

(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2020-119761

(P2020-119761A)

(43) 公開日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/139 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/139	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 4/38 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/62 Z	
<b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/13	
<b>HO 1 M 10/0562 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0562	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-9990 (P2019-9990)  
 (22) 出願日 平成31年1月24日 (2019.1.24)

(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 100101203  
 弁理士 山下 昭彦  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (74) 代理人 100129838  
 弁理士 山本 典輝  
 (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) 5H029 AJ06 AJ14 AK05 AL02 AL04  
 AL06 AL07 AL08 AL12 AM12  
 CJ08 CJ22 DJ09 HJ00  
 最終頁に続く

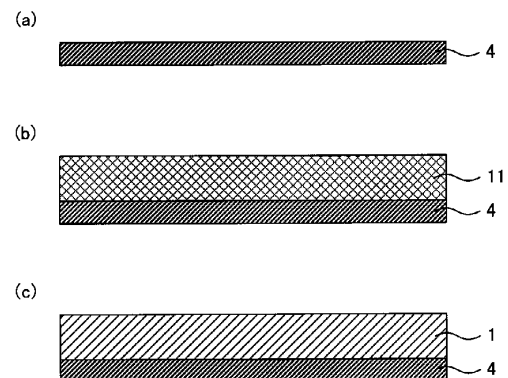
(54) 【発明の名称】 全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本開示は、正極活物質層内の硫黄含有成分の偏在を抑制することが可能な、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供することを主目的とする。

【解決手段】本開示においては、正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを含有する正極用スラリーを正極集電体に塗工し、正極活物質層を形成する工程を有し、上記正極活物質は、硫黄を含有し、上記溶媒は、ドナー数が19以下である、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを含有する正極用スラリーを正極集電体に塗工し、正極活物質層を形成する工程を有し、

前記正極活物質は、硫黄を含有し、

前記溶媒は、ドナー数が 19 以下である、

全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

全固体電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に固体電解質層を有する電池であり、可燃性の有機溶媒を含む電解液を有する液系電池に比べて、安全装置の簡素化が図りやすいという利点を有する。

## 【0003】

正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層の形成方法として、スラリーを用いる方法が知られている。例えば、特許文献 1 には、 $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム化合物を正極活物質として含むスラリー状の電極組成物を用いて電極を製造することが開示されている。上記電極組成物に用いられる溶媒としては、固体電解質と反応しない公知の溶媒として、トルエンやヘプタン等の無極性溶媒が例示されている。また、特許文献 2 には、硫化物固体電解質を用いた全固体電池用正極を製造する際の正極用スラリーに、溶媒として酪酸ブチルを用いることが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2013 - 115022 号公報

【特許文献 2】特開 2016 - 025027 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

特許文献 2 に開示されている技術のように、正極用スラリーの溶媒に酪酸ブチルを用いると、正極活物質が硫黄を含有する場合には、上記正極用スラリーの塗工面の縁に硫黄等の硫黄含有成分が偏在してしまう場合がある。

## 【0006】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、正極活物質層内の硫黄含有成分の偏在を抑制することが可能な、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法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】

## 【0007】

上記課題を解決するために、本開示においては、正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを含有する正極用スラリーを正極集電体に塗工し、正極活物質層を形成する工程を有し、上記正極活物質は、硫黄を含有し、上記溶媒は、ドナー数が 19 以下である、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供する。

## 【0008】

本開示によれば、正極用スラリーにドナー数が 19 以下である溶媒を用いることで、正極活物質層内で硫黄含有成分が偏在することによる、電極構成物質間の接触面積の低下を抑制することができる。そのため、上記製造方法により製造された正極を用いることにより、高容量な全固体リチウム硫黄電池を得ることができる。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本開示においては、正極活物質層内の硫黄含有成分の偏在を抑制することが可能な、全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供できるという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

【図1】本開示における全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法の一例を示す概略断面図である。

【図2】正極活物質層内の分散状態の一例を説明する模式図である。

【図3】正極活物質層内の分散状態の他の例を説明する模式図である。

10

【図4】本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法により製造された正極が用いられる全固体リチウム硫黄電池の一例を示す概略断面図である。

【図5】実施例および比較例の全固体リチウム硫黄電池の放電特性を示すグラフである。

【図6】実施例において作製された正極の解析画像である。

【図7】比較例において作製された正極の解析画像である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

以下、本開示について、詳細に説明する。なお、下記の説明において、「全固体リチウム硫黄電池」を「電池」と略する場合がある。

## 【0012】

20

## A. 全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法

本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法は、正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを含有する正極用スラリーを正極集電体に塗工し、正極活物質層を形成する工程を有する。

## 【0013】

図1は、本開示における全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法の一例を示す概略断面図である。まず、図1においては、正極集電体4を準備する(図1(a))。次に、正極集電体4上に、正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを含有する正極用スラリーを塗工し、塗工層11を形成する(図1(b))。その後、塗工層11を乾燥して、正極活物質層1を形成する(図1(c))。本開示は、上記正極活物質が硫黄を含有し、上記溶媒として所定のドナー数の溶媒を用いることを大きな特徴とする。

30

## 【0014】

本開示によれば、正極用スラリーにドナー数が19以下である溶媒を用いることで、正極内で硫黄含有成分が偏在することによる、電極構成物質間の接触面積の低下を抑制することができる。そのため、上記製造方法により製造された正極を用いることにより、高容量な全固体リチウム硫黄電池を得ることができる。

## 【0015】

硫化物固体電解質を用いた固体電池の製造においては、電解質含有層を形成するためのスラリー用の溶媒として、酪酸ブチルが用いられている。しかしながら、正極活物質が硫黄を含有する場合には、上記正極用スラリーの塗工面の縁に硫黄等の硫黄含有成分が偏在してしまう場合がある。これは、正極活物質中の硫黄含有成分が酪酸ブチルにより溶出され、塗工面の縁へ移動した結果、乾燥後に、塗工層(正極活物質層)の端部に硫黄含有成分が偏在するものと推測される。

40

## 【0016】

正極活物質層内の硫黄含有成分が溶出され、移動すると、図2に例示するように、正極活物質と固体電解質や導電助材との間に空隙が生じ、電極構成物質間の接触面積が低下する。その結果、正極内でのイオン伝導性や電子伝導性が低下し、電池としての性能が低下してしまう。なお、図2は、正極活物質中の硫黄含有成分が溶出された場合の、正極活物質層内の分散状態を説明する模式図である。これに対し、本開示においては、正極用スラリーに所定のドナー数の溶媒が用いられるため、図2に示されるような空隙は生じない(

50

図 3 参照) ため、電極構成物質間の接触面積が良好に維持され、電池としての性能を向上させることができる。なお、図 3 は、正極活物質中の硫黄含有成分が溶出されていない場合の、正極活物質層内の分散状態を説明する模式図である。

以下、本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法について、詳細に説明する。

#### 【0017】

##### 1. スラリー

正極活物質層を形成するための正極用スラリーは、正極活物質と、固体電解質と、バインダーと、溶媒とを少なくとも含有するものである。上記正極用スラリーは、必要に応じて、導電助材をさらに含有していてもよい。なお、溶媒とは、分散媒も含まれる広義の意味である。

#### 【0018】

##### (1) 溶媒

本開示における溶媒は、ドナー数が 19 以下であり、9 以下であってもよい。溶媒のドナー数が上記範囲を超えると、溶媒の高いドナー数に起因して、溶媒と正極活物質とが反応し、正極活物質中の硫黄含有成分が溶出され、電池としての性能が低下する可能性がある。溶媒のドナー数が上記範囲内であることにより、正極活物質層内の硫黄含有成分の偏在を抑制することができる。

#### 【0019】

ここで、ドナー数とは、溶媒の電子対供与能を表すパラメーターであり、1, 2 - ジクロロエタン中の五塩化アンチモンと、対象とする溶媒との間の 1 : 1 付加化合物の生成エンタルピーの負値で定義される値である。本開示において、ドナー数は、Viktor Gutmann, "The Donor - Acceptor Approach to Molecular Interactions", Springer, 1978 (ISBN - 13 : 978 - 0306310645) に記載の方法で求めたものを採用する。

#### 【0020】

ドナー数が 19 以下である溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル (ドナー数 : 19)、アニソール (ドナー数 : 9)、ヘプタン (ドナー数 : 0) 等が挙げられる。正極用スラリーに用いられるドナー数が 19 以下である溶媒は、1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

#### 【0021】

正極用スラリーに用いられる溶媒全体における、ドナー数が 19 以下である溶媒の割合は、50 体積% 以上であってもよく、70 体積% 以上であってもよく、90 体積% 以上であってもよく、通常は、100 体積% 以下である。中でも、正極用スラリーの溶媒として、ドナー数が 19 以下である溶媒のみが用いられることが好ましい。

#### 【0022】

##### (2) 正極活物質

正極活物質は硫黄を含有するものであれば特に限定されず、例えば、硫黄 (斜方硫黄)、硫黄 (単斜硫黄)、硫黄 (単斜硫黄) 等の単体硫黄 (S) や、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ )、または、これらの混合物等、公知の正極活物質を挙げることができ、単体硫黄 (S) が好適に用いられる。

#### 【0023】

正極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。正極活物質の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、0.1  $\mu\text{m}$  以上、50  $\mu\text{m}$  以下である。なお、平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定から算出できる。正極活物質の含有量は、全固体リチウム硫黄電池の用途に応じて適宜調製される。

#### 【0024】

##### (3) 固体電解質

本開示における固体電解質は、全固体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。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0025】

硫化物固体電解質としては、例えば、Li元素、X元素（Xは、P、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの少なくとも一種である）、および、S元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、O元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiI} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI} - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI} - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、m、nは正の数。Zは、Ge、Zn、Gaのいずれか。）、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、x、yは正の数。Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、Inのいずれか。）が挙げられる。また、固体電解質の含有量は、全固体リチウム硫黄電池の用途に応じて適宜調製される。

10

## 【0026】

## (4) バインダー

本開示に用いられるバインダーとしては、正極用スラリーに用いられる溶媒に溶解することが可能なものであれば、特に限定されない。例えば、アクリル系のバインダー、ポリビニリデンフロライド（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有バインダー、ブタジエンゴム等のゴムバインダー等を挙げることができる。また、ゴムバインダーとしては、特に限定されないが、水素添加したブタジエンゴムや、水素添加したブタジエンゴムの末端に官能基導入したものを好適に用いることができる。

20

## 【0027】

## (5) 導電助材

正極用スラリーは、必要に応じて、導電助材をさらに含有していてもよい。導電助材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバーが挙げられる。また、正極用スラリーは、必要に応じて、増粘剤、分散剤等の添加剤を含有していてもよい。

30

## 【0028】

## (6) 正極用スラリーの調製方法

正極用スラリーの調製方法としては、例えば、正極用スラリーに含有される正極活物質、固体電解質、バインダー、溶媒、導電助材等の材料を混練する方法が挙げられる。上記混練は、正極用スラリーに含有される全ての材料を一度に混練しても、2以上の材料を予め混練し、その後他の材料を添加するなど、複数回に分けて行ってもよい。混練方法としては、例えば、超音波ホモジナイザー、振盪器、薄膜旋廻型ミキサー、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、パイプレーターミル、高速インペラーミルが挙げられる。

40

## 【0029】

## 2. 正極活物質層の形成方法

正極活物質層の形成方法としては、例えば、正極用スラリーを正極集電体に塗工し、塗工層を形成する塗工層形成工程と、塗工層を乾燥し、正極活物質層を形成する乾燥工程とを有する方法が挙げられる。正極用スラリーの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレー塗工法、静電塗工法、バー塗工法が挙げられる。

## 【0030】

また、正極集電体上に正極用スラリーを塗工することで、正極集電体および正極活物質層の間の密着性が良好な正極を得ることができる。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、カーボンが挙げられる。

50

## 【 0 0 3 1 】

また、塗工層の乾燥方法は、特に限定されないが、例えば、温風・熱風乾燥、赤外線乾燥、減圧乾燥、誘電加熱乾燥等の一般的な方法が挙げられる。また、乾燥雰囲気としては、例えば、Arガス雰囲気および窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気、真空が挙げられる。乾燥温度は、特に限定されず、塗工層に含まれる材料が劣化しない温度であることが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

塗工層の乾燥後、必要に応じて、熱処理およびプレス処理の少なくとも一方を行ってもよい。熱処理としては、例えば、固体電解質を結晶化するための熱処理が挙げられる。プレス処理としては、例えば、正極活物質層を緻密化するためのプレス処理が挙げられる。本開示において得られる正極活物質層の厚さは、例えば0.1 μm以上である。一方、得られる正極活物質層の厚さは、例えば1000 μm以下であり、300 μm以下であってもよい。

10

## 【 0 0 3 3 】

## B．全固体リチウム硫黄電池

上述した本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法により製造された正極は、例えば、正極、固体電解質層、および、負極がこの順で積層された構造を有するものなど、任意の全固体リチウム硫黄電池において用いることができる。図4は、本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法により製造された正極が用いられる全固体リチウム硫黄電池の一例を示す概略断面図である。図4に示す全固体リチウム硫黄電池10は、正極活物質層1と、負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された固体電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6と、を有する。

20

## 【 0 0 3 4 】

本開示の方法により製造された正極を用いることにより、良好な電池特性を有する全固体リチウム硫黄電池を得ることができる。このような全固体リチウム硫黄電池は、例えば、固体電解質をプレスして固体電解質層を作製し、この固体電解質層の一方の面に正極を配置してプレスし、さらに、正極が形成されている側とは反対側の固体電解質層の表面へ負極を配置してプレスするなど、公知の方法により製造することができる。

## 【 0 0 3 5 】

固体電解質層に用いられる固体電解質は、全固体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ず、例えば、上述した「A．全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法、1．スラリー、(3)固体電解質」の項において例示されているものを用いることができる。

30

## 【 0 0 3 6 】

上記負極は、リチウムイオンを吸蔵放出する材料を負極活物質として含有するものであれば特に限定されるものではなく、負極活物質を含有する層の他に、負極集電体を有していてもよい。このような負極活物質としては、例えば、リチウム箔などのリチウム金属、リチウムとアルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウムなどとの合金であるリチウム合金の他、リチウムイオンを吸蔵放出できる金属酸化物、金属硫化物、炭素材料などを挙げることができる。その中でも、理論容量密度が高く、取り扱いが容易で電池セルを組み立て易いことからリチウム金属が好ましい。負極集電体としては、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属を用いることができる。

40

## 【 0 0 3 7 】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 8 】

以下、本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極の製造方法について、実施例および比較

50

例を用い、さらに具体的に説明する。

【0039】

[実施例]

(固体電解質の作製)

以下で使用する固体電解質 ( $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスセラミック) は、次のように作製した。 $\text{Li}_2\text{S}$  (日本化学工業社製) および  $\text{P}_2\text{S}_5$  (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、得られた混合物およ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、固体電解質を得た。なお、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。

10

【0040】

(正極の作製)

1. メカニカルミリング工程

以下で使用する遊星型ボールミル装置のボールミルポットおよびジルコニアボール (94mm、96g、約500個) を150で一晩減圧乾燥した。次にグローブボックス ( $\text{Ar}$  雰囲気下) 内で、硫黄を含有する正極活物質 (単体硫黄 ( $\text{S}$ ))、導電助材 (アセチレンブラック)、上述した方法により作製した固体電解質を25:25:50 (重量%) となるように秤量し、メノウ乳鉢で15分間混練した。混練したこれらの材料およびジルコニアボールをボールミルポットに投入し、上記ボールミルポットをオーバーポットに入れて密封し、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、500rpmで、「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12サイクル行った。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、オーバーポットをグローブボックス内に移動し、正極材料を回収した。この際、ジルコニアボールに付着した試料は、ふるいに投入してふるい、回収した。また、ボールミルポットの内壁に付着した試料は、薬匙で掻き落として回収した。

20

【0041】

2. 正極用スラリー形成工程

ポリプロピレン (PP) 製容器に、上記メカニカルミリング工程を経た正極材料、ヘプタン (ドナー数: 0)、および、アミン変性水素添加ブタジエンゴム (ABR) 系バインダーの5重量%ヘプタン溶液を投入した。上記ポリプロピレン容器に対し、超音波分散装置で30秒間の攪拌、および、振とう機で3分間の振とうを1セットとし、合計4セットを繰り返し、正極用スラリーを得た。

30

【0042】

3. 塗工工程

上記正極用スラリー形成工程を経た正極用スラリーを、アプリケーションナーを使用して、ドクターブレード法によりA1箔上に塗工した。

【0043】

4. 乾燥工程

上記塗工工程においてA1箔上に塗工した正極用スラリーを一晩自然乾燥させ、正極を得た。

40

【0044】

(全固体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を加えて  $1\text{t}/\text{cm}^2$  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  $1\text{t}/\text{cm}^2$  でプレスした。また、全固体リチウム硫黄電池用の負極活物質層 ( $\text{Li}$  箔) をセパレート層の他方の面に接するように金型に加え、 $6\text{t}/\text{cm}^2$  でプレスすることにより、全固体リチウム硫黄電池を製造した。

【0045】

[比較例]

50

上記正極用スラリー形成工程において、ポリプロピレン（PP）製容器に、上記メカニカルミリング工程を経た正極材料、酪酸ブチル（ドナー数：>20）、および、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）系バインダー（株式会社クレハ製）の5重量%酪酸ブチル溶液を投入したこと以外は、実施例と同様にして正極を作製し、全固体リチウム硫黄電池を得た。

#### 【0046】

##### [放電特性の評価]

上記実施例および比較例において得られた全固体リチウム硫黄電池の放電特性を評価した。全固体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ョスタット/ガルバノスタット VMP3、Bio-Logic社製）に取り付け、電流密度0.1 Cで、放電終止電圧が1.5 Vになるまで放電を行った。実施例および比較例の結果を図5に示す。図5は、縦軸が電圧（V）を表し、横軸は硫黄を含有する正極活物質の単位重量当たりの放電容量（mAh/g）を表している。

10

#### 【0047】

##### [正極の解析]

電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）およびエネルギー分散型X線元素分析装置（EDX、株式会社堀場製作所製）を用い、上記で得られた正極の解析を行った。実施例において作製された正極の解析画像を図6に、比較例において作製された正極の解析画像を図7に示す。なお、これらの図面においては、図面の上部が正極集電体（Al箔）であり、下部が、正極用スラリーをAl箔上に塗工することにより得られた塗工層（正極活物質層）である。

20

#### 【0048】

##### [まとめ]

放電特性の結果を示す図5から、実施例の全固体リチウム硫黄電池は、比較例の全固体リチウム硫黄電池よりも放電特性が高いことが分かる。また、正極の解析画像を示す図6および図7から、比較例の正極（図7）においては、Al箔と正極活物質層との界面に白い層が確認され、これは、正極活物質中の硫黄含有成分が溶媒によって溶出され、正極活物質層の端部へ移動した結果形成された、偏析物の層であると推測される。一方、実施例の正極（図6）においては、Al箔と正極活物質層との界面に図7のような白い層は確認されず、両層の界面には偏析物は存在しないものと推測される。

30

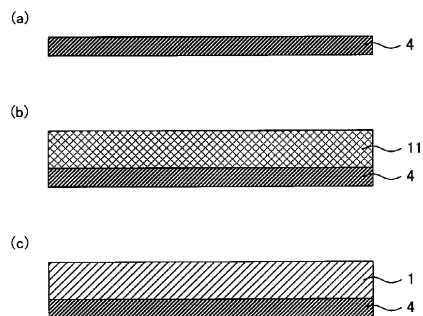
#### 【符号の説明】

#### 【0049】

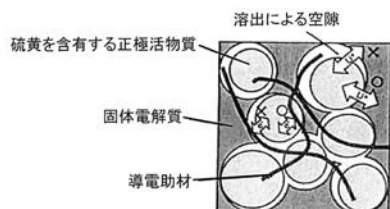
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... 全固体リチウム硫黄電池



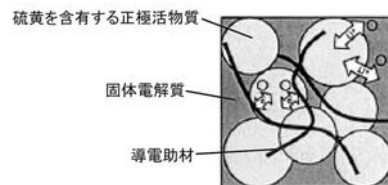
【図 1】



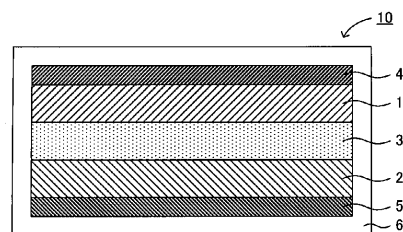
【図 2】



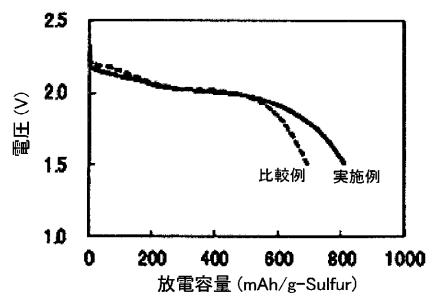
【図 3】



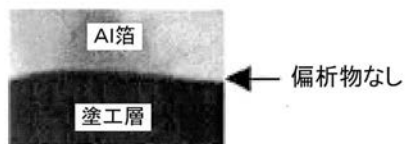
【図 4】



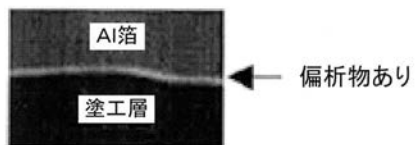
【図 5】



【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	

Fターム(参考)	5H050	AA12	AA19	BA16	BA17	CA11	CB02	CB05	CB07	CB08	CB09
		CB12	DA02	DA13	DA18	EA01	EA12	EA15	GA10	GA22	HA00