

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-199809

(P2014-199809A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/134 (2010.01)	H 0 1 M 4/134	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/0567 (2010.01)	H 0 1 M 10/0567	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-38644 (P2014-38644)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成26年2月28日 (2014. 2. 28)		ソニー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-50062 (P2013-50062)		東京都港区港南1丁目7番1号
(32) 優先日	平成25年3月13日 (2013. 3. 13)	(74) 代理人	100094363
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 山本 孝久
		(74) 代理人	100118290
			弁理士 吉井 正明
		(72) 発明者	田畑 誠一郎
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	岸本 健史
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄二次電池及び電極材料

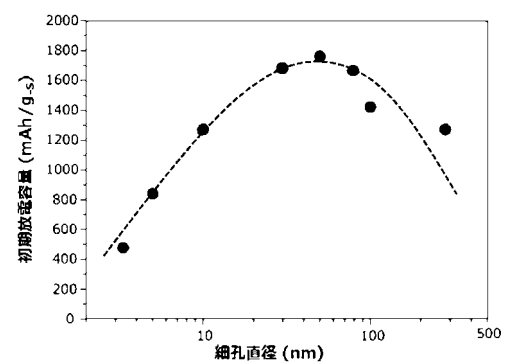
(57) 【要約】

【課題】 初回放電容量の向上を図ることができるリチウム-硫黄二次電池、及び、係るリチウム-硫黄二次電池での使用に適した電極材料を提供する。

【解決手段】 リチウム-硫黄二次電池は、30 nm乃至80 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、負極、並びに、電解液を備えている。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

30 nm乃至80 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

負極、並びに、

電解液、

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

【請求項 2】

10 nm乃至100 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8 nm以上、40 nm以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

負極、並びに、

電解液、

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

【請求項 3】

10 nm乃至280 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

負極、並びに、

有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

【請求項 4】

逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料の細孔分布は、30 nm乃至80 nmの範囲内で極大値を示す請求項 2 又は請求項 3 に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 5】

電解液は、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドを含む請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 6】

電解液は、グライムを含む請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 7】

初回放電容量は、正極 1 グラム当たり 1300 (ミリアンペア・時) 以上である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 8】

多孔質炭素材料は、3 次元的規則性を有し、巨視的に結晶構造を構成する配置で細孔が配列されて成る請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 9】

細孔は、巨視的に、面心立方構造で配列されている請求項 8 に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 10】

細孔は、巨視的に、面心立方構造における(111)面配向に相当する配置状態にて配列されている請求項 9 に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 11】

細孔は連続的に配列されている請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 12】

細孔の形状は、球状又は略球状である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリ

10

20

30

40

50

チウム－硫黄二次電池。

【請求項 13】

多孔質炭素材料の出発物質は、難黒鉛化炭素材料又は黒鉛化炭素材料が得られる材料である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 14】

負極は、リチウム、炭素、錫及びケイ素から成る群から選択された少なくとも 1 種類の材料を含む請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

【請求項 15】

30 nm 乃至 80 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料。

10

【請求項 16】

10 nm 乃至 100 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が 3.8 nm 以上、40 nm 以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、リチウム－硫黄二次電池及び電極材料に関する。

20

【背景技術】

【0002】

硫黄単体を正極活物質に用い、リチウム (Li) を負極活物質に用いたリチウム－硫黄二次電池の開発が進められている。リチウム及び硫黄の理論容量密度は、それぞれ、約 3862 mAh / グラム及び約 1672 mAh / グラムであり、非常にエネルギー密度の高い二次電池を得ることが可能であるとされている。しかしながら、現段階でリチウム－硫黄二次電池が実用化されていない理由の 1 つに、初回放電容量が低いことが挙げられる。

【0003】

この原因として、以下の理由が考えられる。即ち、放電時、正極内でリチウムイオンが S_8 硫黄と反応し、硫化物 Li_2S_x が生成される。この反応が進むと、 x の値は、8 から 4, 2, 1 と変化する。ここで、 x の値が 8, 4, 2 のとき、硫化物 Li_2S_x には電解液に溶解する部分が生じる。そして、反応が進行し、溶解した硫化物が Li_2S (即ち $x = 1$) となったとき、この硫化物は電解液に不溶であり、析出して電極に損傷を与える。よって、現状では、 $x = 2$ (理論容量密度: 836 mAh / グラム) 近傍までしか、放電に供することができない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010-257689

【非特許文献】

40

【0005】

【非特許文献 1】L. Nazar et. al., Nature Materials, 8, 500, 2009

【非特許文献 2】M. Watanabe et.al., Chem. Commun., 47, 8157-8159 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の問題を解決する方法として、硫黄を多孔質カーボン材料へインサージョンする方法を挙げることができる。そして、これによって、硫黄成分の近傍に導電性物質を存在させることができ、電子移動をし易くすることができる。また、多孔質カーボン材料の空隙に硫黄を保持することができ、しかも、空隙内で硫黄とリチウムイオンとが反応するので

50

、生成した硫化物が空隙から外に流出することを防ぐことができる。ここで、多孔質カーボン材料として、一般には、グラフェン層を有する中空構造のナノ炭素材料であるケッチェンブラックや、カーボンブラック、アセチレンブラックが用いられている（例えば、特開 2010-257689 参照）。また、その他の多孔質材料として、ロッド状ナノカーボン空隙に硫黄を保持した系（L. Nazar et. al., Nature Materials, 8, 500, 2009 参照）、逆オパールカーボンに硫黄を保持した系（M. Watanabe et.al., Chem. Commun., 47, 8157-8159 (2011) 参照）が知られている。しかしながら、実際には、導電性と最適な空隙（細孔径や細孔分布）とを兼ね備えた多孔質カーボン材料の提案は数少なく、最適な空隙についても議論は少なく、初回放電容量が低いといった問題の解決には至っていない。

10

【0007】

従って、本開示の目的は、初回放電容量の向上を図ることができるリチウム－硫黄二次電池、及び、係るリチウム－硫黄二次電池での使用に適した電極材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するための本開示の第 1 の態様に係るリチウム－硫黄二次電池は、30 nm 乃至 80 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、負極、並びに、電解液、を備えている。

20

【0009】

上記の目的を達成するための本開示の第 2 の態様に係るリチウム－硫黄二次電池は、10 nm 乃至 100 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が 3.8 nm 以上、40 nm 以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、負極、並びに、電解液、を備えている。ここで、図 2 に模式図を示すように、細孔分布における縦軸 $dV_p/d d_p$ 、横軸 d_p の曲線の「a」が極大値、「b」が半値幅である。 $dV_p/d d_p$ は、例えば、BJH 法により求められた全細孔容積の細孔径による微分値である。言い換えると、面積分布値とも云われており、どの大きさの細孔がどれだけの面積占めているかを示している。

30

【0010】

上記の目的を達成するための本開示の第 3 の態様に係るリチウム－硫黄二次電池は、10 nm 乃至 280 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、負極、並びに、有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、を備えている。

40

【0011】

上記の目的を達成するための本開示の第 1 の態様に係る電極材料は、30 nm 乃至 80 nm の範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料である。

【0012】

上記の目的を達成するための本開示の第 2 の態様に係る電極材料は、10 nm 乃至 10

50

0 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8 nm以上、40 nm以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料である。

【発明の効果】

【0013】

本開示の第1の態様に係るリチウム-硫黄二次電池あるいは本開示の第1の態様に係る電極材料にあつては、逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法（テンプレート法）に基づき作製された多孔質炭素材料（以下、これらを総称して、『逆オパール型等の多孔質炭素材料』と呼ぶ場合がある）の細孔分布が規定されており、本開示の第2の態様に係るリチウム-硫黄二次電池あるいは本開示の第2の態様に係る電極材料にあつては、逆オパール型等の多孔質炭素材料の細孔分布が規定されており、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が規定されており、本開示の第3の態様に係るリチウム-硫黄二次電池にあつては、逆オパール型等の多孔質炭素材料の細孔分布が規定されており、且つ、使用する電解液が規定されているので、リチウム-硫黄二次電池の初回放電容量の向上を図ることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、実施例1における初回放電容量の測定結果を示すグラフである。

【図2】図2は、細孔分布における極大値、半値幅を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0015】

以下、図面を参照して、実施例に基づき本開示を説明するが、本開示は実施例に限定されるものではなく、実施例における種々の数値や材料は例示である。尚、説明は、以下の順序で行う。

1. 本開示のリチウム-硫黄二次電池及び電極材料、全般に関する説明
2. 実施例1（リチウム-硫黄二次電池及び電極材料）
3. 実施例2（実施例1の変形）、その他

【0016】

〔本開示のリチウム-硫黄二次電池及び電極材料、全般に関する説明〕

本開示の第2の態様～第3の態様に係るリチウム-硫黄二次電池、あるいは又、本開示の第2の態様に係る電極材料において、逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料の細孔分布は、30 nm乃至80 nmの範囲内で極大値を示すことが好ましい。

30

【0017】

上記の好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム-硫黄二次電池において、電解液は、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド〔LiTFSI, (CF₃SO₂)₂NLi〕を含むことが好ましい。あるいは又、電解液は、グライムを含むことが好ましい。

【0018】

グライムを含む電解液として、グライムとアルカリ金属塩との少なくとも一部が錯体を形成している電解液〔具体的には、例えば、テトラグライムとリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LiTFSI, (CF₃SO₂)₂NLi）の混合品（〔Li(G4)〕〔TFSI〕）や、硝酸リチウム（LiNO₃）とLiTFSIの混合品が含まれている電解液を挙げることができるが、これらに限定するものではない。

40

【0019】

グライムは、以下の式で表すことができる。ここで、Rは、炭素数1乃至9のフッ素置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基、及び、ハロゲン原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基のいずれかであり、xは1～6である。アルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基

50

、ノニル基等を挙げることができる。ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基として、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2, 4-ジブロモフェニル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2, 4-ヨードフェニル基等を挙げることができるし、ハロゲン原子で置換されていてもよいシクロヘキシル基として、2-クロロシクロヘキシル基、3-クロロシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基、2, 4-ジクロロシクロヘキシル基、2-ブロモシクロヘキシル基、3-ブロモシクロヘキシル基、4-ブロモシクロヘキシル基、2, 4-ジブロモシクロヘキシル基、2-ヨードシクロヘキシル基、3-ヨードシクロヘキシル基、4-ヨードシクロヘキシル基、2, 4-ジヨードシクロヘキシル基等を挙げることができる。

10

【0020】

$R - (OCH_2CH_2)_x - OR$

【0021】

また、アルカリ金属塩をMXで表すとき、Mはアルカリ金属であり、Xとして、Cl、Br、I、 BF_4 、 PF_6 、 CF_3SO_3 、 ClO_4 、 CF_3CO_2 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $AlCl_4$ 、 $N(CF_3SO_2)_2$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $PF_3(C_2F_5)_3$ 、 $N(FSO_2)_2$ 、 $N(FSO_2)(CF_3SO_2)$ 、 $N(CF_3CF_2SO_2)_2$ 、 $N(C_2F_4S_2O_4)$ 、 $N(C_3F_6S_2O_4)$ 、 $N(CN)_2$ 、 $N(CF_3SO_2)$ 、 (CF_3CO) を挙げることができる。

20

【0022】

更には、本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム-硫黄二次電池において、初回放電容量は、正極1グラム当たり1300（ミリアンペア・時）以上であることが好ましい。

【0023】

更には、以上に説明した好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム-硫黄二次電池、本開示の第1の態様～第2の態様に係る電極材料において、多孔質炭素材料は、3次元規則性を有し、即ち、3次元的に規則正しく配列されており、巨視的に結晶構造を構成する配置で細孔が配列されて成ることが好ましい。細孔の配列は、巨視的に結晶構造に相当する配置状態であれば特に限定されず、例えば、このような結晶構造として、単結晶構造を挙げることができ、具体的には、面心立方構造、体心立方構造、単純立方構造等を例示することができるが、特に、面心立方構造、即ち、最密充填構造が、多孔質炭素材料の表面積を増加させるといった観点から望ましい。細孔が結晶構造に相当する配置状態で配列されているとは、結晶における原子の配置位置に細孔が位置している状態を意味する。以上のとおり、細孔は、巨視的に、面心立方構造で配列されていることが好ましく、更には、細孔は、巨視的に、面心立方構造における(111)面配向に相当する配置状態にて配列されている（具体的には、面心立方構造における(111)面に位置する原子の配置位置に細孔が位置している状態である）ことが好ましい。

30

【0024】

ここで、「巨視的に」とは、微小領域（例えば、 $10\mu m \times 10\mu m$ の大きさの領域）を越える大きさの領域で結晶構造に相当する配置状態が見られることを意味する。また、反射スペクトルが、多孔質炭素材料の表面において、ほぼ単一波長の吸収を示し、多孔質炭素材料全体が単色である場合を意味する。即ち、例えば、多孔質炭素材料を暗所に置き、視斜角0度で白色光の光を照射し、反射光の波長を測定したとき、得られた反射スペクトルが、細孔径に対応する特定の波長において単峰性の吸収を示せば、材料内部において、細孔が所定の間隔でほぼ規則正しく配列していると云える。具体的には、例えば450nmの波長において単峰性の吸収を示せば、約280nmの径の細孔が、ほぼ規則正しく配列している。

40

【0025】

あるいは又、多孔質炭素材料は、3次元網目構造を有していることが好ましい。そして

50

、この場合、細孔は連続的に形成されていることが好ましい。即ち、細孔の少なくとも一部は、相互に連通していることが好ましい。

【0026】

更には、以上の好ましい形態を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池、本開示の第1の態様～第2の態様に係る電極材料において、細孔は連続的に配列されている形態とすることができる。即ち、細孔の少なくとも一部は、相互に連通している状態であることが好ましい。また、細孔の形状は、特に限定されず、例えば、後述するように、多孔質炭素材料の製造時に用いられる鑄型粒子集合体（鑄型となる無機粒子、無機材料粒子、無機化合物粒子の集合体であり、コロイド結晶体とも呼ばれる）の形状によって或る程度決定されるが、多孔質炭素材料の機械的強度、ナノスケールでの鑄型粒子集合体の形状制御性を考慮すると、球状又は略球状であることが好ましい。

10

【0027】

更には、以上の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池、本開示の第1の態様～第2の態様に係る電極材料において、多孔質炭素材料の出発物質を、難黒鉛化炭素材料又は黒鉛化炭素材料が得られる材料とすることが好ましい。

【0028】

更には、以上の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池において、負極は、リチウム、炭素、錫、ケイ素、ナトリウム、アルミニウム、アンチモン及びマグネシウムから成る群から選択された少なくとも1種類の材料を含む形態とすることができる。具体的には、負極を構成する材料として、例えば、チタン酸リチウム、リチウム金属、ナトリウム金属、リチウム・アルミニウム合金、ナトリウム・アルミニウム合金、リチウム・錫合金、ナトリウム・錫合金、リチウム・ケイ素合金、ナトリウム・ケイ素合金、リチウム・アンチモン合金、ナトリウム・アンチモン合金等の金属材料や合金材料、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等の結晶性炭素材や非結晶性炭素材等の炭素材料といった従来公知の負極材料を挙げることができる。尚、負極に炭素、錫、ケイ素、ナトリウム、アルミニウム、アンチモン、又は、マグネシウムが含まれる場合、リチウム（Li）が負極活物質として負極に含まれる。

20

30

【0029】

以上の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池、本開示の第1の態様～第2の態様に係る電極材料において、硫黄として、S₈硫黄を挙げることができるし、硫黄化合物として、不溶性硫黄、コロイダル硫黄、有機硫黄化合物（ジスルフィド化合物やトリスルフィド化合物等）を挙げることができる。

【0030】

ここで、不溶性硫黄（ポリマー硫黄ともいう）について説明する。硫黄は、温度の上昇と共にその構造を少しずつ変えていき、単純な固体、液体、気体の三態のみの変化だけではなく、結晶構造そのものが変化し、長鎖構造を形成していく。この長鎖構造の硫黄が不溶性硫黄と呼ばれる硫黄である。不溶性硫黄の「不溶性」とは、二硫化炭素（CS₂）に不溶であるという意味である。不溶性硫黄はゴムの硫黄加硫に使用される加硫剤として知られている。

40

【0031】

また、コロイダル硫黄は、空气中及び水中で常温では安定であるが、高温では非常に反応性に富み、金、白金を除く殆ど全ての金属及び水素と化合して硫化物をつくる。コロイド状であるため、水に対する分散性が通常の粉末硫黄より優れている。

【0032】

以上の好ましい形態、構成を含む本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池の構成、構造、それ自体は、周知の構成、構造とすればよい。正極は、硫黄又は硫黄化合物、多孔質炭素材料及びその他の材料をスラリー化し、正極を構成する基材（

50

集電体)上に塗布する方法に基づき作製することができるし、あるいは又、液体浸透法、溶液浸透法、PVD法、CVD法等に基づき作製することができる。

【0033】

逆オパール型等の多孔質炭素材料は、例えば、重合性単量体の溶液又は重合性単量体を含む組成物の溶液にナノスケールの鑄型粒子集合体を浸漬した状態で、重合性単量体を重合させ、更に、炭素化し、その後、鑄型粒子集合体を取り除くことによって製造することができる。尚、鑄型粒子集合体とは、例えば、微粒子が集合して、結晶構造に相当する配置状態にあるものを指し、3次元規則性を有する。即ち、結晶における原子の配置位置に微粒子が位置している状態を意味する。但し、これに限定するものではなく、微粒子が無秩序に位置する形態も含まれる。細孔は、取り除かれた個々の微粒子によって生じる空隙に相当する。即ち、鑄型粒子集合体は、一種、鑄型として機能する。細孔は、上述した3次元規則性を有すれば、炭素材料で閉鎖された空隙であってもよいが、連続的に配列している空隙(即ち、細孔の少なくとも一部が相互に連通している状態)であることが、表面積を拡大する上で好ましい。鑄型粒子集合体における微粒子の充填配列により細孔の配列が決定されるので、前述した細孔の配列の規則性には、微粒子の配列の規則性、配列状態が反映されるし、細孔の配列の不規則性にも、微粒子の配列の不規則性、配列状態が反映される。異なる大きさの細孔を含む場合、一層複雑な規則性を有する細孔の配置パターンを得ることが可能である。

10

【0034】

ここで、炭素化とは、一般に、有機物質を熱処理して炭素質物質に変換することを意味する(例えば、JIS M0104-1984参照)。尚、炭素化のための雰囲気として、酸素を遮断した雰囲気を挙げることができ、具体的には、真空雰囲気、窒素ガスやアルゴンガスといった不活性ガス雰囲気、有機物質を一種の蒸し焼き状態とする雰囲気を挙げることができる。

20

【0035】

具体的には、逆オパール型等の多孔質炭素材料は、例えば、

(a) ナノスケールの鑄型粒子集合体(鑄型となる無機粒子、無機材料粒子、無機化合物粒子といった微粒子の集合体)を、重合性単量体の溶液又は重合性単量体を含む組成物の溶液に浸漬することで、配合組成物を得る工程、

(b) 配合組成物における重合性単量体を重合させて高分子材料と鑄型粒子集合体との複合体(以下、『鑄型粒子複合体』と呼ぶ場合がある)を得る工程、

30

(c) 不活性ガス雰囲気下、500℃乃至3000℃で鑄型粒子複合体における高分子材料を炭素化する工程、及び、

(d) 高分子材料が炭素化された鑄型粒子複合体(以下、『炭素化・鑄型粒子複合体』と呼ぶ場合がある)を、鑄型粒子集合体を溶解することができる液体に浸漬することで鑄型粒子集合体を溶解除去し、炭素化された高分子材料から成る多孔質炭素材料を得る工程、を含む多孔質炭素材料の製造方法によって製造することができる。炭素化の温度に至るまでの昇温速度は、局所的な加熱により鑄型粒子集合体が崩壊しない昇温速度範囲であれば、特に限定されない。そして、鑄型粒子集合体を用いて得られる多孔質炭素材料は、例えば、前述したとおり、巨視的に細孔の配列に3次元規則性及び連続性を有する。

40

【0036】

鑄型粒子集合体を構成する微粒子の形状は、真球又は略球形であることが好ましい。鑄型粒子集合体を構成する微粒子は、例えば、弗化水素酸等の弗素化合物溶液、アルカリ性溶液、酸性溶液に溶解する無機化合物粒子から構成することが好ましい。無機化合物として、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；珪酸カルシウム、珪酸バリウム、珪酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の珪酸塩；リン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸マグネシウム等のアルカリ土類金属のリン酸塩；シリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ニッケル、酸化マンガン、酸化アルミニウム等の金属酸化物；水酸化鉄、水酸化ニッケル、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化クロム等の金属水酸化物；珪酸亜鉛、珪酸アルミニウ

50

ム等の金属珪酸塩；炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅等の金属炭酸塩等を例示することができる。また、天然物として、シラスバルーン、パーライト等を例示することができる。あるいは又、鋳型粒子集合体を構成する微粒子として、アルカリ土類金属酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウム等）や、金属有機酸（クエン酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、蔞酸カルシウム等）を挙げることができ、この場合、鋳型粒子集合体は、塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、酢酸、ギ酸等の一般的な無機酸によって除去することができる。

【0037】

多孔質炭素材料の出発物質（重合性単量体の溶液又は重合性単量体を含む組成物であり、具体的には、多孔質炭素材料に変換し得る高分子）は、炭素化によって炭素材料に変換し得る高分子であれば、特に限定されない。具体的には、フルフリルアルコール樹脂、フェノール・アルデヒド樹脂、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、フルフリルアルコール・フェノール樹脂、ポリイミド樹脂を例示することができる。炭素化の温度を適切に選択することにより、多孔質炭素材料として、ガラス状の（アモルファスの）難黒鉛化炭素あるいは易黒鉛化炭素あるいは黒鉛（黒鉛化炭素）が得られるような出発物質を用いることが、より好ましい。

【0038】

鋳型粒子集合体を重合性単量体の溶液又は重合性単量体を含む組成物の溶液に浸漬する工程（a）において、重合性単量体の濃度を0.1質量％～99.9質量％とすればよく、必要に応じて、0.001質量％～50質量％の架橋剤を加える。また、開始剤濃度や重合方法等の反応条件は、重合性単量体に適した条件を選択すればよく、例えば、重合性単量体、触媒、重合開始剤、架橋剤等を窒素置換した有機溶媒に溶解して溶液とし、鋳型粒子集合体とこの溶液とを混合すればよい。また、鋳型粒子複合体を得る工程（b）にあっては、適当な温度に加熱し、あるいは、光照射することで、重合を行えばよい。高分子材料は、ラジカル重合法、酸による重縮合法等の公知の溶液、塊状、乳化、逆相懸濁重合等に基づき、例えば、重合温度0～100℃、重合時間10分乃至48時間で得ることができる。

【0039】

工程（a）にあっては、微粒子から鋳型粒子集合体を形成するが、この鋳型粒子集合体を形成する方法として、

（A）微粒子を含む溶液（以下、『鋳型溶液』と呼ぶ）を基板上に滴下し、滴下された鋳型溶液に含まれる溶媒を留去する方法

を挙げることができる。溶媒の留去は、室温において行うこともできるが、用いられる溶媒の沸点と同じ温度又は沸点以上の温度に加熱することにて行うことが好ましい。尚、基板上に鋳型溶液を滴下した後、基板を加熱して溶媒を留去してもよいし、予め加熱した基板上に鋳型溶液を滴下して溶媒を留去してもよい。鋳型溶液を滴下する際、又は、滴下した後、基板を回転させてもよい。鋳型溶液の滴下、溶媒留去の操作を繰り返すことにより、あるいは又、鋳型溶液の濃度を調整することにより、あるいは又、滴下する鋳型溶液の量を調整することにより、あるいは又、以上の操作を適宜組み合わせることにより、得られる配合組成物の膜厚、面積を制御することができる。特に、3次元的規則性を保持したまま、大面積化が容易に可能である。具体的には、固形分濃度として10質量％以上の鋳型溶液を用いることができることから、一度の滴下にて相当の厚さの配合組成物を基板上に形成することができ、滴下、留去（乾燥）を繰り返すことにより、配合組成物の厚さを制御することができる。更には、例えば、単分散鋳型溶液を用いることにより、得られる鋳型粒子集合体を単結晶構造の鋳型粒子集合体とすることができる。

【0040】

あるいは又、鋳型粒子集合体を形成する方法として、

（B）鋳型溶液を吸引濾過して溶媒を除去し、配合組成物を堆積させる方法

を挙げることができる。具体的には、鋳型溶液から、吸引ロートを用いた減圧吸引等によって溶媒を吸引除去することより、吸引ロート上の濾紙又は濾布上に配合組成物を堆積さ

10

20

30

40

50

せることができる。この方法においても、例えば、単分散鑄型溶液を用いることにより、得られる鑄型粒子集合体を単結晶構造とすることができる。吸引濾過に用いる鑄型溶液の濃度は、一度の操作で得ようとする配合組成物の容積に基づき、適宜、選択することができる。また、一旦、全ての溶媒を吸引除去した後、再度、鑄型溶液を追加して同様の操作を繰り返すことにより、所望の容積の配合組成物を得ることができる。このような方法によっても、3次元規則性を保持したまま、配合組成物の大面積化、大容積化が可能である。溶媒を吸引する方法は、特に限定されず、アスピレータやポンプ等により吸引する方法を挙げることができる。吸引する速度も特に限定されず、例えば、40 mmHg程度の減圧度とし、吸引ロート内の鑄型溶液の液面が一定速度で降下する状態とすればよい。

【0041】

10

あるいは又、鑄型粒子集合体を形成する方法として、

(C) 基板を鑄型溶液に浸漬し、基板を引き上げ、溶媒を蒸発させる方法

を挙げることができる。具体的には、固形分濃度が1質量%乃至5質量%の比較的希薄な鑄型溶液に、数十 μm の間隔を開けて対向させた平滑な2枚の基板の下部を浸漬し、毛細管現象により鑄型溶液を基板間に上昇させると共に、溶媒を蒸発除去することで、基板間に配合組成物を析出させることができる。この方法にあっても、用いる鑄型溶液の濃度の調整や、繰り返しの操作を行うことによって、所望の面積、容積の配合組成物を得ることができる。基板を引き上げる速度は特に限定されないが、鑄型溶液と大気との界面において鑄型粒子集合体が成長するため、遅い速度で引き上げることが好ましい。また、溶媒を蒸発させる速度も特に限定されないが、同様の理由から遅い方が好ましい。例えば、単分散鑄型溶液を用いることにより、得られる鑄型粒子集合体を単結晶構造とすることができる。

20

【0042】

あるいは又、鑄型粒子集合体を形成する方法として、

(D) 鑄型溶液に電場を加え、その後、溶媒を除去する方法

(E) 分散した鑄型溶液を静置し、微粒子を自然沈降させて堆積させた後、溶媒を除去する方法

(F) 移流集積法

等の方法を例示することができる。

【0043】

30

あるいは又、多孔質炭素材料を形成する方法として、多孔質炭素材料の出発物質と鑄型粒子集合体を構成する微粒子とを、溶液又は粉末状態で、湿式又は乾式にて混合した後、多孔質炭素材料の出発物質を炭素化によって炭素材料に変換し、次いで、鑄型粒子集合体を溶解除去する方法を採用することもできる。

【0044】

用いる基板の表面の性状は特に限定されないが、表面が平滑である基板を用いることが好ましい。

【0045】

鑄型粒子集合体を溶解除去するには、鑄型粒子集合体が無機化合物から構成されている場合、弗素化合物の酸性溶液、アルカリ性溶液、酸性溶液等の溶液（以下、便宜上、『鑄型粒子除去溶液』と呼ぶ）を用いることができる。例えば、鑄型粒子集合体が、シリカ、シラスバルーン又は珪酸塩の場合、弗化水素酸水溶液、弗化アンモニウム、弗化カルシウム、弗化ナトリウム等の酸性溶液、あるいは、水酸化ナトリウム等のアルカリ性溶液の鑄型粒子除去溶液に炭素化・鑄型粒子複合体を浸けるだけでよい。鑄型粒子除去溶液は炭素化・鑄型粒子複合体の珪素元素に対して弗素元素が4倍量以上であればよいが、濃度は10質量%以上であることが好ましい。また、アルカリ性溶液は、pH11以上であれば特に限定されない。鑄型粒子集合体が金属酸化物、金属水酸化物から構成されている場合、塩酸等の酸性溶液の鑄型粒子除去溶液に炭素化・鑄型粒子複合体を浸けるだけでよい。酸性溶液は、pH3以下であれば特に限定されない。場合によっては、鑄型粒子集合体の溶解除去は、高分子材料の炭素化の前に行ってもよい。

40

50

【0046】

本開示のリチウム－硫黄二次電池を、例えば、電子機器に組み込むことができる。電子機器は、基本的にはどのようなものであってもよく、携帯型、据え置き型の双方が含まれる。電子機器として、具体的には、携帯電話、モバイル機器、ロボット、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダー）、車載機器、各種家庭電気製品、工業製品等を挙げることができる。

【実施例1】

【0047】

実施例1は、本開示の第1の態様～第2の態様に係る電極材料、及び、本開示の第1の態様～第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池に関する。実施例1のリチウム－硫黄二次電池は、正極、負極、及び、電解液を備えている。

【0048】

そして、本開示の第1の態様に係るリチウム－硫黄二次電池に則って実施例1のリチウム－硫黄二次電池を説明すると、正極は、30nm乃至80nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法（テンプレート法）に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む。また、本開示の第2の態様に係るリチウム－硫黄二次電池に則って実施例1のリチウム－硫黄二次電池を説明すると、正極は、10nm乃至100nmの範囲内（好ましくは30nm乃至80nmの範囲内）で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8nm以上、40nm以下（好ましくは4nm以上、35nm以下、更に好ましくは6nm以上、20nm以下）である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法（テンプレート法）に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む。このように半値幅を3.8nm以上、40nm以下の範囲にすることにより、硫黄の高い保持性と、電解液の入り込む効率良いスペースの確保の両立を図ることができる。更には、本開示の第3の態様に係るリチウム－硫黄二次電池に則って実施例1のリチウム－硫黄二次電池を説明すると、正極は、10nm乃至280nmの範囲内（好ましくは30nm乃至80nmの範囲内）で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法（テンプレート法）に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含み、電解液は、有機溶媒にリチウム塩を溶解して成る。電解液は、具体的には、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド〔LiTFSI, (CF₃SO₂)₂NLi〕を含む。

【0049】

また、実施例1の電極材料は、30nm乃至80nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料であり、あるいは又、10nm乃至100nmの範囲内（好ましくは30nm乃至80nmの範囲内）で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8nm以上、40nm以下（好ましくは4nm以上、35nm以下、更に好ましくは6nm以上、20nm以下）である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鋳型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料である。

【0050】

実施例1にあっては、以下の方法で逆オパール型等の多孔質炭素材料を製造した。即ち、鋳型粒子集合体を構成する微粒子として、株式会社日本触媒製の単分散シリカ球状微粒子（商品名：シーホスターKE）、又は、日産化学工業株式会社製のシリカ球状微粒子（商品名：スノーテックス）を用いて、固形分濃度3質量%乃至40質量%の水溶液から成る単分散シリカコロイド懸濁水溶液を調製した。尚、鋳型粒子集合体を構成する微粒子の径は1nm乃至280nmである（表1参照）。そして、濾布を敷いた径30mmのSPCフィルターホルダー（柴田科学株式会社製）に単分散シリカコロイド懸濁水溶液を投入し、アスピレータを用いて減圧吸引した。減圧度を約40mmHgとした。その結果、濾布上にシリカコロイド層から成る鋳型粒子集合体を得ることができた。濾布として、ワッ

10

20

30

40

50

トマン (Whatman) 社製のポリカーボネートメンブレンフィルターを用いた。そして、濾布を剥がした後、空気中にて 1000°C で 2 時間、焼結し、鋳型粒子集合体の薄膜 (薄膜状のシリカコロイド単結晶体) を得た。

【0051】

その後、重合性単量体を含む組成物の溶液に浸漬することで、配合組成物を得た。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン製のシートの上に薄膜状の鋳型粒子集合体を置き、フルフリルアルコール 10.0 グラム及び蓚酸六水和物 0.05 グラム (いずれも和光純薬工業株式会社製) の混合物から成る溶液を鋳型粒子集合体の上に滴下した。そして、鋳型粒子集合体から溢れ出た余分の溶液を軽く拭き取った。次いで、デシケーター内に入れ、数回、真空引きを行い、溶液を確実に鋳型粒子集合体に含浸させた。こうして、配合組成物を得ることができた。

10

【0052】

その後、配合組成物における重合性単量体を重合させて高分子材料 (ポリマー樹脂) と鋳型粒子集合体との複合体である鋳型粒子複合体を得た。具体的には、空気中にて 80°C で 48 時間、重合させた。尚、このような高分子材料 (ポリマー樹脂) によって、最終的に難黒鉛化炭素材料又は黒鉛化炭素材料を得ることができる。

【0053】

そして、不活性ガス雰囲気下、 500°C 乃至 3000°C で鋳型粒子複合体における高分子材料を炭素化した。具体的には、得られた鋳型粒子複合体を、管状炉にて、アルゴン雰囲気下又は窒素ガス雰囲気下、 200 度で 1 時間、加熱して、水分の除去及び高分子材料の再硬化を行った。次いで、アルゴン雰囲気下、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して、 800°C 乃至 1400°C の一定温度にて 1 時間、炭素化させた後、冷却することで、シリカ・炭素複合体である炭素化・鋳型粒子複合体を得た。

20

【0054】

その後、鋳型粒子集合体を溶解することができる液体に炭素化・鋳型粒子複合体を浸漬することで鋳型粒子集合体を溶解除去し、炭素化された高分子材料から成る多孔質炭素材料を得た。具体的には、46% 弗化水素酸水溶液に、室温で 24 時間浸漬し、鋳型粒子集合体を溶解させた。その後、中性になるまで純水とエチルアルコールで洗浄を繰り返し、逆オパール型等の多孔質炭素材料を得た。更に導電性を高める必要がある場合には、窒素雰囲気化で高温 ($1400^{\circ}\text{C} \sim 3000^{\circ}\text{C}$) での焼成を行えばよい。

30

【0055】

尚、逆オパール型等の多孔質炭素材料の作製方法としては、例えば、特許第 4945884 号に記載された他の方法を採用してもよい。

【0056】

以上のようにして得られた多孔質炭素材料を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、多孔質炭素材料は、3 次元規則性を有し、即ち、3 次元的に規則正しく配列されており、巨視的に結晶構造を構成する配置で細孔が配列されて成ることが確認された。また、細孔は、巨視的に、面心立方構造で配列されており、更には、巨視的に、面心立方構造における (111) 面配向に相当する配置状態にて配列されていることが確認された。また、多孔質炭素材料を暗所に置き、視斜角 0 度で白色光の光を照射し、反射光の波長を測定した結果、得られた反射スペクトルは、実施例 1A については、細孔径に対応する特定の波長において単峰性の吸収を示すことから、多孔質炭素材料の内部においても、細孔が 3 次元的に規則正しく配列していることが確認された。また、細孔は連続的に配列されており、細孔の形状は球状又は略球状であった。

40

【0057】

こうして得られた逆オパール型等の多孔質炭素材料を、目開き $75\mu\text{m}$ の篩を用いて分級し、 $75\mu\text{m}$ 通過品を得た。この多孔質炭素材料を実施例 1 の多孔質炭素材料とした。実施例 1 の鋳型粒子集合体を構成する微粒子の径 (nm)、多孔質炭素材料の BET 比表面積 (単位は $\text{m}^2/\text{グラム}$ であり、表 1 では「比表面積」で表す)、BET 法による全細孔容積 (単位は $\text{cm}^3/\text{グラム}$ であり、表 1 では「全細孔容積」で表す)、BJH 法によ

50

る細孔容積（単位は $\text{cm}^3/\text{グラム}$ であり、表1では「BJH法」で表す）、MP法による細孔容積（単位は $\text{cm}^3/\text{グラム}$ であり、表1では「MP法」で表す）を、以下の表1に示す。尚、「KB」は、ケッチェンブラック単体を意味する。また、細孔分布における極大値（図2の「a」参照）を示す細孔径の値（単位は nm であり、表2では「細孔分布の極大値」で表す）、細孔分布の極大値ピークの半値幅（単位は nm であり、表2では「ピークの半値幅」で表す。図2の「b」参照）を表2に示す。

【0058】

[表1]

	微粒子径	比表面積	全細孔容積	BJH法	MP法	
実施例1A	280	700	1.50	1.1	<0.1	10
実施例1B	100	761	1.38	1.1	<0.1	
実施例1C	80	958	2.91	2.8	<0.1	
実施例1D	50	1034	4.03	4.0	<0.1	
実施例1E	30	1241	3.16	3.1	<0.1	
実施例1F	10	1488	2.49	2.4	<0.1	
比較例1A	5	1493	2.20	2.1	0.94	
比較例1B	1	1227	0.57	0.08	0.57	
KB		1270	3.76	3.6	0.2	

【0059】

[表2]

	細孔分布の極大値	ピークの半値幅	初回放電容量	
実施例1A	細孔径が大きい ため測定できず	細孔径が大きい ため測定できず	1268	
実施例1B	0.05	35.0	1339	
実施例1C	0.21	19.0	1649	
実施例1D	0.23	14.0	1798	
実施例1E	0.29	11.2	1657	
実施例1F	0.31	6.5	1271	
比較例1A	0.29	3.7	786	
比較例1B	1.00	0.2	553	30
KB			920	

【0060】

そして、実施例1の多孔質炭素材料と、ケッチェンブラック（導電補助材料として機能する）と、粉碎した硫黄結晶（和光純薬工業株式会社製の S_8 硫黄。製造元コード194-05712）と、ポリビニルアルコール（結着剤として機能する）とを、質量比、27/3/60/10の割合で混合した。次いで、適切な粘性になるようにN-メチルピロリドン（NMP）を添加して混練し、スラリーを調製し、調製したスラリーをアルミニウム箔から成る集電体（基材）に塗布した。尚、乾燥後の膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗布した。そして、 120°C で3時間、熱風乾燥させた。次いで、温度 80°C 、圧力約 1MPa の条件下、ホットプレス装置を用いてホットプレスし、正極の高密度化を図り、電解液との接触における損傷発生を防止し、また、抵抗値の低下を図った。その後、直径 15mm となるように打ち抜き加工を施した後、 60°C 、3時間の真空乾燥を行い、水分及び溶剤の除去を行った。こうして、リチウム-硫黄二次電池用の正極を得ることができた。

【0061】

次いで、こうして得られた正極を用いて、2016型コイン電池から成るリチウム-硫黄二次電池を組み立てた。具体的には、アルミニウム箔及び電極材料から成る正極、電解液、厚さ 0.8mm のリチウム箔から成る負極、及び、ニッケルメッシュを積層して、2016型コイン電池から成るリチウム-硫黄二次電池を組み立てた。尚、電解液として、具体的には、 0.5 モルの LiTFSI と 0.4 モルの LiNO_3 を、ジエトキシエタン

(DME)と1, 3 ジオキシサン (DOL) の混合溶媒 (容積比 1 / 1) に溶解したものを使用した。また、セパレータとして、20 μm 厚さの多孔質ポリプロピレン膜を用いた。

【0062】

リチウム-硫黄二次電池の充放電試験の条件を以下の表3のとおりとした。

【0063】

[表3]

放電条件

電流密度 : C / 20

カットオフ : 1.5 ボルト (但し、定電流放電)

10

充電条件

C / 20 で充電し、3.3 ボルトに達した後、電流値が 1 / 10 になった時点で充電終了 (定電流 / 定電圧充電)

【0064】

初回放電容量 (正極 1 グラム当たりの値であり、単位はミリアンペア・時) の測定結果を、上記の表2及び図1のグラフに示す。尚、図1の横軸は、逆オパール型等の多孔質炭素材料の細孔分布の極大値 (単位: nm) を表し、縦軸は初回放電容量を表す。

【0065】

表2及び図1のグラフから、逆オパール型等の多孔質炭素材料の細孔分布が、10 nm 乃至 280 nm の範囲内、好ましくは、30 nm 乃至 80 nm の範囲内で極大値を示すとき、好ましい初回放電容量を得ることができることが判った。即ち、逆オパール型等の多孔質炭素材料の細孔分布が 10 nm 乃至 280 nm の範囲内で極大値を示すとき、初回放電容量は 1.2×10^3 (ミリアンペア・時 / 正極 1 グラム) 以上が得られ、30 nm 乃至 80 nm の範囲内で極大値を示すとき、初回放電容量は 1.6×10^3 (ミリアンペア・時 / 正極 1 グラム) 以上が得られた。

20

【実施例2】

【0066】

実施例2は、実施例1の変形である。実施例1にあっては、電解液として、リチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド [LiTFSI, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$] を含む電解液を用いた。一方、実施例2にあっては、電解液として、グライムを含む電解液、具体的には、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (テトラグライム、G4) と、LiTFSI とを、モル比で G4 : LiTFSI = 1 : 1 となるように混合した電解液 (実施例2Aの電解液と呼ぶ) を用いて評価を行った。ここで、セパレータとして、200 μm 厚さの多孔質ガラスフィルター (アドバンテック社製ガラスフィルター GA-55) を用いた。

30

【0067】

リチウム-硫黄二次電池の充放電試験の条件を上記の表3のとおりとした。評価結果を、以下の表4に示す。尚、表4に示す値は、ケッチェンブラック (KB) の初回放電容量を「100」としたときの相対的な値である。また、表4中、「1 / 放」は初回放電容量の値を意味し、「2 / 充」は第2回目の充電容量の値を意味し、「2 / 放」は第2回目の放電容量の値を意味し、「3 / 充」は第3回目の充電容量の値を意味し、「3 / 放」は第3回目の放電容量の値を意味する。

40

【0068】

[表4]

	微粒子径	1 / 放	2 / 充	2 / 放	3 / 充	3 / 放
実施例1A	280	144	159	153	160	155
実施例1B	100	172	191	186	190	190
実施例1C	80	183	197	193	197	196
実施例1D	50	201	225	220	231	224
実施例1E	30	164	184	184	191	189

50

実施例 1 F	1 0	1 2 4	1 1 9	1 2 3	1 3 4	1 3 3
K B		1 0 0	8 7	8 5	8 1	8 1

【0069】

いずれの実施例においても、ケッチェンブラック（KB）を使用した比較例よりも高い充放電容量を示した。また、比較例と異なり、実施例にあっては、初回放電容量に比較して、第2回目、第3回目の充放電容量は増加する傾向にあった。更には、実施例1D（微粒子径：50nm）を用いたリチウム－硫黄二次電池が、最も高い充放電容量を示し、微粒子径と初回放電容量の関係は、微粒子径50nmに極大値を有する上に凸の関数となった。また、電解液の粘度が高いため、微粒子径30nm以上の正極において高い充放電容量を示した。

10

【0070】

次に、電解液として、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム、G4）と、LiTFSIと、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル（ヒドロフルオロエーテル、HFE）とを、モル比でG4：LiTFSI：HFE＝1：1：4となるように混合した電解液（実施例2Bの電解液と飛ぶ）を用いて評価を行った。ここで、多孔質炭素材料として、実施例1Dの多孔質炭素材料を使用した。また、セパレータとして、200μm厚さの多孔質ガラスフィルター（アドバンテック社製ガラスフィルターGA-55）を用いた。

【0071】

リチウム－硫黄二次電池の充放電試験の条件を上記の表3のとおりとした。評価結果を、以下の表5に示す。

20

【0072】

[表5]

初回放電容量	： 1 3 1 7 （mA・時／グラム）
第2回目充電容量	： 1 3 0 8 （mA・時／グラム）
第2回目放電容量	： 1 2 8 2 （mA・時／グラム）
第3回目充電容量	： 1 2 8 2 （mA・時／グラム）
第3回目放電容量	： 1 2 4 7 （mA・時／グラム）

【0073】

更には、充電／放電を繰り返した後の第50回目の放電容量は、初回放電容量の78%であり、サイクル性に優れたリチウム－硫黄二次電池を得ることができた。尚、G4の代わりに、トリグライムを用いた場合も同様の結果を得ることができた。

30

【0074】

参考のための、実施例1において用いた電解液、実施例2Aの電解液、実施例2Bの電解液の粘性率、導電率を、以下の表6に示す。

【0075】

[表6]

	粘性率（mPa・秒）	導電率（mS／cm）
実施例1	1. 4	8. 3
実施例2A	1 7 4	0. 1 1
実施例2B	9. 3	4. 9

40

【0076】

以上、好ましい実施例に基づき本開示を説明したが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。実施例における多孔質炭素材料の原料や製造条件等は例示であり、適宜、変更することができる。本開示のリチウム－硫黄二次電池は、所謂放電スタート型電池（正極に予めリチウムを担持している電池）であるが故に、一次電池としての利用も可能である。

【0077】

本開示は、以下のような構成を取ることでもできる。

[A01] 《二次電池：第1の態様》

50

30 nm乃至80 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

負極、並びに、

電解液、

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

[A 0 2] 《二次電池：第2の態様》

10 nm乃至100 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8 nm以上、40 nm以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

10

負極、並びに、

電解液、

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

[A 0 3] 《二次電池：第3の態様》

10 nm乃至280 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料を含む正極、

負極、並びに、

有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解液、

20

を備えたりチウム－硫黄二次電池。

[A 0 4] 逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料の細孔分布は、30 nm乃至80 nmの範囲内で極大値を示す[A 0 2]又は[A 0 3]に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 0 5] 電解液は、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドを含む[A 0 1]乃至[A 0 4]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 0 6] 電解液は、グライムを含む[A 0 1]乃至[A 0 4]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 0 7] 初回放電容量は、正極1グラム当たり1300（ミリアンペア・時）以上である[A 0 1]乃至[A 0 6]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

30

[A 0 8] 多孔質炭素材料は、3次元的規則性を有し、巨視的に結晶構造を構成する配置で細孔が配列されて成る[A 0 1]乃至[A 0 7]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 0 9] 細孔は、巨視的に、面心立方構造で配列されている[A 0 8]に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 1 0] 細孔は、巨視的に、面心立方構造における(111)面配向に相当する配置状態にて配列されている[A 0 9]に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 1 1] 細孔は連続的に配列されている[A 0 1]乃至[A 1 0]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 1 2] 細孔の形状は、球状又は略球状である[A 0 1]乃至[A 1 1]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

40

[A 1 3] 多孔質炭素材料の出発物質は、難黒鉛化炭素材料又は黒鉛化炭素材料が得られる材料である[A 0 1]乃至[A 1 2]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 1 4] 負極は、リチウム、炭素、錫及びケイ素から成る群から選択された少なくとも1種類の材料を含む[A 0 1]乃至[A 1 3]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[A 1 5] 正極にはケッチェンブラックが含まれている[A 0 1]乃至[A 1 4]のいずれか1項に記載のリチウム－硫黄二次電池。

[B 0 1] 《電極材料：第1の態様》

50

30 nm乃至80 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示す逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料。

〔B02〕《電極材料：第2の態様》

10 nm乃至100 nmの範囲内で細孔分布が極大値を示し、且つ、細孔分布の極大値ピークの半値幅が3.8 nm以上、40 nm以下である逆オパール型の多孔質炭素材料又は鑄型法に基づき作製された多孔質炭素材料に硫黄又は硫黄化合物を担持させた電極材料。

〔B03〕多孔質炭素材料は、3次元規則性を有し、巨視的に結晶構造を構成する配置で細孔が配列されて成る〔B01〕又は〔B02〕に記載の電極材料。

〔B04〕細孔は、巨視的に、面心立方構造で配列されている〔B03〕に記載の電極材料。

〔B05〕細孔は、巨視的に、面心立方構造における(111)面配向に相当する配置状態にて配列されている〔B04〕に記載の電極材料。

〔B06〕細孔は連続的に配列されている〔B01〕乃至〔B05〕のいずれか1項に記載の電極材料。

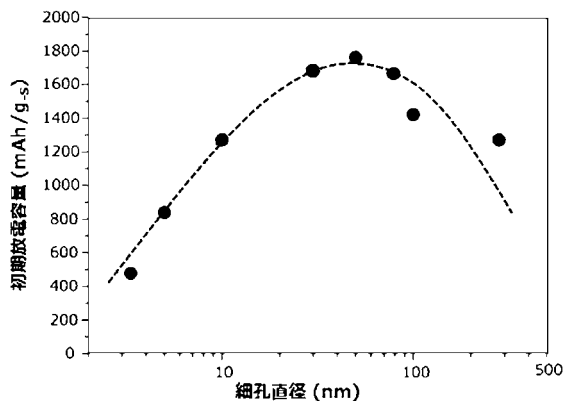
〔B07〕細孔の形状は、球状又は略球状である〔B01〕乃至〔B06〕のいずれか1項に記載の電極材料。

〔B08〕多孔質炭素材料の出発物質は、難黒鉛化炭素材料又は黒鉛化炭素材料が得られる材料である〔B01〕乃至〔B07〕のいずれか1項に記載の電極材料。

〔B09〕ケッチェンブラックが含まれている〔B01〕乃至〔B08〕のいずれか1項に記載の電極材料。

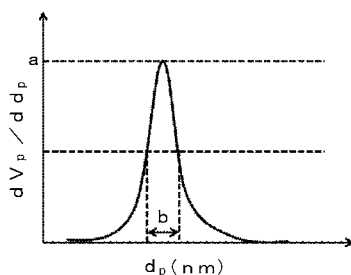
【図1】

図1



【図2】

図2



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 陽介
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 飯田 広範
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 山ノ井 俊
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 山田 心一郎
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK05 AL06 AL11 AL12 AM01 AM02 AM04 AM06 AM07
BJ13 CJ22 DJ13 EJ04 HJ06 HJ09 HJ13 HJ19
5H050 AA08 BA16 CA11 CB02 CB07 CB12 DA09 EA08 FA09 GA22
HA06 HA09 HA13 HA19