

(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2019-145206  
(P2019-145206A)

(43) 公開日 令和1年8月29日(2019.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2018-25334 (P2018-25334) 平成30年2月15日 (2018.2.15)	(71) 出願人 000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地 (74) 代理人 100129838 弁理士 山本 典輝 (74) 代理人 100101203 弁理士 山下 昭彦 (74) 代理人 100104499 弁理士 岸本 達人 (72) 発明者 今野 学 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Fターム(参考) 5H050 AA02 BA15 CA01 CB01 GA02 GA05 GA10 GA22
-----------------------	--	---

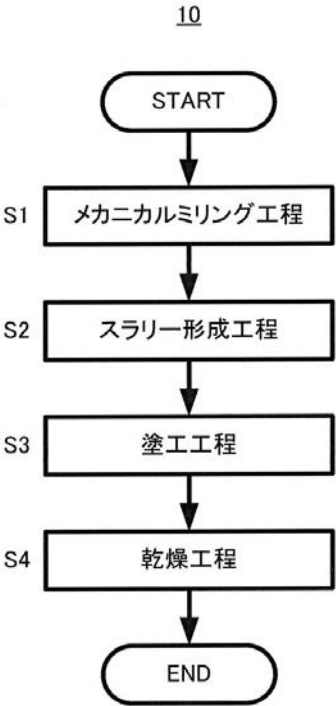
(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池用の正極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】放電容量の高いリチウム硫黄電池用の正極の製造方法を提供する。

【解決手段】硫黄活物質、導電材、及び固体電解質をメカニカルミリング処理するメカニカルミリング工程と、メカニカルミリング工程後に、処理した硫黄活物質、導電材、及び固体電解質に溶媒及びバインダーを加えて混練し、スラリーを形成するスラリー形成工程と、スラリー形成工程により得られたスラリーを正極集電体上に塗工する塗工工程と、塗工工程により塗工したスラリーを乾燥させる乾燥工程と、を備える。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウム硫黄電池用の正極の製造方法であって、  
硫黄活物質、導電材、及び固体電解質をメカニカルミリング処理するメカニカルミリング工程と、  
前記メカニカルミリング工程後に、処理した前記硫黄活物質、前記導電材、及び前記固体電解質に溶媒及びバインダーを加えて混練し、スラリーを形成するスラリー形成工程と、  
前記スラリー形成工程により得られた前記スラリーを正極集電体上に塗工する塗工工程と、  
前記塗工工程により塗工した前記スラリーを乾燥させる乾燥工程と、を備える、正極の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願は、リチウム硫黄電池用の正極の製造方法を開示するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

硫黄は高い理論電気化学容量を有するため、硫黄を正極活物質として用いたリチウム硫黄電池の開発が進められている。

## 【0003】

20

非特許文献 1 には、硫黄活物質、導電材、バインダー、及び溶媒を混合してスラリーを形成する、正極の製造方法が開示されている。特許文献 1 には、リチウム金属酸化物である正極活物質、導電材、及び固体電解質を予めメカニカルミリング処理し、その後にスラリーを形成する、正極の製造方法が開示されている。特許文献 2 には、ニッケル - コバルト - マンガン系 (NCM) 正極活物質、導電材、硫化物固体電解質、溶媒を混合した後に、超音波ホモジナイザーで混練することによりスラリーを形成する、正極の製造方法が開示されている。特許文献 3 には、硫黄活物質、導電材、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) を混合してスラリーを形成する、正極の製造方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

30

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 059492 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 007138 号公報

【特許文献 3】特開 2017 - 174539 号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献 1】Park, J.; Yamauchi, K.; Takashima, E.; Tachikawa, N.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., "Solvent Effect of Room Temperature Ionic Liquids on Electrochemical Reactions in Lithium-Sulfur Batteries", J. Phys. Chem. C, 2013, 117(9), pp4431-4440.

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

非特許文献 1 が開示されている方法で作製された正極は液状の電解質を用いることを想定されているため、固体電解質を用いる電池に適用すると、固体電解質が正極内部に浸透し難く、そのため正極活物質と固体電解質との界面が形成され難くなり十分な電池特性が得られない。特許文献 2 が開示されている方法で作製された正極は正極材料をホモジナイザーで混練しているが、この方法では混合が不十分であり、十分な容量を有するとは言えず改善の余地があった。特許文献 3 が開示されている方法では溶媒に NMP を用いているため、固体電解質を含むスラリーの形成に適さない。

50

## 【 0 0 0 7 】

そこで本願は固体電解質を備えたりチウム硫黄電池において、放電容量を増加させることが可能なりチウム硫黄電池用正極の製造方法を開示するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

特許文献 1 では、リチウム金属酸化物である正極活物質、導電材、及び固体電解質を予めメカニカルミリングにより処理し、その後にスラリーを形成する正極の製造方法が記載されている。金属酸化物は一般的に強度が高い傾向にあるため、固体電解質や導電材と共にメカニカルミリング処理を行うと、柔らかい固体電解質が金属酸化物の表面に押し付けられて被覆するような構成が得られる。これにより、電池の容量の向上を図っている。

10

## 【 0 0 0 9 】

ところで、正極活物質として機能する硫黄活物質は一般的に強度が低く、柔らかい傾向にある。そのため、硫黄活物質である正極活物質、導電材、及び固体電解質をメカニカルミリング処理すると、固体電解質とともに硫黄活物質も押しつけられ、硫黄活物質自体が破壊されることが予想される。そのため、正極活物質に硫黄活物質を用いる場合、通常は特許文献 1 の方法を適用することに想到し得ない。

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、本発明者は敢えて硫黄活物質である正極活物質、導電材、及び固体電解質を予めメカニカルミリングにより処理して正極を製造したところ、電池の放電容量が増加することを知見した。

20

## 【 0 0 1 1 】

そこで、本願は上記知見に基づいて、上記課題を解決するための 1 つの手段を開示する。すなわち、リチウム硫黄電池用の正極の製造方法であって、硫黄活物質、導電材、及び固体電解質をメカニカルミリング処理するメカニカルミリング工程と、メカニカルミリング工程後に、処理した硫黄活物質、導電材、及び固体電解質に溶媒及びバインダーを加えて混練し、スラリーを形成するスラリー形成工程と、スラリー形成工程により得られたスラリーを正極集電体上に塗工する塗工工程と、塗工工程により塗工したスラリーを乾燥させる乾燥工程と、を備える、正極の製造方法、を開示する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 2 】

30

本願が開示する製造方法によって製造される正極によれば、放電容量の高いリチウム硫黄電池を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 3 】

【図 1】正極の製造方法 10 を説明するフローチャートである。

【図 2】実施例及び比較例に係る電池の放電容量を説明する図である。

【図 3】実施例に係る正極の表面の SEM 画像である。

【図 4】比較例に係る正極の表面の SEM 画像である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 4 】

40

## 1. 正極の製造方法

本願はリチウム硫黄電池用の正極の製造方法 10 を開示するものであり、メカニカルミリング工程 S 1 と、スラリー形成工程 S 2 と、塗工工程 S 3 と、乾燥工程 S 4 とを備える。図 1 は本願の正極の製造方法 10 を説明するフローチャートである。

ここで「リチウム硫黄電池」とは、正極活物質に硫黄が含まれており、且つ、リチウムイオン伝導性を有する電池を言う。

## 【 0 0 1 5 】

## 1. 1. メカニカルミリング工程 S 1

メカニカルミリング工程 S 1 では、硫黄活物質、導電材、及び固体電解質をメカニカルミリング処理する。メカニカルミリング処理は公知の方法で行うことができる。例えば、

50

遊星型ボールミル装置を用いて行うことができる。

【0016】

硫黄活物質は硫黄が含まれている活物質であれば特に限定されず、例えば単体硫黄 ( $S$ )、硫化リチウム ( $Li_2S$ )、又はこれらの混合物等の公知の硫黄活物質を挙げることができる。好ましくは単体硫黄 ( $S$ ) である。メカニカルミリング工程  $S_1$  における、硫黄活物質の割合は、下限が  $20\text{ wt } \%$  以上であることが好ましく、上限が  $90\text{ wt } \%$  以下であることが好ましい。

【0017】

導電材はリチウム硫黄電池の正極で使用可能な導電材であれば、特に限定されない。例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素材料や、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料等を例示することができる。メカニカルミリング工程  $S_1$  における、導電材の割合は、下限が  $5\text{ wt } \%$  以上であることが好ましく、上限が  $30\text{ wt } \%$  以下であることが好ましい。

10

【0018】

固体電解質はリチウム硫黄電池で使用可能な固体電解質であれば特に限定されない。ただし、有機ポリマー電解質と比較してイオン伝導度が高い等の観点から、無機固体電解質が好ましい。好ましい固体電解質としては、 $Li_3PO_4$  等の酸化物固体電解質や  $Li_2S-P_2S_5$  等の硫化物固体電解質のほか、 $LiBH_4$  等の水素化物固体電解質を例示することができる。イオン伝導度が高い等の観点から、これらの中でも、特に、 $Li_2S-P_2S_5$  を含む硫化物固体電解質が好ましい。メカニカルミリング工程  $S_1$  における、固体電解質の割合は、下限が  $5\text{ wt } \%$  以上であることが好ましく、上限が  $75\text{ wt } \%$  以下であることが好ましい。

20

【0019】

硫黄は電子伝導性が低いため、十分な電子伝導性を付与するためには、多くの電子伝導パスの形成が必要となる。さらに、 $Li^+$  伝導パスも近接して形成されなければ電気化学反応が進行しない。

そこで本願では、メカニカルミリング工程  $S_1$  により硫黄活物質、導電材、及び固体電解質を高い衝撃力により粉碎しつつ密に混合することとした。これにより、これらの材料が分散され、かつ、密接に混合されるため、硫黄活物質に対して電子伝導パス、 $Li^+$  伝導パスが十分に形成され、電池の放電容量を向上させることができる。

30

【0020】

1. 2. スラリー形成工程  $S_2$

スラリー形成工程  $S_2$  はメカニカルミリング工程  $S_1$  の後に行われ、メカニカルミリング処理した硫黄活物質、固体電解質、及び導電材に溶媒及びバインダーを加えて混練し、スラリーを形成する工程である。

【0021】

溶媒はスラリー形成工程  $S_2$  に用いられる材料を均一に溶解又は分散させ、スラリー中の組成を均一にすることが可能であれば特に限定されない。例えば、有機系溶媒を挙げることができる。好ましくはエステル化合物を含む有機系溶媒であり、より好ましくは酪酸ブチルである。

40

【0022】

バインダーはリチウム硫黄電池の正極で使用可能なバインダーであれば特に限定されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン ( $PVDF$ ) 系バインダー等の公知のバインダーを採用することができる。スラリー形成工程  $S_2$  におけるバインダーの含有量は特に限定されず、従来のリチウム硫黄電池の正極スラリーに含まれるバインダーの量と同等とすればよい。

【0023】

1. 3. 塗工工程  $S_3$

塗工工程  $S_3$  では、スラリー形成工程  $S_2$  により得られたスラリーを正極集電体上に塗工する。正極集電体上に塗工する方法としては、ドクターブレード法やスプレー法等の公

50

知の方法を採用することができる。

【0024】

正極集電体はリチウム硫黄電池の正極で使用可能な集電体であれば特に限定されない。例えば、A1箔やSUS箔等の公知の正極集電体を挙げることができる。

【0025】

1.4. 乾燥工程S4

乾燥工程S4では、塗工工程S3により塗工したスラリーを乾燥させる。スラリーを乾燥させる方法は特に限定されず、自然乾燥や加熱乾燥を例示することができる。

【0026】

2. リチウム硫黄電池の製造方法

本開示のリチウム硫黄電池は、上記により製造される正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して任意にプレスし、必要に応じて端子等を取り付け、電池ケース内に封入すること等によって容易に製造可能である。

【0027】

2.1. 固体電解質層

固体電解質層は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含む層である。固体電解質の種類は特に限定されず、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質等、リチウム硫黄電池の固体電解質として公知のものをいずれも採用可能である。リチウム硫黄電池の固体電解質層の構成は当業者にとって自明であるため、ここでは説明を省略する。

【0028】

2.2. 負極

負極は負極活物質を含む層と任意に負極集電体とを備えており、リチウム硫黄電池の負極として公知のものをいずれも採用可能である。リチウム硫黄電池の負極の構成は当業者にとって自明であるため、ここでは説明を省略する。

【実施例】

【0029】

以下において、本願の正極の製造方法について、実施例及び比較例を用いて詳しく説明する。

【0030】

なお、以下で使用する硫化物固体電解質(Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系ガラスセラミック)は次のように作製している。Li<sub>2</sub>S(日本化学工業社製)及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(アルドリッチ社製)を出発原料として、それぞれを秤量し、メノウ乳鉢で混合した。その後、得られた混合物及びヘプタンを容器へ入れ、遊星型ボールミル装置で40時間に亘ってメカニカルミリングすることにより、硫化物固体電解質を得た。なお、硫化物固体電解質の作製は、出発原料の秤量からメカニカルミリングまでを、アルゴンガス雰囲気(酸素濃度10ppm以下、露点-80以下。以下において同じ。)下で行った。

【0031】

1. 実施例に係る正極の作製

以下、実施例に係る正極の作製方法について説明する。

【0032】

1.1. メカニカルミリング工程

本工程で使用する遊星型ボールミル装置のボールミルポット及びジルコニアボール(94mm、96g、500個)を150で一晩減圧乾燥した。次にグローブボックス(Ar雰囲気下)内で硫黄活物質(単体硫黄(S))、導電材(アセチレンブラック)、固体電解質(硫化物固体電解質)を25:25:50(wt%)の重量割合になるように秤量し、メノウ乳鉢で15分間混練した。混練したこれらの材料及びジルコニアボールをボールミルポットに投入し、該ボールミルポットをオーバーポットに入れて密封してグローブボックスから取り出した。そして、遊星型ボールミル装置を用いて、回転数500rpmに設定し、「1時間処理、15分停止、逆回転で1時間処理、15分停止」のサイクルを24時間行った。遊星型ボールミル装置によるメカニカルミリング処理後、オーバーポッ

10

20

30

40

50

トをグローブボックス内に移動させ、正極材料を回収した。

#### 【0033】

##### 1. 2. スラリー形成工程

ポリプロピレン製容器にメカニカルミリング処理した正極材料、酪酸ブチル、及びPVdF系バインダー（株式会社クレハ製）の5wt%酪酸ブチル溶液を投入した。ここで、スラリーにおけるPVdF系バインダーの含有量は、硫黄活物質を100重量部としたとき8重量部であった。そして、ポリプロピレン製容器に対し、超音波分散装置で30秒間の攪拌、及び振とう機で3分間の振とうを1セットとして、合計4セット繰り返し正極スラリーを作製した。

#### 【0034】

##### 1. 3. 塗工工程

スラリー形成工程により作製したスラリーを、アプリケーターを使用してドクターブレード法によりA1箔上に塗工した。

#### 【0035】

##### 1. 4. 乾燥工程

塗工工程によりA1箔上に塗工したスラリーを一晩自然乾燥させ、実施例に係る正極を作製した。

#### 【0036】

##### 2. 比較例に係る正極の作製

比較例に係る正極の製造方法は、実施例に係る正極の作製方法と異なりメカニカルミリング工程を備えていない。すなわち、比較例に係る正極は、実施例の正極の製造方法においてメカニカルミリング工程を除き、スラリー形成工程において硫黄活物質、導電材、固体電解質、酪酸ブチル、及びPVdF系バインダー（株式会社クレハ製）を混合して作製したものである。塗工工程及び乾燥工程は実施例に係る正極の作製方法と同様である。

#### 【0037】

##### 3. リチウム硫黄電池の作製

底面が $1\text{ cm}^2$ の金型に固体電解質層を加えて $1\text{ t/cm}^2$ でプレスし、セパレート層を作製した。上記で作製した正極をセパレート層の一方の面に接するように金型に加え、全体を $1\text{ t/cm}^2$ でプレスした。また、硫化物系固体電池用負極をセパレート層の他方の面に接するように金型に加え、 $6\text{ t/cm}^2$ でプレスすることにより、硫化物系固体電池を製造した。

#### 【0038】

##### 4. 放電容量の評価

上記により作製した実施例、比較例に係るリチウム硫黄電池の放電特性を評価した。

リチウム硫黄電池を充放電試験装置（マルチチャンネルポテンシostat/ガルバノスタット VMP3、Bio-Logic社製）に取り付け、電流密度 $0.1\text{ C}$ で放電終止電圧が $1.5\text{ V}$ になるまで放電を行った。実施例、比較例の結果を図2に示した。図2の縦軸は電圧（V）を表し、横軸は硫黄活物質の単位重量当たりの電池の容量（ $\text{mAh/g}$ ）を表している。

#### 【0039】

##### 5. 正極の表面観察

実施例及び比較例に係る正極のA1箔とは反対側の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。実施例の結果を図3に、比較例の結果を図4に示した。

#### 【0040】

##### 6. 結果

図2より、硫黄活物質、導電材、及び固体電解質を予めメカニカルミリング処理した実施例に係るリチウム硫黄電池は、メカニカルミリング工程を設けていない比較例に係るリチウム硫黄電池よりも放電特性が高いことが分かった。これは図3、4の比較から明らかである。実施例に係る正極は硫黄活物質、導電材、及び固体電解質がメカニカルミリング処理により粉碎されたことにより、それぞれ数十～数百nmサイズで分散し、かつ、密接

10

20

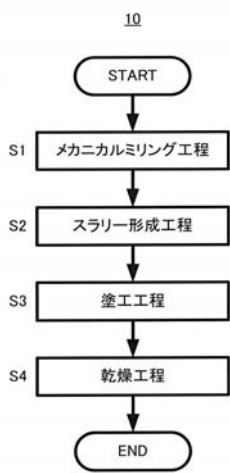
30

40

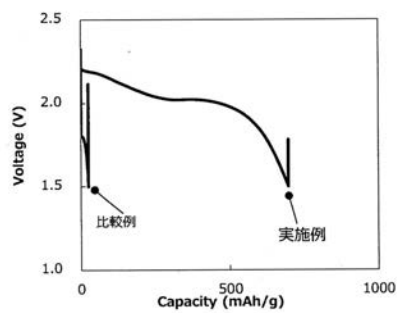
50

に混合されていた。それに対して、比較例に係る正極はこれらの混合が十分ではなかった。

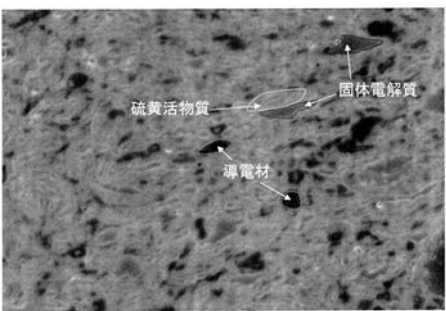
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

