $50 \mu\text{m}$ のリチウム箔を用いた。セパレータは、ポリプロピレン製のものを用いた。電解液は、DOL と DME とを体積比 1 : 1 で混合した混合液に、 $1.0 \text{mol}/\text{L}$ の LiTFSI 及び $0.2 \text{mol}/\text{L}$ の LiNO_3 を溶解して調製した。作製した各試験セルについて、0.1 C 又は 0.05 C の C レート (Capacity rate) で充放電サイクル試験を行い、質量基準容量 (k) を測定した。C レートは、硫黄の質量に対し理論容量が発現すると仮定し、 $1 \text{C} = 1.675 \text{mA}/\text{mg}$ と定義した。実施例 1～6, 8～13, 16～20 の充放電は 0.1 C の C レートで行い、実施例 7, 14, 15, 21 の充放電は 0.05 C の C レートで行った。質量基準容量 (k) に CNT 面密度 (f) と硫黄面密度 (g) の和を乗じて面積基準容量 (l) を算出した。面積基準容量 (l) を膜厚 (a) で除して体積基準容量 (m) を算出した。質量基準容量 (k)、面積基準容量 (l) 及び体積基準容量 (m) を電極性能とした。表 1 には、充放電サイクル試験で測定された質量基準容量 (k) の最大値と、この質量基準容量 (k) に基づき算出した面積基準容量 (l) 及び体積基準容量 (m) を示している。比較例 1 の質量基準容量 (k) は、非特許文献 1 に記載されている放電プロファイル (Fig. 5b) から求めた硫

黄の質量基準の数値 ($680 \text{ mAh} / \text{g}_{\text{sulfur}}$) に硫黄面密度 (g) を乗じ、CNT面密度 (f) と硫黄面密度 (g) の和で除した値を用いた。比較例 2 の質量基準容量 (k) は、非特許文献 2 に記載されている硫黄の質量基準の数値 ($900 \text{ mAh} / \text{g}_{\text{sulfur}}$) に硫黄面密度 (g) を乗じ、CNT面密度 (f) と硫黄面密度 (g) の和で除した値を用いた。比較例 1～3 の面積基準容量 (l) 及び体積基準容量 (m) は、実施例と同様に、質量基準容量 (k) に基づき算出した。

[0064] 表 1 より、実施例 1～21 の正極と比較例 1～3 の正極とを比べると、膜厚が $5 \sim 62 \mu\text{m}$ である実施例 1～21 では、膜厚が $100 \sim 250 \mu\text{m}$ である比較例 1～3 よりも、硫黄積載質量 (i) 及び体積基準容量 (m) が大きいことが確認できた。実施例 1～21 を比べると、膜厚が小さいほど、体積基準容量 (m) が大きくなる一方で面積基準容量 (l) が小さくなる傾向にあることが確認できた。

[0065] 表 2 は、実施例 9～13 の正極を製造する際の乾燥工程 S2 における乾燥条件、DME 残留率、及び質量基準容量の関係をまとめたものである。

[0066] [表2]

	乾燥条件			DME残留率 [wt%]	質量基準容量 [mAh/g]	
	乾燥時間 [min]	乾燥温度 [°C]	压力		1st cycle	2nd cycle
実施例13	0.17	20	減圧	59.8	703	857
実施例9	10	20	減圧	50.2	676	846
実施例12	60	20	減圧	39.8	595	751
実施例11	60	45	常圧	35.5	425	824
実施例10	60	90	常圧	22.0	319	413

[0067] 実施例 13 では、乾燥時間 0.17 分 (10 秒)、乾燥温度 20°C (常温) で、大気圧との差圧が -0.1 MPa となるように減圧して乾燥 (真空乾燥) を行った。実施例 9 では、乾燥時間 10 分、乾燥温度 20°C で、真空乾燥を行った。実施例 12 では、乾燥時間 60 分、乾燥温度 20°C で、真空乾燥を行った。実施例 11 では、上述したように、乾燥時間 60 分、乾燥温度 45°C で、常圧で乾燥 (常圧乾燥) を行った。実施例 10 では、乾燥時間 6

0分、乾燥温度90℃で、常圧乾燥を行った。表2には、スポンジ状構造体中に残留する溶媒分子の質量割合を「DME残留率」と表示している。また、表2には、充放電サイクル試験で測定された1サイクル目(1st cycle)と2サイクル目(2nd cycle)の質量基準容量を示している。

[0068] 表2より、乾燥温度が45℃以下の実施例9, 11~13は、乾燥温度が90℃の実施例10よりも、DME残留率及び質量基準容量が大きいことが確認できた。実施例10, 11を比べると、乾燥温度が45℃である実施例11では、乾燥温度が90℃である実施例10よりも、DME残留率及び質量基準容量が大きいことが確認できた。乾燥温度が低いほど、高いDME残留率及び質量基準容量が得られる傾向にあることがわかる。常温(20℃)で短時間(10秒)の真空乾燥を行った実施例13で最も高いDME残留率及び質量基準容量が得られることが確認できた。乾燥温度が45℃である実施例11と乾燥温度が20℃である実施例9, 12, 13とを比べると、1サイクル目の質量基準容量では実施例11が実施例9, 12, 13よりも低い、2サイクル目の質量基準容量では実施例11と実施例9, 12, 13とが同程度であることが確認できた。真空乾燥を行った実施例9, 12, 13を比べると、乾燥時間が10秒である実施例13では、乾燥時間が10分である実施例9や乾燥時間が60分である実施例12よりも、DME残留率及び質量基準容量が大きいことが確認できた。乾燥時間が短いほど、高いDME残留率及び質量基準容量が得られる傾向にあることがわかる。

[0069] 2. 第2実施形態

2-1. 全体構成

上記第1実施形態では、CNT12から構成されたスポンジ状構造体14中にポリスルフィド16が含有されているが、第2実施形態では、CNTから構成されたスポンジ状構造体中に、ポリスルフィドに加え、電解質及び/又は添加剤が更に含有されている。

[0070] 図5において、第2実施形態に係る二次電池用正極(以下、正極と称する)30は、CNT32から構成された厚さ5μm以上100μm未満の自立

したスポンジ状構造体 34 中に、 Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィドと、電解質及び／又は添加剤とで構成されたポリスルフィド複合物 36 が含有されている。CNT 32 及びスポンジ状構造体 34 の構成は、第 1 実施形態の CNT 12 及びスポンジ状構造体 14 と同じ構成を有するため、説明を省略する。

[0071] ポリスルフィド複合物 36 は、固体、半固体、またはスポンジ状構造体 34 に残留する溶媒分子に溶解した状態でスポンジ状構造体 34 の CNT 32 に担持され、CNT 32 と複合化している。つまり、ポリスルフィド複合物 36 を構成するポリスルフィド、電解質及び／又は添加剤は、スポンジ状構造体 34 の CNT 32 に担持され、CNT 32 と複合化している。ポリスルフィド複合物 36 は、CNT 32 をアイランド状に被覆するような構造、CNT 32 のほぼ全面を被覆するような構造、粒子状の構造、その他の所定の構造を取り得る。スポンジ状構造体 34 中のポリスルフィドの含有量は、上記第 1 実施形態と同様に、硫黄量で 0.70 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下、好ましくは 0.95 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下である。

[0072] ポリスルフィド複合物 36 を構成する電解質としては、 $LiTFSI$ 、リチウムビス（ペルフルオロエタンスルホン）イミド ($LiBETI$)、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、リチウムトリフルオロメタンスルホネート (Li トリフレート)、リチウムビス（オキサレート）ボレート ($LiBOB$)、リチウムビス（フルオロスルホン）イミド ($LiFSI$)、 $LiCF_3BO_3$ 、 Li 臭化物、 Li ヨウ化物などが挙げられる。添加剤として後述する $LiNO_3$ を電解質として用いることもできる。スポンジ状構造体 34 中の電解質の含有量は、例えば、最終的な二次電池として含有させる所望の電解質量とすることができるが、これに限られず、例えば上記所望の電解質量未満としても良い。

[0073] ポリスルフィド複合物 36 を構成する添加剤としては、 $LiNO_3$ 、アンモニウムビス（トリフルオロスルホン）イミド (NH_4TFSI)、炭酸フルオロエチレン (FEC) などが挙げられる。上記したポリスルフィド複合物

36を構成する電解質を添加剤として用いることもできる。スポンジ状構造体34中の添加剤の含有量は、例えば、最終的な二次電池として含有させる所望の添加剤量とすることができるが、これに限られず、例えば上記所望の添加剤量未満としても良い。

[0074] 第2実施形態の正極30は、正極活物質としてのポリスルフィドに加え、二次電池の電解液を構成する電解質及び／又は添加剤がスポンジ状構造体34に事前に担持されている。このため、二次電池を作製する際に、電解液の溶媒のみを注入したり、電解質及び／又は添加剤の濃度が小さい電解液を注入することができる。溶媒のみからなる電解液や電解質及び／又は添加剤の濃度が小さい電解液は粘度が小さいため、正極30、負極及びセパレータに浸み込み易く、二次電池の電解液の量を減らすことができE/S比を小さくすることができる。E/S比が小さいほど、二次電池の質量が小さくなり、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。したがって、第2実施形態の正極30によれば、二次電池の電解液の量を減らすことで当該二次電池のE/S比及び質量を小さくし、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0075] 2-2. 製造方法

第2実施形態に係る正極30の製造方法について説明する。

[0076] 正極30は、CNT32から構成された厚さ5 μ m以上100 μ m未満の自立したスポンジ状構造体34中に、 Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィドと、電解質及び／又は添加剤とを含有させ、CNT32、ポリスルフィド、電解質及び／又は添加剤を複合化することにより製造される。

[0077] 以下に、CNT32、ポリスルフィド、電解質及び／又は添加剤を複合化する方法の一例を説明する。

[0078] (第1の方法)

図6に示すように、ポリスルフィド (Li_2S_x) と電解質と添加剤とを含有する溶液 (以下、ポリスルフィド、電解質及び／又は添加剤を含有する溶

液を「 Li_2S_x 複合溶液」と称する）をスポンジ状構造体34に供給し、スポンジ状構造体34中に Li_2S_x 複合溶液を保持させる供給工程と、 Li_2S_x 複合溶液を保持したスポンジ状構造体34を乾燥し、CNT32（図5参照）にポリスルフィドと電解質と添加剤とを担持させる乾燥工程とを順に実施することにより、正極30が得られる。第1の方法における乾燥工程は、上記第1実施形態の乾燥工程S2（図3参照）と同じであるため、説明を省略する。

[0079] 第1の方法における供給工程において、 Li_2S_x 複合溶液は、 S_8 の粉末と、 Li_2S の粉末と、電解質の粉末と、添加剤の粉末とを溶媒に分散させることにより調製する。例えば、電解質の粉末と添加剤の粉末とを溶媒に溶解させることにより電解質と添加剤の混合溶液を調製し、調製した電解質と添加剤の混合溶液に対し S_8 の粉末と Li_2S の粉末とを添加して攪拌して溶解することにより、 Li_2S_x 複合溶液を調製することができる。 Li_2S_x 複合溶液をスポンジ状構造体34に供給する方法は、上記第1実施形態における供給工程S1と同様に、溶液をスポンジ状構造体34に滴下する方法などを用いることができる。 Li_2S_x 複合溶液の溶媒としては、例えば、DME、DOLとDMEとを混合した混合液、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（G2）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（G3）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（G4）、ハイドロフルオロエーテル（HFE）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、1-メチルイミダゾール（MeIm）、エチルメチルスルホン、スルホラン（SL）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトニトリル（AN）、テトラヒドロフラン（THF）、炭酸フルオロエチレン（FEC）などを用いることができる。

[0080] 第1の方法における供給工程は、図6では、ポリスルフィドと電解質と添加剤とを含有する Li_2S_x 複合溶液をスポンジ状構造体34に供給したが、これに限られない。ポリスルフィドと電解質とを含有する Li_2S_x 複合溶液

をスポンジ状構造体 34 に供給しても良いし、ポリスルフィドと添加剤とを含有する Li_2S_x 複合溶液をスポンジ状構造体 34 に供給しても良い。

[0081] (第 2 の方法)

上記第 1 の方法では、 Li_2S_x 複合溶液をスポンジ状構造体 34 に供給したが、第 2 の方法では、ポリスルフィド (Li_2S_x) を含有する溶液 (Li_2S_x の溶液) と、電解質を含有する溶液 (電解質の溶液) と、添加剤を含有する溶液 (添加剤の溶液) とを、それぞれスポンジ状構造体 34 に供給する。

[0082] 第 2 の方法では、図 7 に示すように、まず、 Li_2S_x の溶液をスポンジ状構造体 34 に供給し、スポンジ状構造体 34 中に Li_2S_x の溶液を保持させる供給工程と、当該スポンジ状構造体 34 を乾燥する乾燥工程とを実施し、第 1 正極前駆体を作製する。次に、電解質の溶液を第 1 正極前駆体に供給し、第 1 正極前駆体中に電解質の溶液を保持させる供給工程と、当該第 1 正極前駆体を乾燥する乾燥工程とを実施し、第 2 正極前駆体を作製する。次に、添加剤の溶液を第 2 正極前駆体に供給し、第 2 正極前駆体中に添加剤の溶液を保持させる供給工程と、当該第 2 正極前駆体を乾燥する乾燥工程とを実施することにより、正極 30 が製造される。第 2 の方法における各乾燥工程は、上記第 1 実施形態の乾燥工程 S2 (図 3 参照) と同じであるため、説明を省略する。

[0083] 第 2 の方法における供給工程において、 Li_2S_x の溶液は、 S_8 の粉末と Li_2S の粉末とを溶媒に分散させることにより調製する。電解質の溶液は、電解質の粉末を溶媒に溶解して調製する。添加剤の溶液は、添加剤の粉末を溶媒に溶解して調製する。 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液をスポンジ状構造体 34 に供給する方法は、上記第 1 実施形態における供給工程 S1 と同様に、溶液をスポンジ状構造体 34 に滴下する方法などを用いることができる。各溶液の調製に用いる溶媒は、同一の溶媒でも良いし、それぞれ異なる溶媒でも良い。第 2 の方法では、 Li_2S_x の溶液と電解質の溶液と添加剤の溶液とをそれぞれスポンジ状構造体 34 に供給するので、各溶液の調製に用いる溶媒として、ポリスルフィド、電解質、添加剤に対する溶解度

が高い溶媒をそれぞれ独立に選択することができる。 Li_2S_x の溶媒としては、例えば、DME、DOLとDMEとを混合した混合液、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (G2)、トリエチレングリコールジメチルエーテル (G3)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (G4)、ハイドロフルオロエーテル (HFE)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMA)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、1-メチルイミダゾール (MeIm)、エチルメチルスルホン、スルホラン (SL)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル (AN)、テトラヒドロフラン (THF)、炭酸フルオロエチレン (FEC) などを用いることができる。電解質の溶媒としては、例えば、上記の Li_2S_x の溶媒に加え、アルコール系やカーボネート系などの有機溶媒（エタノール、エチレンカーボネートなど）を用いることができる。電解質が水分と反応しない材料の場合には、上記の有機溶媒の他に、水を溶媒として用いることができる。添加剤の溶媒としては、例えば、上記の電解質の有機溶媒などを用いることができる。添加剤が水分と反応しない材料の場合には、上記の有機溶媒の他に、水を溶媒として用いることができる。

[0084] 図7では、スポンジ状構造体34に対し、 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液をこの順に供給したが、各溶液を供給する順番は、特に限定されない。すなわち、スポンジ状構造体34に対し各溶液を供給する順番は、 Li_2S_x の溶液、添加剤の溶液、電解質の溶液の順、電解質の溶液、添加剤の溶液、 Li_2S_x の溶液の順、電解質の溶液、 Li_2S_x の溶液、添加剤の溶液の順、添加剤の溶液、電解質の溶液、 Li_2S_x の溶液の順、添加剤の溶液、 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液の順としても良い。各供給工程の間の乾燥工程は適宜省略しても良い。

[0085] 図7では、 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液の3種の溶液をスポンジ状構造体34に供給したが、3種の溶液のうち電解質の溶液又は添加剤の溶液を除く2種の溶液を供給しても良い。2種の溶液をスポンジ状構

造体 3 4 に供給する順番は、特に限定されない。すなわち、スポンジ状構造体 3 4 に対し各溶液を供給する順番は、 Li_2S_x の溶液、添加剤の溶液の順、添加剤の溶液、 Li_2S_x の溶液の順、 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液の順、電解質の溶液、 Li_2S_x の溶液の順としても良い。各供給工程の間の乾燥工程は適宜省略しても良い。

[0086] 電解質、添加剤が水分と反応しない材料の場合は、電解質の溶液、添加剤の溶液を、大気環境でスポンジ状構造体 3 4 に供給しても良い。電解質の溶液、添加剤の溶液を大気環境でスポンジ状構造体 3 4 に供給することにより、アルゴン (Ar) 環境で行うプロセスを減らすことができ、製造コスト及び環境への負荷が抑えられる。例えば、電解質の溶液と添加剤の溶液とを大気環境でスポンジ状構造体 3 4 に供給して乾燥させた後に、 Li_2S_x の溶液のスポンジ状構造体 3 4 への供給及び乾燥工程でのスポンジ状構造体 3 4 の乾燥を Ar 環境で連続して行うことで、製造コスト及び環境への負荷が抑えられるとともに、正極 3 0 を効率的に製造できる。

[0087] (第 3 の方法)

上記第 1 の方法では、ポリスルフィド、電解質及び／又は添加剤を含有する Li_2S_x 複合溶液をスポンジ状構造体 3 4 に供給し、上記第 2 の方法では、 Li_2S_x の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液をそれぞれスポンジ状構造体 3 4 に供給した。第 3 の方法では、ポリスルフィド、電解質、添加剤の組み合わせが異なる 2 種の溶液をそれぞれスポンジ状構造体 3 4 に供給する。

[0088] 第 3 の方法では、図 8 に示すように、まず、ポリスルフィド (Li_2S_x) を含有する溶液 (Li_2S_x の溶液) をスポンジ状構造体 3 4 に供給し、スポンジ状構造体 3 4 中に Li_2S_x の溶液を保持させる供給工程と、当該スポンジ状構造体 3 4 を乾燥する乾燥工程とを実施し、第 3 正極前駆体を作製する。次に、電解質及び添加剤を含有する溶液 (電解質及び添加剤の溶液) を第 3 正極前駆体に供給し、第 3 正極前駆体中に電解質及び添加剤の溶液を保持させる供給工程と、当該第 3 正極前駆体を乾燥する乾燥工程とを実施することにより、正極 3 0 が製造される。第 3 の方法における各乾燥工程は、上記

第1実施形態の乾燥工程S2（図3参照）と同じであるため、説明を省略する。

[0089] 第3の方法における供給工程において、 Li_2S_x の溶液は、 S_8 の粉末と Li_2S の粉末とを溶媒に分散させることにより調製する。電解質及び添加剤の溶液は、電解質の粉末と添加剤の粉末とを溶媒に溶解して調製する。 Li_2S_x の溶液、電解質及び添加剤の溶液をスポンジ状構造体34に供給する方法は、上記第1実施形態における供給工程S1と同様に、溶液をスポンジ状構造体34に滴下する方法などを用いることができる。各溶液の調製に用いる溶媒は、同一の溶媒でも良いし、それぞれ異なる溶媒でも良い。第3の方法では、 Li_2S_x の溶液と電解質及び添加剤の溶液とをそれぞれスポンジ状構造体34に供給するので、各溶液の調製に用いる溶媒として、ポリスルフィド、電解質、添加剤に対する溶解度が高い溶媒をそれぞれ選択することができる。 Li_2S_x の溶媒としては、上記第2の方法と同様に、例えば、DME、DOLとDMEとを混合した混合液、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（G2）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（G3）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（G4）、ハイドロフルオロエーテル（HFE）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）、1-メチルイミダゾール（MeIm）、エチルメチルスルホン、スルホラン（SL）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトニトリル（AN）、テトラヒドロフラン（THF）、炭酸フルオロエチレン（FEC）などを用いることができる。電解質及び添加剤の溶媒としては、例えば、上記の Li_2S_x の溶媒に加え、アルコール系やカーボネート系などの有機溶媒（エタノール、エチレンカーボネートなど）を用いることができる。

[0090] 図8では、スポンジ状構造体34に対し、 Li_2S_x の溶液、電解質及び添加剤の溶液をこの順に供給したが、各溶液を供給する順番は、特に限定されない。スポンジ状構造体34に対し各溶液を供給する順番は、電解質及び添

加剤の溶液、 Li_2S_x の溶液の順としても良い。電解質及び添加剤が水分と反応しない材料の場合には、上記の有機溶媒の他に、水を溶媒として用いることができる。各供給工程の間の乾燥工程は適宜省略しても良い。

[0091] 図8では、 Li_2S_x の溶液と電解質及び添加剤の溶液との2種の溶液をそれぞれスポンジ状構造体34に供給したが、ポリスルフィド及び電解質を含有する Li_2S_x 複合溶液と添加剤の溶液との2種の溶液をそれぞれスポンジ状構造体34に供給しても良いし、ポリスルフィド及び添加剤を含有する Li_2S_x 複合溶液と電解質の溶液との2種の溶液をそれぞれスポンジ状構造体34に供給しても良い。2種の溶液を供給する順番は、特に限定されない。すなわち、スポンジ状構造体34に対し2種の溶液を供給する順番は、ポリスルフィド及び電解質を含有する Li_2S_x 複合溶液、添加剤の溶液の順、添加剤の溶液、ポリスルフィド及び電解質を含有する Li_2S_x 複合溶液の順、ポリスルフィド及び添加剤を含有する Li_2S_x 複合溶液、電解質の溶液の順、電解質の溶液、ポリスルフィド及び添加剤を含有する Li_2S_x 複合溶液の順としても良い。各供給工程の間の乾燥工程は適宜省略しても良い。

[0092] 電解質、添加剤が水分と反応しない材料の場合は、電解質及び添加剤の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液を、大気環境でスポンジ状構造体34に供給しても良い。電解質及び添加剤の溶液、電解質の溶液、添加剤の溶液を大気環境でスポンジ状構造体34に供給することにより、 A_r 環境で行うプロセスを減らすことができ、製造コスト及び環境への負荷が抑えられる。例えば、電解質及び添加剤の溶液を大気環境でスポンジ状構造体34に供給して乾燥させた後に、 Li_2S_x の溶液のスポンジ状構造体34への供給及び乾燥工程でのスポンジ状構造体34の乾燥を A_r 環境で連続して行うことで、製造コスト及び環境への負荷が抑えられるとともに、正極30を効率的に製造できる。

[0093] 第2実施形態に係る上記第1～第3の方法は、正極活物質としてのポリスルフィドに加え、二次電池の電解液を構成する電解質及び／又は添加剤をスポンジ状構造体34に事前に担持することができる。このため、二次電池を

作製する際に、電解液の溶媒のみを注入したり、電解質及び／又は添加剤の濃度が小さい電解液を注入することができる。溶媒のみからなる電解液や電解質及び／又は添加剤の濃度が小さい電解液は粘度が小さいため、正極 30、負極及びセパレータに浸み込み易く、二次電池の電解液の量を減らすことができ E / S 比を小さくすることができる。したがって、第 2 実施形態に係る上記第 1 ～ 第 3 の方法によれば、二次電池の電解液の量を減らして当該二次電池の E / S 比及び質量を小さくし、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0094] 上記第 1 ～ 第 3 の方法は、所定量の電解質及び／又は添加剤をスポンジ状構造体 34 に事前に担持することができるので、二次電池の電解液に含有させる電解質量及び／又は添加剤量を調整することで、最終的な電解質量及び／又は添加剤量を調整できる。第 1 実施形態の製造方法では、二次電池に供給可能な電解質量及び／又は添加剤量は、電解液の溶媒に対する電解質及び／又は添加剤の飽和溶解度に制限されるが、第 2 実施形態の上記第 1 ～ 第 3 の方法によれば、電解液の溶媒に対する飽和溶解度以上の電解質及び／又は添加剤が含まれた二次電池を作製できる。

[0095] 第 2 実施形態に係る二次電池は、正極 30、負極、セパレータ及び電解液を容器内に設置することで製造することができる。第 2 実施形態に係る二次電池は、正極 30、負極、セパレータ、電解液、及び容器を備えており、正極 30 と負極とセパレータとが、電解液とともに容器内に設けられた構成を有していれば良く、特に限定されない。例えば、上記第 1 実施形態に係る正極 10 の代わりに、第 2 実施形態に係る正極 30 を用いて、二次電池 20（図 4 参照）を構成しても良い。

[0096] 第 2 実施形態に係る二次電池で用いる電解液は、上記第 1 実施形態に係る二次電池で用いる電解液と異なるものでも良い。上記第 1 実施形態では、例えば、電解質として 1.0 mol / L の LiTFSI 及び添加剤として 0.2 mol / L の LiNO₃ を溶媒に溶解して調製した電解液が用いられるが、第 2 実施形態では、溶媒のみからなる電解液や、上記第 1 実施形態よりも少

量の電解質及び／又は添加剤を溶媒に溶解し、低濃度の電解質及び／又は添加剤が含まれるように調製した電解液を用いても良い。溶媒のみからなる電解液や低濃度の電解質及び／又は添加剤が含まれる電解液は、粘度が小さく、正極30、負極及びセパレータに浸み込み易く、二次電池の電解液の量を減らすことができE/S比を小さくすることができる。したがって、第2実施形態に係る二次電池によれば、電解液の量を減らすことで当該二次電池のE/S比及び質量を小さくし、エネルギー密度を高めることができる。

[0097] 第2実施形態に係る二次電池では、供給可能な電解質量及び／又は添加剤量が、電解液の溶媒に対する電解質及び／又は添加剤の飽和溶解度に制限されない。第2実施形態に係る二次電池には、電解液の溶媒に対する飽和溶解度以上の電解質及び／又は添加剤を供給できる。

[0098] 2-3. 作用及び効果

第2実施形態に係る正極30は、上記第1実施形態に係る正極10と同様に、CNT32から構成された厚さ5 μ m以上100 μ m未満の自立したスポンジ状構造体34中に、 Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィドが、0.70g/cm³以上2.0g/cm³以下の硫黄量で含有されている。したがって、正極30は、上記第1実施形態に係る正極10と同様の効果を有する。すなわち、正極30は、薄いスポンジ状構造体34中に多量のポリスルフィドを含有し、体積あたりの硫黄量が多いので、体積あたりの正極容量密度（体積容量密度）が高く、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。また、正極30は、高い導電性を有するスポンジ状構造体34を正極集電体として備えており、集電箔を含まないので、質量及び体積が小さくなり、質量容量密度及び体積容量密度を高めることができる。更に、正極30は、二次電池を構成するときに使用する電解液の量を減らすことができるので、二次電池の質量及び体積を小さくでき、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0099] 第2実施形態に係る正極30は、正極活物質としてのポリスルフィドに加え、電解質と添加剤との少なくともいずれかスポンジ状構造体34中に事前

に担持されている。このため、二次電池を作製する際に、電解液の溶媒のみを注入したり、電解質及び／又は濃度が小さい電解液を注入することができる。電解液の溶媒や、電解質及び／又は濃度が小さい電解液は粘度が小さいため、正極30、負極及びセパレータに浸み込み易く、二次電池の電解液の量を減らすことができE/S比を小さくすることができる。第2実施形態に係る正極30では、二次電池の電解液の量を減らしてE/S比を小さくすることにより、二次電池の質量を小さくして、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0100] 第2の方法及び第3の方法で正極30を製造する場合は、 Li_2S_x の溶液と、電解質及び／又は添加剤の溶液とを、それぞれスポンジ状構造体34に供給するので、各溶液に適した溶媒を選択することができる。例えば、電解質及び／又は添加剤の溶媒として水を用いることができ、有機溶媒を使用しないことにより環境への負荷が抑えられる。また、 Li_2S_x の溶媒には Li_2S_x の飽和溶解度が高い溶媒を用い、電解質の溶媒には電解質の飽和溶解度が高い溶媒を用い、添加剤の溶媒には添加剤の飽和溶解度が高い溶媒を用いることができる。正極30を製造する際には Li_2S_x 、電解質、添加剤のそれぞれの飽和溶解度の観点から溶媒を選択し、二次電池を構成する際には二次電池の特性を向上させる観点から溶媒を選択することにより、良好な二次電池の特性が得られる。

[0101] 第2の方法及び第3の方法では、電解質及び／又は添加剤の溶液の供給を大気環境で行うことにより、Ar環境で行うプロセスが減らすことができるので、製造コスト及び環境への負荷が抑えられる。電解質及び／又は添加剤の溶液の供給を大気環境で行った後に、 Li_2S_x 複合溶液の供給及び乾燥工程をAr環境で連続して行うことで、正極30を効率的に製造できる。

[0102] 2-4. 実施例

表3は、実施例22～28の正極の構成と電極性能とをまとめたものである。表3中の(a)～(m)は、第1実施形態と同様の方法で測定又は算出した。試験セルの充放電サイクル試験は、0.1CのCレートで行った。C

レートは、 $1\text{ C} = 1.672\text{ mA/mg}$ と定義した。表4は、実施例22～28の正極及び試験セルの作製条件をまとめたものである。

[0103] [表3]

	(a) 膜厚 [μm]	(b) 硫黄の 種類	(c) 直径 [mm]	(d) CNT [mg]	(e) 硫黄 [mg]	(f) CNT面密度 [mg/cm^2]	(g) 硫黄面密度 [mg/cm^2]	(h) CNT体積密度 [g/cm^3]	(i) 硫黄積載質量 [g/cm^3]	(j) E/S比 [$\mu\text{L}/\text{mg}$]	(k) 質量基準容量 [mAh/g]	(l) 面積基準容量 [mAh/cm^2]	(m) 体積基準容量 [mAh/cm^3]
実施例22	18	Li_2S_8	16	2.3	4.5	1.1	2.2	0.62	1.2	4.0	1169	2.6	1457
実施例23	16	Li_2S_8	16	2.2	4.4	1.1	2.2	0.68	1.4	4.3	1109	2.4	1516
実施例24	16	Li_2S_8	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.65	1.3	3.8	1120	2.3	1454
実施例25	16	Li_2S_8	16	2.0	4.0	1.0	2.0	0.63	1.3	3.9	1030	2.0	1304
実施例26	19	Li_2S_8	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.55	1.1	5.0	1019	2.1	1121
実施例27	16	Li_2S_8	16	2.1	4.2	1.0	2.1	0.65	1.3	4.1	818	1.7	1068
実施例28	21	Li_2S_8	16	2.1	4.1	1.0	2.0	0.49	1.0	4.5	1036	2.1	1018

[0104] [表4]

		スポンジ状構造体へ供給する溶液中の濃度						溶液供給環境	スポンジ状構造体への担持量						セル組み立て時の電解液				セルの特性	
		溶液	溶媒	硫黄 [mg/ μ L]	LiTFSI [M]	LiNO ₃	Li ₂ S ₈ 重合溶液		Li ₂ S ₈ [mg]	LiTFSI [mg]	LiNO ₃ [mg]	残留溶媒量 [mg]	溶媒	LiTFSI [mol/L]	LiNO ₃ [mol/L]	セル内 LiNO ₃ 濃度 [mol/L]	質量基準 容量 [mAh/g]			
実施例22	第1実施形態																			
	第2実施形態	Li ₂ S ₈ 溶液	DME	0.1	0	0	Ar	4.76	0	0	2.98	DME:DOL (1:1)	1	0.20	0.16	1169				
実施例23	第1の方法	Li ₂ S ₈ 重合溶液	DME	0.1	0.4 [M]	0.08 [M]	Ar	4.64	5.05	0.24	5.57	DME:DOL (1:1)	0	0	0.21	1109				
実施例24	第2実施形態	Li ₂ S ₈ 重合溶液	DME:DOL (1:1)	0.1	0.4 [M]	0.08 [M]	Ar	4.40	4.80	0.23	5.54	DME:DOL (1:1)	0	0	0.19	1120				
		Li ₂ S ₈ 溶液	DME	0.1	0	0	Ar													
実施例25	第2実施形態	LiTFSI溶液	DME:DOL (1:1)	0	0.1 [g/mL]	0	Ar	4.19	4.56	0.22	1.24	DME:DOL (1:1)	0	0	0.18	1030				
		LiNO ₃ 溶液	DME:DOL (1:1)	0	0	0.02 [g/mL]	Ar													
		LiTFSI溶液	DME:DOL (1:1)	0	0.1 [g/mL]	0	大気													
実施例26	第2実施形態	LiNO ₃ 溶液	DME:DOL (1:1)	0	0	0.02 [g/mL]	大気	4.38	4.77	0.23	4.11	DME:DOL (1:1)	0	0	0.16	1019				
		Li ₂ S ₈ 溶液	DME	0.1	0	0	Ar													
実施例27	第1の方法	Li ₂ S ₈ 重合溶液	DME	0.1	0	0.2 [M]	Ar	4.43	0	0.58	4.65	DME:DOL (1:1)	1	0.80	1.04	818				
実施例28	第2実施形態	LiNO ₃ 溶液	DME:DOL (1:1)	0	0	0.02 [g/mL]	大気	4.33	0	0.68	4.03	DME:DOL (1:1)	0	0	0.53	1036				
		Li ₂ S ₈ 溶液	DME	0.1	0	0	Ar													

[0105] 実施例22～28の正極の製造方法について以下に説明する。

[0106] 実施例22の正極は、第1実施形態に係る正極10の製造方法を用いて作製した。実施例22では、Ar環境でLi₂S₈溶液をスポンジ状構造体14

に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥した。 Li_2S_8 溶液は、DMEを溶媒として用いて、正極活物質として $0.1\text{ mg}/\mu\text{L}$ の硫黄(S)相当の Li_2S_8 が含まれるように調製した。実施例22の正極では、スポンジ状構造体14に、 4.76 mg の Li_2S_8 が担持され、 2.98 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

[0107] 実施例23の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第1の方法を用いて作製した。実施例23では、Ar環境で Li_2S_8 複合溶液をスポンジ状構造体34に滴下し、実施例22と同様に乾燥した。 Li_2S_8 複合溶液は、DMEを溶媒として用いて、正極活物質として $0.1\text{ mg}/\mu\text{L}$ の硫黄(S)相当の Li_2S_8 、電解質として 0.4 M の LiTFSI 、添加剤として 0.08 M の LiNO_3 が含まれるように調製した。M(モラー)は mol/L と同義である。実施例23の正極では、スポンジ状構造体34に、 4.64 mg の Li_2S_8 、 5.05 mg の LiTFSI 、 0.24 mg の LiNO_3 が担持され、 5.57 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

[0108] 実施例24の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第1の方法を用いて作製した。実施例24の正極の製造条件は、 Li_2S_8 複合溶液の溶媒としてDMEとDOLとを体積比1:1で混合した混合液を用いたこと以外は、実施例23の正極の製造条件と同じとした。実施例24の正極では、スポンジ状構造体34に、 4.40 mg の Li_2S_8 、 4.80 mg の LiTFSI 、 0.23 mg の LiNO_3 が担持され、 5.54 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

[0109] 実施例25の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第2の方法を用いて作製した。実施例25では、 Li_2S_8 、 LiTFSI 、 LiNO_3 を分割してスポンジ状構造体34に供給した。実施例25では、まず、Ar環境で Li_2S_8 の溶液をスポンジ状構造体34に滴下し、乾燥時間5秒で減圧乾燥し、第1正極前駆体を作製した。次に、 LiTFSI 溶液を第1正極前駆体に滴下し、乾燥せずに第2正極前駆体を作製した。次に、 LiNO_3 溶液を第2正極前駆体に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥した。

Li_2S_8 の溶液は、DMEを溶媒として用いて、正極活物質として $0.1\text{ mg}/\mu\text{L}$ の硫黄（S）相当の Li_2S_8 が含まれるように調製した。 LiTFSI 溶液は、DMEとDOLとを体積比1：1で混合した混合液を溶媒として用いて、 $0.1\text{ g}/\text{mL}$ の LiTFSI が含まれるように調製した。 LiNO_3 溶液は、DMEとDOLとを体積比1：1で混合した混合液を溶媒として用いて、 $0.02\text{ g}/\text{mL}$ の LiNO_3 が含まれるように調製した。実施例25の正極では、スポンジ状構造体34に、 4.19 mg の Li_2S_8 、 4.56 mg の LiTFSI 、 0.22 mg の LiNO_3 が担持され、 1.24 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

[0110] 実施例26の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第2の方法を用いて作製した。実施例26では、まず、大気環境で LiTFSI 溶液をスポンジ状構造体34に滴下し、乾燥せずに第1正極前駆体を作製した。次に、大気環境のままで LiNO_3 溶液を第1正極前駆体に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥し、第2正極前駆体を作製した。次に、Ar環境で Li_2S_8 の溶液を第2正極前駆体に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥した。 Li_2S_8 の溶液、 LiTFSI 溶液、 LiNO_3 溶液は、実施例25の各溶液と同じ条件で調製した。実施例26の正極では、スポンジ状構造体34に、 4.38 mg の Li_2S_8 、 4.77 mg の LiTFSI 、 0.23 mg の LiNO_3 が担持され、 4.11 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

[0111] 実施例27の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第1の方法を用いて作製した。実施例27の正極の製造条件は、DMEを溶媒として用いて、正極活物質として $0.1\text{ mg}/\mu\text{L}$ の硫黄（S）相当の Li_2S_8 、添加剤として0.2Mの LiNO_3 が含まれるように調製した Li_2S_8 複合溶液を使用したこと以外は、実施例23の正極の製造条件と同じとした。すなわち、Ar環境で Li_2S_8 複合溶液をスポンジ状構造体34に滴下して乾燥した。実施例27の正極では、スポンジ状構造体34に、 4.43 mg の Li_2S_8 、 0.58 mg の LiNO_3 が担持され、 4.65 mg の未乾燥の溶媒が残留した。

- [0112] 実施例28の正極は、第2実施形態に係る正極30の製造方法の一例である第2の方法を用いて作製した。実施例28では、 LiNO_3 、 Li_2S_8 を分割してスポンジ状構造体34に供給した。実施例28では、まず、大気環境で LiNO_3 溶液をスポンジ状構造体34に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥し、第1正極前駆体を作製した。次に、 Ar 環境で Li_2S_8 の溶液を第1正極前駆体に滴下し、乾燥時間10分で減圧乾燥した。 Li_2S_8 の溶液、 LiNO_3 溶液は、実施例26の Li_2S_8 の溶液、 LiNO_3 溶液と同じ条件で調製した。実施例28の正極では、スポンジ状構造体34に、4.33mgの Li_2S_8 、0.68mgの LiNO_3 が担持され、4.03mgの未乾燥の溶媒が残留した。
- [0113] 実施例22～28の正極を用いた試験セルについて以下に説明する。
- [0114] 実施例22～28の正極を、負極、セパレータ及び電解液とともに容器に収容して、試験セルを作製した。負極は、厚さ50 μm のリチウム箔を用いた。セパレータは、ポリプロピレン製のものを用いた。電解液の溶媒は、DMEとDOLとを体積比1：1で混合した混合液を用いた。
- [0115] Li_2S_8 が担持されている実施例22の正極を用いた試験セルには、電解質として1mol/Lの LiTFSI 及び添加剤として0.20mol/Lの LiNO_3 を上記溶媒に溶解して調製した電解液を注入した（表4参照）。表3及び表4より、実施例22は、体積基準容量及び質量基準容量が大きいことが確認できた。
- [0116] Li_2S_8 に加え、 LiTFSI 及び LiNO_3 が担持されている実施例23～26の正極を用いた試験セルには、当該試験セルにおける LiTFSI 濃度及び LiNO_3 濃度が、実施例22の正極を用いた試験セルにおける電解液の LiTFSI 濃度及び LiNO_3 濃度と同等となるように、上記溶媒のみを電解液として注入した。表3及び表4より、実施例23～26は、体積基準容量及び質量基準容量が大きいことが確認できた。
- [0117] 実施例27の正極を用いることにより、二次電池における電解液の溶媒に対する飽和溶解度以上の LiNO_3 （添加剤）を供給することができる。実施

例 27 の正極には、 Li_2S_8 に加え、 LiNO_3 が担持されている。実施例 27 の正極を用いた試験セルには、 LiTFSI 濃度が実施例 22 の電解液の LiTFSI 濃度 (1 mol/L) と同等で、 LiNO_3 濃度が実施例 22 の電解液の LiNO_3 濃度 (0.20 mol/L) より高い 0.80 mol/L となるように調製した電解液を注入した。この結果、実施例 27 の正極を用いた試験セルでは、正極に担持されている LiNO_3 と電解液に含まれる LiNO_3 とにより、当該試験セル内の LiNO_3 濃度が 1.04 mol/L となった。ここで、 LiNO_3 の DME に対する飽和溶解度は、約 1 mol/L と推定される (C. Burke et al., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 112, (2015) 9293. 等参照)。したがって、実施例 27 の正極を用いた試験セルには、電解液の溶媒に対する飽和溶解度以上の添加剤 (LiNO_3) が供給されている。表 3 及び表 4 より、実施例 27 は、体積基準容量及び質量基準容量が大きいことが確認できた。

[0118] 実施例 28 の正極を用いた試験セルでは、実施例 22～27 の正極を用いた試験セルに含まれる電解質 LiTFSI が含まれておらず、正極に担持されている LiNO_3 を、電解質として機能させている。実施例 28 の正極には、 Li_2S_8 に加え、 LiNO_3 が担持されている。実施例 28 の正極を用いた試験セルには、当該試験セルにおける LiNO_3 濃度が 0.53 mol/L となるように、上記溶媒のみを電解液として注入した。表 3 及び表 4 より、実施例 28 は、体積基準容量及び質量基準容量が大きいことが確認できた。

符号の説明

- [0119] 10, 30 正極 (二次電池用正極)
 12, 32 カーボンナノチューブ (CNT)
 14, 34 スポンジ状構造体
 16 ポリスルフィド (Li_2S_x ($x=4, 6, 8$))
 20 二次電池
 22 負極

2 4 セパレータ

3 6 ポリスルフィド複合物

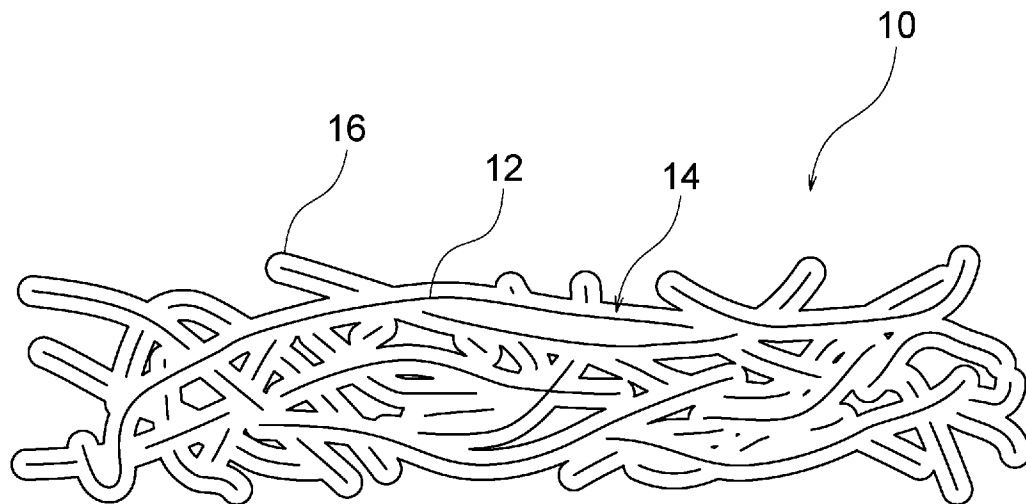
請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブから構成された厚さ $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満の自立したスポンジ状構造体中に、 Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィドが、 0.70 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下の硫黄量で含有されている二次電池用正極。
- [請求項2] カーボンナノチューブから構成された厚さ $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 未満の自立したスポンジ状構造体中に Li_2S_x ($x=4, 6, 8$) で表されるポリスルフィドを含有させ、前記カーボンナノチューブと前記ポリスルフィドとを複合化する二次電池用正極の製造方法。
- [請求項3] 前記ポリスルフィドを含有する溶液を前記スポンジ状構造体に供給し、前記スポンジ状構造体中に前記溶液を保持させる供給工程と、
 前記溶液を保持した前記スポンジ状構造体を乾燥し、前記カーボンナノチューブに前記ポリスルフィドを担持させる乾燥工程とを有する請求項2に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項4] 前記乾燥工程では、前記溶液を保持した前記スポンジ状構造体を $-5\ ^\circ\text{C}$ 以上 $90\ ^\circ\text{C}$ 以下の温度で乾燥する請求項3に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項5] 前記乾燥工程では、前記溶液を保持した前記スポンジ状構造体を真空乾燥する請求項3または4に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項6] 前記スポンジ状構造体中の前記ポリスルフィドの硫黄量を 0.70 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下とする請求項2～5のいずれか1項に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項7] 前記スポンジ状構造体中に、前記ポリスルフィドに加え、電解質及び／又は添加剤が更に含有されている請求項1に記載の二次電池用正極。
- [請求項8] 前記スポンジ状構造体中に、前記ポリスルフィドに加え、電解質及び／又は添加剤を含有させ、前記カーボンナノチューブ、前記ポリスルフィド、前記電解質及び／又は前記添加剤を複合化する請求項2に

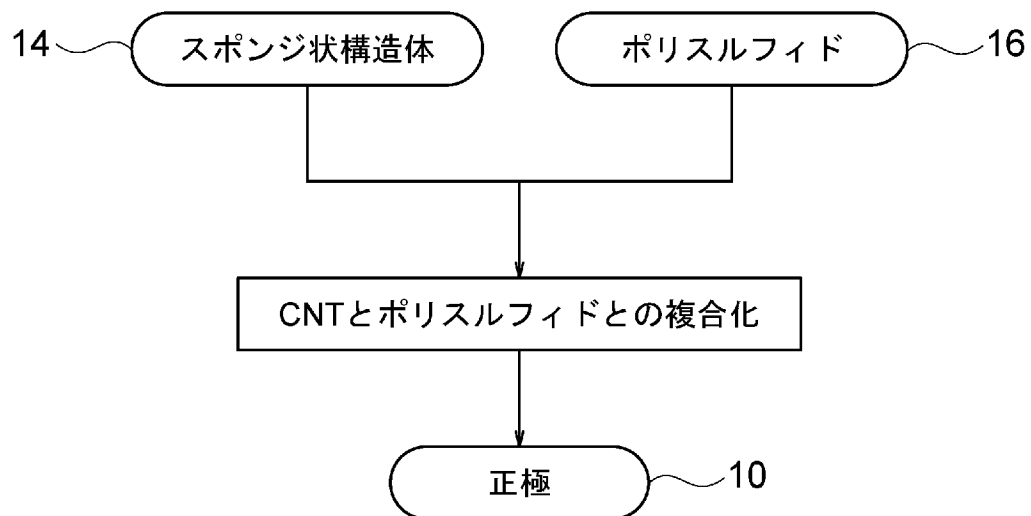
記載の二次電池用正極の製造方法。

- [請求項9] 前記ポリスルフィド、前記電解質及び／又は前記添加剤を含有する溶液を、前記スポンジ状構造体に供給する請求項8に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項10] 前記ポリスルフィドを含有する溶液、前記電解質を含有する溶液及び／又は前記添加剤を含有する溶液を、それぞれ前記スポンジ状構造体に供給する請求項8に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項11] 前記電解質を含有する溶液及び／又は前記添加剤を含有する溶液を、大気環境で前記スポンジ状構造体に供給する請求項10に記載の二次電池用正極の製造方法。
- [請求項12] 請求項1に記載の正極、負極及びセパレータが、電解液とともに容器内に設けられた二次電池。
- [請求項13] 請求項7に記載の正極、負極及びセパレータが、電解液とともに容器内に設けられた二次電池。
- [請求項14] 前記電解液の溶媒の飽和溶解度以上の前記電解質及び／又は前記添加剤を含む請求項13に記載の二次電池。

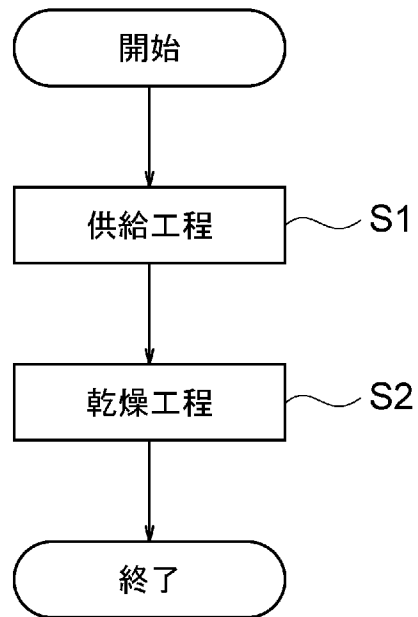
[図1]



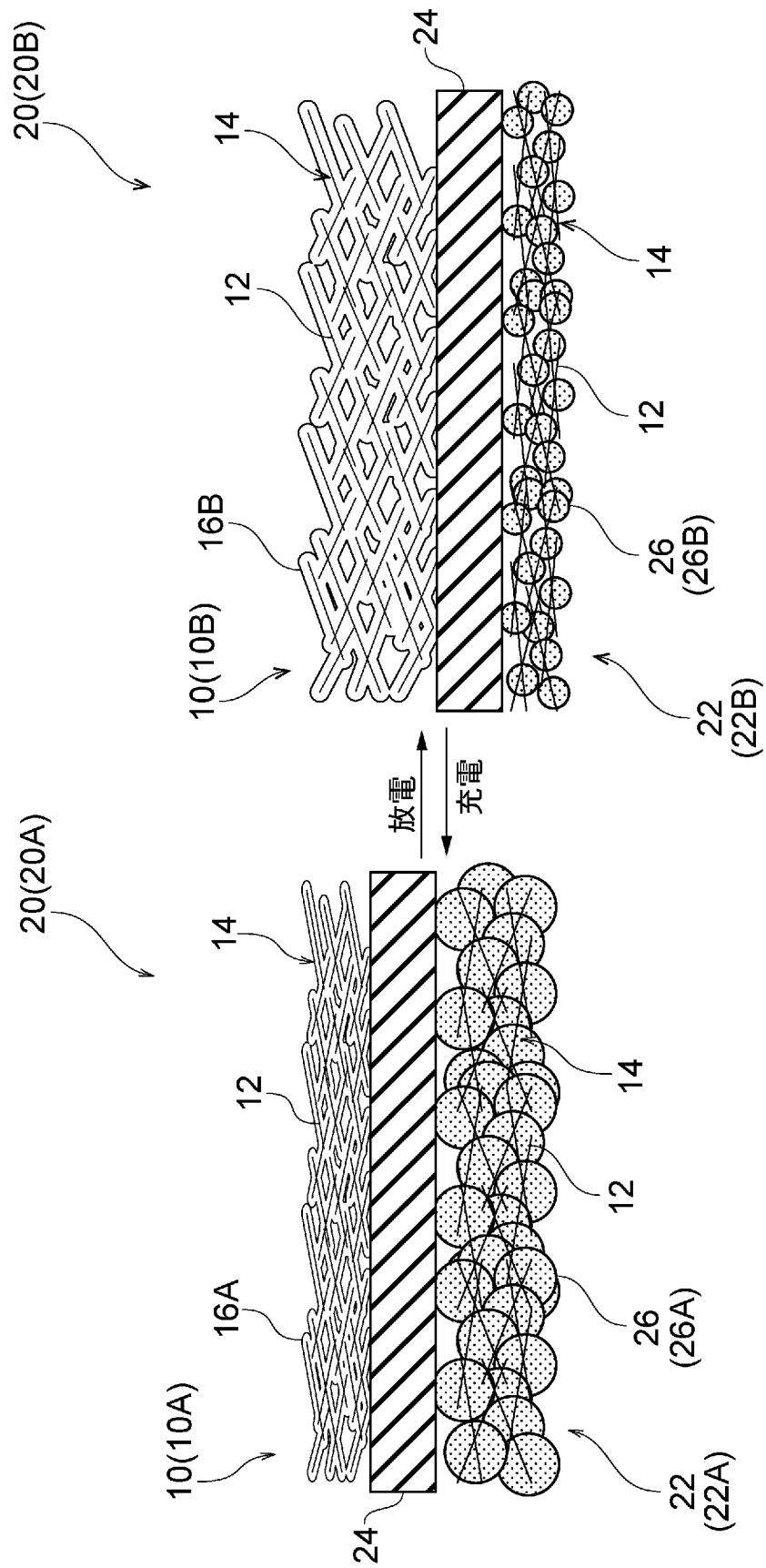
[図2]



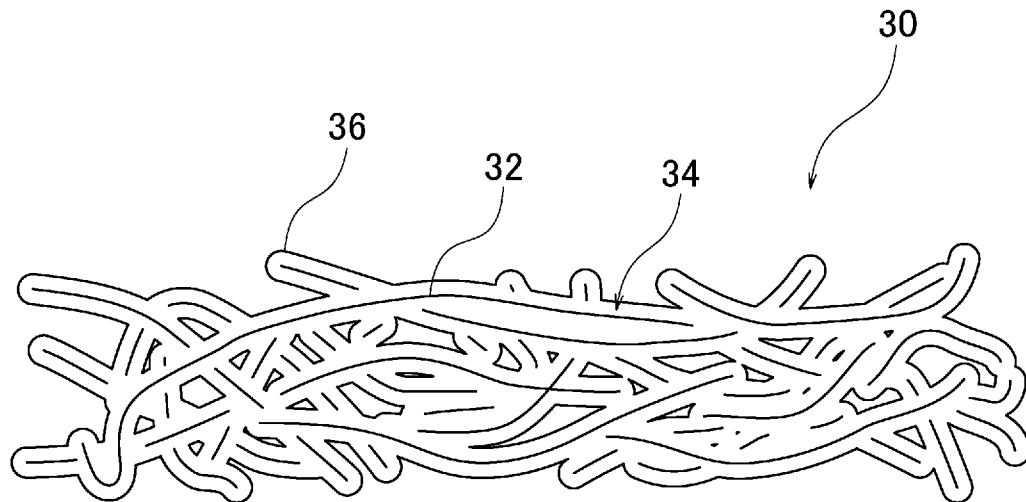
[図3]



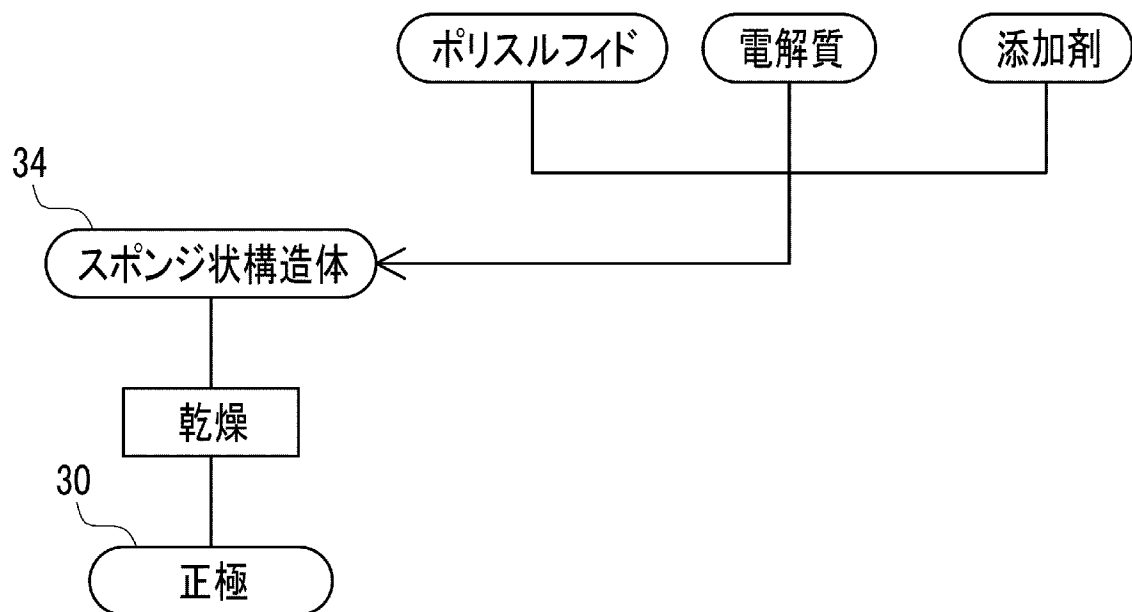
[図4]



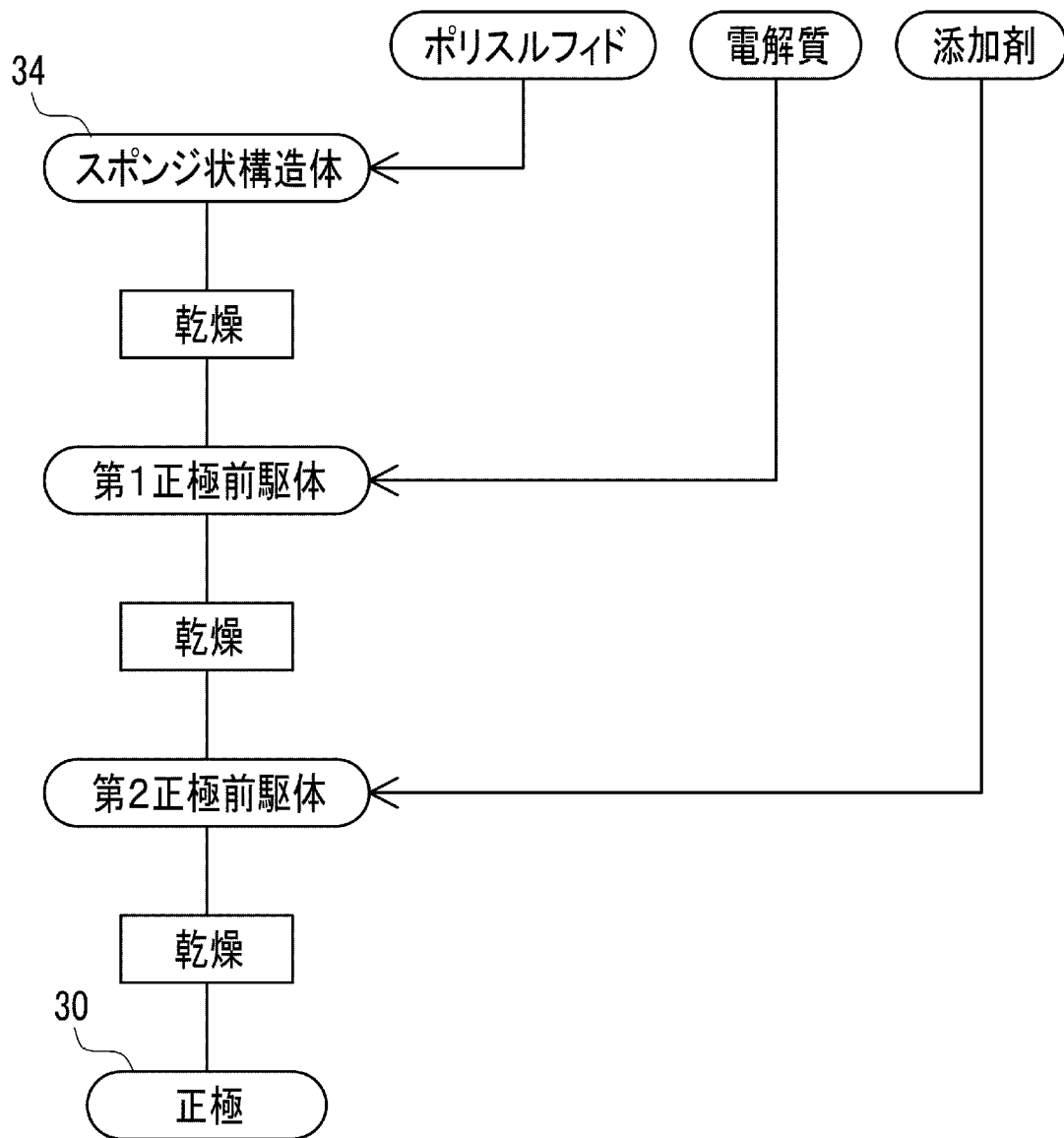
[図5]



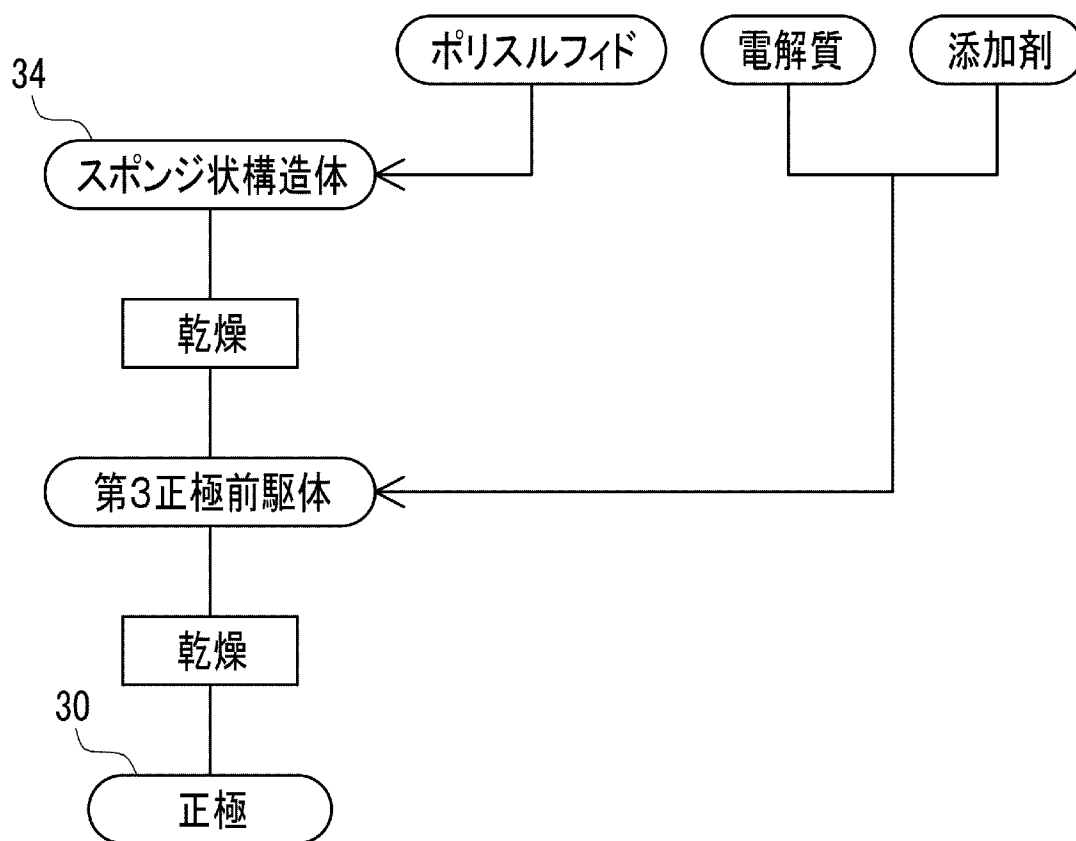
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i

FI: H01M4/136; H01M4/58; H01M4/36 A; H01M4/1397; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M10/0568

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) &キーワード：カーボンナノチューブ、ポリスルフィド、及びそれらに類する用語

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-31045 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 27 February 2020 (2020-02-27) paragraph [0039]	1-14
Y	JP 2018-113108 A (UNIV. WASEDA) 19 July 2018 (2018-07-19) paragraph [0053]	1-14
Y	JP 2017-504155 A (OXIS ENERGY LIMITED) 02 February 2017 (2017-02-02) claims	14
A	JP 2020-507896 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 12 March 2020 (2020-03-12)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May 2021 (20.05.2021)

Date of mailing of the international search report
01 June 2021 (01.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010083

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2020-31045 A	27 Feb. 2020	US 2020/0067073 A1 paragraph [0073] CN 110858644 A	
JP 2018-113108 A	19 Jul. 2018	US 2020/0006780 A1 table 1 WO 2018/128099 A1 CN 110199427 A	
JP 2017-504155 A	02 Feb. 2017	US 2016/0315350 A1 claims WO 2015/092384 A1 EP 3084865 A1 KR 10-2016-0100968 A CN 105830258 A	
JP 2020-507896 A	12 Mar. 2020	US 2018/0241039 A1 WO 2018/148233 A1 EP 3580808 A1 KR 10-2019-0119607 A CN 111066194 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i FI: H01M4/136; H01M4/58; H01M4/36 A; H01M4/1397; H01M10/0567; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M10/0568		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0567; H01M10/0568		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) & キーワード：カーボンナノチューブ、ポリスルフィド、及びそれらに類する用語		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2020-31045 A (ツインファ ユニバーシティ) 27.02.2020 (2020-02-27) 段落0039	1-14
Y	JP 2018-113108 A (学校法人早稲田大学) 19.07.2018 (2018-07-19) 段落0053	1-14
Y	JP 2017-504155 A (オキシス エナジー リミテッド) 02.02.2017 (2017-02-02) 特許請求の範囲	14
A	JP 2020-507896 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 12.03.2020 (2020-03-12)	1-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.05.2021		国際調査報告の発送日 01.06.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 寛之 4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010083

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-31045	A	27.02.2020	US	2020/0067073	A1	
				段落0073			
				CN	110858644	A	
JP	2018-113108	A	19.07.2018	US	2020/0006780	A1	
				表1			
				WO	2018/128099	A1	
				CN	110199427	A	
JP	2017-504155	A	02.02.2017	US	2016/0315350	A1	
				特許請求の範囲			
				WO	2015/092384	A1	
				EP	3084865	A1	
				KR	10-2016-0100968	A	
				CN	105830258	A	
JP	2020-507896	A	12.03.2020	US	2018/0241039	A1	
				WO	2018/148233	A1	
				EP	3580808	A1	
				KR	10-2019-0119607	A	
				CN	111066194	A	