

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6292436号

(P6292436)

(45) 発行日 平成30年3月14日 (2018. 3. 14)

(24) 登録日 平成30年2月23日 (2018. 2. 23)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 10/0562 (2010. 01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-207533 (P2013-207533)

(22) 出願日 平成25年10月2日 (2013. 10. 2)

(65) 公開番号 特開2015-72781 (P2015-72781A)

(43) 公開日 平成27年4月16日 (2015. 4. 16)

審査請求日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)

(73) 特許権者 000214250

ナガセケムテックス株式会社

大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(72) 発明者 永田 裕

兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナ

ガセケムテックス株式会社内

(72) 発明者 千種 康男

兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナ

ガセケムテックス株式会社内

審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極合材及び全固体型リチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) リンを含むし、かつ、リンの重量比が $0.2 \sim 0.55$ であって、 $P_x S_y$ (ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす)、及び / 又は、 Li と S と P との複合物であるイオン伝導性物質、

(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、

(C) 導電材

を含む正極合材であり、

前記 (B) 成分の含有量は、前記 (A) 成分、前記 (B) 成分及び前記 (C) 成分の合計量の 40 重量 % 以上であり、

前記 (C) 成分は、(C1) 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、かつ、平均粒子径が $0.2 \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ である導電材を含み、

全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いられることを特徴とする正極合材。

【請求項 2】

前記 (C1) 成分は、活性炭である、請求項 1 に記載の正極合材。

【請求項 3】

前記 Li と S と P との複合物は、少なくとも、 $Li_2 S$ と S と P とを、又は、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ (ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす) とをメカニカルミリング処理することにより得られるものである、請求項 1 または 2 に記載の正極合材。

【請求項 4】

前記（Ｃ）成分は、更に、（Ｃ２）グラファイト、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ及び炭素繊維からなる群より選択される少なくとも１つの導電材を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の正極合材。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備えることを特徴とする全固体型リチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、正極合材及び全固体型リチウム硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

硫黄は、理論容量が約 1672 mAh/g と非常に高いことが知られており、硫黄を正極活物質として使用したリチウム硫黄電池の研究が盛んに行われている。

リチウム硫黄電池は、電解質として液体電解質を用いた液体型リチウム硫黄電池と、固体電解質を用いた全固体型リチウム硫黄電池とに大別される。

【0003】

液体型リチウム硫黄電池においては、リチウムイオンと硫黄との反応により生成した多硫化リチウムが電解質溶液中に溶解し、電池の充放電容量や寿命に悪影響を与えることが問題となっていた。

20

【0004】

これに対し、全固体型リチウム硫黄電池は、多硫化リチウムが電解質溶液に溶解出す問題が生じないため、電池の充放電容量の維持や長寿命化に適している。また、可燃性の有機溶媒を含まないため液漏れや発火のおそれがなく安全性を確保できる点や、セパレータが不要である点等、全固体型リチウム硫黄電池の持つ優れた特性に注目が集まっている。全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層中においては、下記式（１）に示す可逆反応のうち、放電時には右向きの反応が、充電時には左向きの反応が、それぞれ優位に進行している。



30

【0005】

しかしながら、全固体型リチウム硫黄電池では、負極、固体電解質層及び正極合材層が実質的に溶媒を含有せず、また、正極活物質として正極合材層に含まれる硫黄が電気絶縁性であるため、正極合材層における電子伝導性及びリチウムイオン伝導性が非常に低い。このため、充放電に際して上記式（１）に示す反応の反応性が乏しく、十分な充放電容量を確保することができないという課題があった。

【0006】

特許文献 1 には、全固体リチウム電池の正極に用いる電極材料として、硫黄、導電性物質、並びに、リチウム原子、リン原子及び硫黄原子を含む固体電解質を含む電極材料が提案されている。この文献では、上述した電極材料によれば、全固体リチウム電池の電池性能を高めることができるとされている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】国際公開第 2013/076955 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、実際のところ、特許文献 1 に記載された全固体リチウム電池用電極材料では、スマートフォンやパソコン等の低出力用途を想定したとしても非実用的な低電流で使

50

用する場合はまだしも、実用的な電流で使用する場合には十分な充放電容量を確保することが困難であることがあった。

即ち、従来の正極合材層を備えた全固体型リチウム硫黄電池では、充放電容量について未だ改善の必要があり、現状、実用的な高電流での使用にも耐え得る全固体型リチウム硫黄電池を実現する上で、硫黄の持つ優れた物性を活かしてきれていないとの課題があった。

【0009】

本発明は、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた充放電容量を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に好適に用いることができる正極合材を提供することを目的とする。また、上記正極合材を含む正極合材層を備えた全固体型リチウム硫黄電池を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、全固体型リチウム硫黄電池に用いる正極合材について種々検討したところ、イオン伝導性物質と硫黄及び／又はその放電生成物と導電材とを混合して得られる正極合材において、イオン伝導性物質として(A)特定の含有量(重量比)でリンを含有するイオン伝導性物質を用いるとともに、特定量の(B)硫黄及び／又はその放電生成物を用いることにより、硫黄、電子及びリチウムイオンが反応界面で反応する際の抵抗(反応抵抗)を小さくすることができ、また、導電材として(C1)特定の比表面積及び平均粒子径を有する導電材を用いることにより、(B)硫黄及び／又はその放電生成物と(C)導電材との反応点が増加するため、上記式(1)で示す反応の反応性が向上し、その結果、全固体型リチウム硫黄電池の充放電容量、特に高電流を流した際の充放電容量が向上するとの新たな知見を得、この知見に基づき本発明を完成した。

20

【0011】

なお、上述の特許文献1に記載された発明は、正極活物質として理論容量は大きい電気絶縁体である硫黄を用いる場合において、導電性の高い固体電解質を用いることにより、リチウムイオンが正極合材中の反応界面へ移動する際の抵抗(イオン抵抗)を低減させるという、本発明とは全く異なる技術的思想に基づきなされたものであり、(A)特定のイオン伝導性物質を用いるとともに特定量の(B)硫黄及び／又はその放電生成物を用いることにより反応抵抗を低減させると共に、(C1)特定の導電材を用いることにより硫黄と導電材との反応点を増加させるという技術的思想は、特許文献1には一切開示されていない。

30

また、特許文献1には、固体電解質を得るための硫化リチウムと五硫化二リンとの混合モル比が通常50:50~85:15と広範に記載されているため、固体電解質におけるリンの含有量(重量比)が広範に開示されている。しかしながら、特許文献1に記載された発明が要求する、「固体電解質のNMRスペクトルにおいて、特定のピークに含まれるリン原子の割合が62mol%以上である」との要件を充足する固体電解質におけるリンの含有量(重量比)は、本発明で用いる(A)イオン伝導性物質におけるリンの含有量(重量比)と重複しない。即ち、特許文献1には、本発明で用いる(A)特定の含有量(重量比)でリンを含有するイオン伝導性物質は実質的に開示されていない。

40

【0012】

本発明の正極合材は、

- (A)リンを含有し、かつ、リンの重量比が0.2~0.55であるイオン伝導性物質、
- (B)硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、
- (C)導電材

を含む正極合材であり、

上記(B)成分の含有量は、上記(A)成分、上記(B)成分及び上記(C)成分の合計量の40重量%以上であり、

上記(C)成分は、(C1)比表面積が $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、平均粒子径が $0.2\sim200\text{ }\mu\text{m}$ である導電材を含み、

全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いられることを特徴とする。

50

【0013】

本発明の正極合材において、上記（C1）成分は、活性炭であることが好ましい。

【0014】

本発明の正極合材において、上記（A）成分は、 $P_x S_y$ （ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす）、及び／又は、 Li と S と P との複合物であることが好ましい。

ここで、上記 Li と S と P との複合物は、 $Li_2 S$ と S と P とを、又は、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ （ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす）とをメカニカルミリング処理することにより得られるものであることが好ましい。

【0015】

本発明の正極合材において、上記（C）成分は、更に、（C2）グラファイト、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ及び炭素繊維からなる群より選択される少なくとも1つの導電材を含んでいても良い。

【0016】

本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の正極合材は、（A）特定の含有量（重量比）でリンを含有するイオン伝導性物質、特定量の（B）硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、（C）導電材として（C1）特定の比表面積及び平均粒子径を有する導電材を含むものであるため、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層として用いた場合に硫黄、電子及びリチウムイオンが反応界面で反応する際の抵抗（反応抵抗）が小さく、また、（B）硫黄及び／又はその放電生成物と（C1）導電材との反応点を増加させることができ、その結果、充放電特性に優れた全固体型リチウム硫黄電池を提供することができる。特に、低電流（例えば、 $0.5 \sim 1.0 \text{ mA/cm}^2$ 程度）で使用した場合は勿論のこと、高電流（例えば、 5 mA/cm^2 以上）で使用した場合でも高い充放電容量を有する点で本発明の正極合材は優れる。

また、本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層を備えるため、充放電特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の全固体型リチウム硫黄電池の実施形態の一例を模式的に表した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

<<正極合材>>

まず、本発明の正極合材について説明する。

本発明の正極合材は、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いる正極合材であり、（A）特定の含有量（重量比）でリンを含有するイオン伝導性物質、（B）硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、（C）導電材として（C1）特定の比表面積及び平均粒子径を有する導電材を含むものであり、上記（B）成分の含有量が、上記（A）成分、上記（B）成分及び上記（C）成分の合計量の40重量%以上であることを特徴とする。

【0020】

まず、上記正極合材を製造するために用いられる上記（A）～（C）成分について説明する。

<（A）イオン伝導性物質>

上記（A）イオン伝導性物質は、上記正極合材において、固体電解質として機能するものであり、リンを含有し、かつ、リンの重量比が $0.2 \sim 0.55$ である。

本発明の正極合材では、（A）イオン伝導性物質として、リンを含有し、かつ、リンの重量比が $0.2 \sim 0.55$ であるイオン伝導性物質を用いることが極めて重要であり、この

10

20

30

40

50

ようなイオン伝導性物質を用いることにより、上述した通り、正極合材層中で、硫黄、電子及びリチウムイオンが反応界面で反応する際の抵抗（反応抵抗）を小さくすることができ、全固体型リチウム硫黄電池の充放電容量を向上させることができる。

一方、上記（Ａ）イオン伝導性物質において、リンの重量比が０．２未満の場合や、０．５５を超える場合には、全固体型リチウム硫黄電池に用いた場合に充電時に流す又は放電時に流れる電流値の大きさによっては、十分な充放電容量を確保することができない。これに関し、リンの重量比が０．５５を超える場合はリンから硫黄への相互作用が大きすぎるため、硫黄の失活の影響が大きくなり、充放電容量が低下すると考えている。

上記（Ａ）イオン伝導性物質におけるリンの重量比は、０．２３２～０．５００であることが好ましい。

10

【００２１】

上記（Ａ）イオン伝導性物質の具体例としては、例えば、 $P_x S_y$ （ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす）で表される化合物、 Li と S と P との複合物等が挙げられる。これらの（Ａ）イオン伝導性物質は、単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

【００２２】

本発明において、「複合物」とは、単に所定の成分が混合されたものではなく、所定の成分が混合されたものに機械的、熱的又は化学的なエネルギーが加えられ、所定の成分の全部又は一部に化学反応が生じたものをいう。

また、本明細書において、「複合化する」とは、単に所定の成分を混合することではなく、所定の成分を混合したものに機械的、熱的又は化学的なエネルギーを加えることにより、所定の成分の全部又は一部に化学反応を生じさせることをいう。

20

【００２３】

上記 Li と S と P との複合物としては、 $Li_2 S$ と S と P とをメカニカルミリング処理することにより得た複合物や、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ （ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす）とをメカニカルミリング処理することにより得た複合物が好ましい。

その理由は、メカニカルミリング処理することで簡易に結合を再配列することができ、かつ、アモルファス状のイオン伝導性物質が得られるからである。

【００２４】

上記 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ との複合物は、リチウム塩やリチウム窒化物を更に含んでも良い。

30

上記リチウム塩としては特に限定されないが、例えば、 $Li_3 PO_4$ 、 $Li_4 SiO_4$ 、 $Li_2 O$ 、 LiI 、 $LiBH_4$ 等が挙げられる。

また、上記リチウム窒化物としては特に限定されないが、例えば、 $Li_3 N$ 等が挙げられる。

【００２５】

上記（Ａ）イオン伝導性物質が上記 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ との複合物である場合、この複合物において、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ との合計量を１００としたときの $Li_2 S$ のモル比は、（Ａ）イオン伝導性物質が重量比で０．２～０．５５のリンを含有する限り特に限定されない。

40

【００２６】

上記 $Li_2 S$ と上記 $P_x S_y$ との複合物を得る方法としては、上述した通りメカニカルミリング処理が好ましく、メカニカルミリング処理の具体例としては、例えば、遊星ボールミルを用いて、自転速度１５０～５００rpm、公転速度２００～１０００rpm（自転と逆回転）で０．５～２０時間処理する方法等が挙げられる。

なお、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ とが複合化したものか、又は、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ とが単に混合しただけのものかは、ラマン分光法により確認することができる。例えば、 $Li_2 S$ と $P_2 S_5$ との複合物の場合、複合化に使用した原料である $P_2 S_5$ 由来の 300 cm^{-1} のピークが消失するか、又は、 400 cm^{-1} 付近の主ピークに対して相対的に小さく

50

なることから、 Li_2S と P_2S_5 とが複合化したことを確認することができる。

【0027】

< (B) 硫黄及び / 又はその放電生成物 >

上記 (B) 硫黄及び / 又はその放電生成物は、上記正極合材において、正極活物質として機能するものである。

上記硫黄としては、単体の硫黄等を用いることができる。

上記硫黄の放電生成物としては特に限定されないが、例えば、 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 等の多硫化リチウムや、硫化リチウム (Li_2S) 等を用いることができる。これらの化合物は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良く、更には単体の硫黄と併用しても良い。

10

【0028】

本発明の正極合材において、上記 (B) 硫黄及び / 又はその放電生成物の含有量は、(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及びその放電生成物、並びに、(C) 導電材の合計量の40重量%以上である。

上記 (B) 成分の含有量が上述した (A) ~ (C) 成分の合計量の40重量%未満では、低電流を流した際にある程度の充放電容量 (例えば、正極合材当たり200mAh/g以上) を確保することができるものの、高電流を流した際の充放電容量が不十分となる。

上記 (B) 硫黄及び / 又はその放電生成物の含有量は、(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の合計量の50重量%以上であることが好ましい。

20

【0029】

また、上記 (B) 成分の含有量は、上述した (A) ~ (C) 成分の合計量の70重量%以下であることが好ましい。(B) 成分の含有量が (A) ~ (C) 成分の合計量の70重量%を超えると、(A) イオン伝導性物質及び (C) 導電材の含有量が小さくなり、充放電効率が低下することがある。

【0030】

< (C) 導電材 >

上記 (C) 導電材は、少なくとも、上記 (C1) 比表面積が $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、平均粒子径が $0.2 \sim 200\mu\text{m}$ である導電材を含む。

上記 (C1) 導電材の材質としては、比表面積が $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ、平均粒子径が $0.2 \sim 200\mu\text{m}$ である限り特に限定されないが、例えば、活性炭、グラフェン等が挙げられる。

30

これらの中では、充放電容量が向上するとの効果を顕著に享受することができることから、活性炭を用いることが好ましい。

【0031】

上記 (C1) 導電材は、比表面積が $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。上記比表面積が $1800\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、上記 (B) 硫黄及び / 又はその放電生成物と上記 (C) 導電材との反応点を十分に増加させることができないため、充放電容量が向上するとの効果を十分に享受することができない。

上記 (C1) 導電材の比表面積は、充放電容量が向上するとの効果を顕著に享受することができることから、 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

40

一方、上記 (C1) 導電材の比表面積の好ましい上限は、 $6000\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0032】

本発明において、比表面積とは、Brenauer - Emmet - Telle (BET) 法により求めたBET比表面積をいい、具体的には、(C1) 導電材や後述する(C2) 導電材のサンプルを液体窒素温度下において、サンプルに窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて求めた比表面積をいう。

上記BET比表面積を求めるための測定装置としては、例えば、自動比表面積 / 細孔分布測定装置 (日本ベル株式会社製、BELSORP-mini II) を用いることができ

50

る。

【0033】

上記(C1)導電材は、平均粒子径が $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

上記平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると、飛散しやすくなる等、取り扱いが難しくなり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると、正極合材中における分散性が悪くなり充放電容量が低下する場合がある。

【0034】

本明細書において、平均粒子径とは、レーザー回折法により測定された体積平均粒子径をいう。

【0035】

上記(C)成分は、上記(C1)導電材に加えて、更に、(C2)グラファイト、アセチレンブラック、ファーネスブラック(例えば、中空シェル構造を有するファーネスブラック)、カーボンナノチューブ及び炭素繊維からなる群より選択される少なくとも1つの導電材を含んでいても良い。

その理由は、(C1)導電材の導電率が低い場合に、導電率の高い(C2)導電材をさらに含むことで、正極合材内の電子伝導性が改善される結果、充放電容量をさらに向上させることができる場合があるからである。

【0036】

上記中空シェル構造を有するファーネスブラックとは、導電性ファーネスブラックの一種であり、空隙率は $60 \sim 80\%$ 程度の中空シェル状の構造を持つものをいう。ここで「中空シェル構造」とは、黒鉛結晶が薄く寄り集まって粒子形態の外殻を形成し、外殻の内側に空隙を有する構造をいう。上記中空シェル構造を有するファーネスブラックとしては、例えば、ケッチェンブラック(ライオン社製)等が挙げられる。

【0037】

上記(C)導電材が、上記(C1)導電材に加えて更に上記(C2)導電材を含有する場合、その重量基準による含有比((C1)成分:(C2)成分)は、 $9.5:0.5 \sim 5:5$ であることが好ましい。その理由は、比表面積が大きく上記(B)硫黄及び/又はその放電生成物との反応点が多く取れる上記(C1)導電材の含有比を大きくすることで、上記式(1)に示す反応をより促進できるからである。

【0038】

本発明の正極合材において、(A)イオン伝導性物質、(B)硫黄及び/又はその放電生成物、並びに、(C)導電材の各成分の重量基準による含有比((A)成分:(B)成分:(C)成分)は、 $10 \sim 50:40 \sim 70:5 \sim 25$ が好ましい。

(A)イオン伝導性物質の含有比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能なチウムイオンの量が減少し十分な充放電容量が得られないことがあり、一方、上記範囲より多いと、(C)導電材の含有量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなる可能性がある。

また、(C)導電材の含有比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能な電子の量が減少し十分な充放電容量が得られないことがあり、一方、上記範囲より多いと、(A)イオン伝導性物質の含有量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなる可能性がある。

【0039】

このように、本発明の正極合材においては、(A)特定の含有量(重量比)でリンを含有するイオン伝導性物質を用いるとともに特定量の(B)硫黄及び/又はその放電生成物を含有すること、また、(C)導電材として(C1)特定の比表面積及び平均粒子径を有する導電材を用いることが、本発明の効果を享受するうえで極めて重要である。

【0040】

本発明の正極合材は、上記(A)～(C)成分に加えて更に必要に応じて、バインダー、溶媒等の任意成分も混合して得られたものであっても良い。

【0041】

< バインダー >

上記バインダーとしては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸リチウム等が挙げられる。

これらのバインダーは、単独で使用しても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0042】

本発明の正極合材が上記バインダーを混合して得られたものである場合、その含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中0.01～10重量%であることが好ましい。

【0043】

< 溶媒 >

上記溶媒を混合して得られた正極合材では、正極合材層を作製しやすくなる。上記溶媒は、正極合材層を作製する際、乾燥により除去される。

上記溶媒としては、特に限定されないが、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル等のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。

これらの溶媒は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0044】

本発明の正極合材が上記溶媒を混合して得られたものである場合、その含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中10～99重量%であることが好ましい。

【0045】

< 正極合材の作製方法 >

本発明の正極合材は、(A)イオン伝導性物質、(B)硫黄及び/又はその放電生成物、並びに、(C1)導電材、更には、必要に応じて(C2)導電材、バインダー、溶媒等の任意成分を混合することにより得ることができる。

これらを混合する方法としては、特に限定されず従来公知の方法を用いることができるが、例えば、遊星ボールミル（フリッチュ社製）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、コスモス（川崎重工業社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ノビルタNOB（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）、シートコンポーザ（徳寿工作所社製）、ナノソニックミル（井上製作所社製）、ニーダー（井上製作所社製）、スーパーマスコロイダー（増幸産業社製）、ナノメック・リアクター（テクノアイ社製）、コーネルデスパ（浅田鉄工所社製）、プラネタリミキサ（浅田鉄工所社製）、ミラクルCKK（浅田鉄工所社製）、振動ミル（マツボー社製）等を用いて混合する方法等が挙げられる。

【0046】

上記正極合材の作製においては、各成分を混合した後、加熱処理を行ってもよい。

この理由は、正極合材が含有する(A)イオン伝導性物質、(B)硫黄及び/又はその放

10

20

30

40

50

電生成物、並びに、(C)導電材の接触界面を強固にすることができ、界面抵抗を低減することができるからである。

上記加熱処理は、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、空気等の雰囲気下、80～250、好ましくは100～200の条件で、1秒間～10時間行うことができる。

上記加熱処理は、従来公知の加熱装置を用いて行えばよく、具体的には、例えば、定温乾燥機、送風乾燥機、減圧乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて行えばよい。

【0047】

<<全固体型リチウム硫黄電池>>

次に、本発明の全固体型リチウム硫黄電池について、図面を参照しながら説明する。

本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備える。

【0048】

本明細書において、「全固体型」とは、電解質として高分子固体電解質及び/又は無機固体電解質を用いたものであり、負極、固体電解質層及び正極合材層に実質的に溶媒を含有しないものをいう。

なお、本明細書において、「実質的に溶媒を含有しない」とは、溶媒が微量に残存しても良いことを意味する。

【0049】

図1は、本発明の全固体型リチウム硫黄電池の実施形態の一例を模式的に表した断面図である。

図1に示すように、全固体型リチウム硫黄電池10は、負極2、固体電解質層3、正極合材層4が順に積層され、その両側に集電体(負極集電体1、正極集電体5)が配置された構造を備える。

以下、集電体(負極集電体、正極集電体)、負極、固体電解質層、正極合材層のそれぞれについて順に説明する。

【0050】

<集電体>

上記集電体としては、特に限定されないが、例えば、Al、Cu、Ni、ステンレス等を用いることができる。

負極集電体としては、リチウムと合金を作り難い点、及び、薄膜に加工しやすい点から、Cuを用いることが好ましい。

正極集電体としては、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlを用いることが好ましい。

【0051】

<負極>

上記負極としては、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んでいるものであれば、特に限定されるものではない。ここで、リチウムイオンを吸蔵放出する材料としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質等が挙げられる。

上記リチウム合金としては、例えば、アルミニウム、シリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム等とリチウムとの合金等が挙げられる。

上記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等が挙げられる。

上記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物やチタン硫化物等が挙げられる。

上記リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質としては、例えば、黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素等が挙げられる。

【0052】

上記負極を得る方法としては、特に限定されないが、上記リチウムイオンを吸蔵放出する材料をプレスする方法、上記リチウムイオンを吸蔵放出する材料と溶媒とを含む負極前駆

10

20

30

40

50

体分散液を負極集電体に塗布、乾燥後プレスする方法等が挙げられる。

上記負極前駆体分散液に含まれる溶媒としては、上述の正極合材に用いられるものと同様のものをを用いることができる。

なお、溶媒は負極前駆体分散液の塗布を助けるために使用され、塗布後は乾燥により除去される。

【0053】

<固体電解質層>

固体電解質層としては、高分子固体電解質及び／又は無機固体電解質からなるものが挙げられる。

上記無機固体電解質としては、例えば、導電率が 0.1 mS/cm 以上である固体電解質を用いてもよい。上記固体電解質の具体例としては、導電率が 0.1 mS/cm 以上であるものであれば特に限定されないが、リチウム塩、リチウム硫化物、リチウム酸化物、リチウム窒化物等が挙げられる。

【0054】

上記固体電解質は、リチウム塩、リチウム硫化物又はこれらの組合せであることが好ましい。その理由は、導電率が高く、粒界抵抗が小さいためである。

【0055】

上記リチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、 LiBH_4 、 LiI 等が挙げられる。

上記リチウム硫化物としては、特に限定されないが、例えば、上記 P_xS_y と複合化されたもの、具体的には、上記 Li_2S と P_xS_y との複合物等が挙げられ、また、 Li_2S 及び P_xS_y とともに、さらに GeS_2 、 SiS_2 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 等を複合化したものであっても良い。

上記リチウム酸化物としては、特に限定されないが、例えば、 Li_2O 、 Li_2O_2 等が挙げられる。

上記リチウム窒化物としては、特に限定されないが、例えば、 Li_3N 等が挙げられる。これらの固体電解質は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0056】

上記無機固体電解質からなる固体電解質層は、例えば、上記固体電解質を加圧成形する方法、上記固体電解質を溶媒に分散させた後塗布・乾燥させる方法等により得ることができる。

上記固体電解質を加圧成形する方法としては、特に限定されないが、例えば、負極集電体と正極集電体とで固体電解質を挟み込んでプレスする方法、加圧成形機の治具でプレスする方法等が挙げられる。

上記固体電解質を溶媒に分散させた後塗布・乾燥させる方法により固体電解質層を得る場合には、乾燥後の固体電解質層を上記と同様の方法でプレスしてもよい。

上記固体電解質を分散させる溶媒としては、上述の正極合材に用いられるものと同様のものをを用いることができる。

これらの方法により固体電解質層を得る際、固体電解質層の界面抵抗の低減、及び、緻密性の向上を目的に、任意のタイミングで加熱処理を行っても良い。

また、上記高分子固体電解質からなる固体電解質層としては、例えば、過塩素酸リチウムやリチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド等のリチウム塩を含むポリエチレンオキシド系ポリマー等が挙げられる。

【0057】

<正極合材層>

上記正極合材層は、例えば、正極集電体に上記正極合材を担持させる方法、上記正極合材を加圧成形する方法等により得ることができる。

正極集電体に上記正極合材を担持させる方法としては、特に限定されないが、例えば、正極合材を加圧成形する方法、有機溶媒等を用いてペースト化した正極合材を正極集電体に塗布、乾燥後プレスするなどして固着する方法等が挙げられる。

正極合材を加圧成形する方法としては、特に限定されないが、例えば、固体電解質層と正極集電体との間に正極合材を挟み込んでプレスする方法、加圧成形機の治具でプレスする方法等が挙げられる。

正極合材を正極集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等が挙げられる。

これらの方法により正極合材層を得る際、正極合材層の界面抵抗の低減、及び、緻密性の向上を目的に、任意のタイミングで加熱処理を行っても良い。

【0058】

上記全固体型リチウム硫黄電池は、上述の負極集電体、負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体のほか、セパレータ等を有していても良い。

上記全固体型リチウム硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等が挙げられる。

【0059】

<全固体型リチウム硫黄電池の作製方法>

上記全固体型リチウム硫黄電池の作製方法は、特に限定されないが、例えば、以下の方法等が挙げられる。

まず、負極集電体と正極集電体とで固体電解質を挟み込んでプレスし、固体電解質層を作製する。次に、固体電解質層の片側に正極合材を堆積し、その両端を集電体（固体電解質層側に負極集電体、正極合材側に正極集電体）で挟み込んでプレスし、固体電解質層の一方の面に正極合材層と正極集電体とを積層し、固体電解質層のもう一方の面に負極集電体を積層する。最後に、一旦、負極集電体を取り除き、固体電解質層の正極合材層側と反対側に負極を入れ、さらに、負極側に負極集電体を入れてプレスし、固体電解質層の他方の面に負極と負極集電体とを積層する。また、上記のように一層ずつプレスしても良いし、二層以上を堆積させて、複数層をまとめてプレスして積層させても良い。このような方法により、全固体型リチウム硫黄電池を作製することができる。

【0060】

<全固体型リチウム硫黄電池の用途>

上記全固体型リチウム硫黄電池の用途としては、特に限定されないが、例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車等、高いエネルギー密度が要求される電気製品に好適に用いることができる。

【実施例】

【0061】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0062】

1. (A) イオン伝導性物質の調製

(比較合成例1)

Li_2S (フルウチ化学株式会社製) と P_2S_5 (アルドリッチ社製) を 80 : 20 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.153 のイオン伝導性物質を得た。

【0063】

(合成例1)

Li_2S と P_2S_5 を 65 : 35 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.201 の (A) イオン伝導性物質を得た。

【0064】

(合成例2)

Li_2S と P_2S_5 を 60 : 40 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊

星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.213 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0065】

（合成例 3）

Li_2S と P_2S_5 を 49 : 51 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.232 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0066】

（合成例 4）

Li_2S と P_2S_5 を 40 : 60 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.245 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0067】

（合成例 5）

P_2S_5 を乳鉢で混合することで、リン重量比が 0.279 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0068】

（合成例 6）

Li_2S と赤リンと硫黄を 1.9 : 2 : 2.5 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.270 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0069】

（合成例 7）

Li_2S と赤リンと硫黄を 1.8 : 2 : 2.2 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.288 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0070】

（合成例 8）

Li_2S と赤リンと硫黄を 1.2 : 2 : 1.4 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.382 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0071】

（合成例 9）

Li_2S と赤リンと硫黄を 0.8 : 2 : 1.4 のモル比となるように秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミルにて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm（自転と逆回転）で 10 時間処理することで、リン重量比が 0.431 の（A）イオン伝導性物質を得た。

【0072】

2. 使用原料

以下の実施例及び比較例においては、以下の材料を使用した。

2-1.（B）硫黄及び／又はその放電生成物

硫黄（アルドリッチ社製）

2-2.（C）導電材

活性炭 A（関西熱化学社製、比表面積 $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $12 \mu\text{m}$ ）

活性炭 B（関西熱化学社製、比表面積 $2500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ ）

活性炭 C（株式会社クラレ製、YP80F、比表面積 $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、平均粒子径 $6 \mu\text{m}$ ）

10

20

30

40

50

ファースブラック（ライオン株式会社製、ケッチェンブラック E C 6 0 0 J D、比表面積 $1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

アセチレンブラック（アルドリッチ社製、比表面積 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

グラファイト（和光純薬工業社製、比表面積 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

炭素繊維（昭和電工株式会社製、V G C F - X、比表面積 $120 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

【0073】

3．正極合材の作製

（比較例1）

（A）イオン伝導性物質として比較合成例1で得たイオン伝導性物質を、（B）硫黄及び／又はその放電生成物として硫黄を、（C）導電材として（C1）導電材である活性炭Aを用い、その含有比（重量比）が40：50：10となるように（A）イオン伝導性物質80mg、（B）硫黄及び／又はその放電生成物100mg、（C）導電材20mgを秤量し、遊星ボールミル（F r i l s c h社製p r e m i u m l i n e P - 7、公転半径0.07m、自転半径0.0235m、自転と公転の比=-2）にて5mmのジルコニアボール約40gとともに45mlのポットにて公転速度370rpmで4時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

10

【0074】

（比較例2）

（C1）導電材である活性炭Aに代えて、ファースブラックを用いた以外は比較例1と同様にして、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

20

【0075】

（比較例3）

（C1）導電材である活性炭Aに代えて、アセチレンブラックを用いた以外は比較例1と同様にして、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

【0076】

（比較例4）

（A）イオン伝導性物質、（B）硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、（C）導電材の含有比（重量比）が30：60：10となるように（A）成分60mg、（B）成分120mg、（C）成分20mgを秤量した以外は比較例2と同様の操作により正極合材を得た。

30

【0077】

（比較例5）

（A）イオン伝導性物質、（B）硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、（C）導電材の含有比（重量比）が25：65：10となるように（A）成分50mg、（B）成分130mg、（C）成分20mgを秤量した以外は比較例2と同様の操作により正極合材を得た。

【0078】

（比較例6）

（A）イオン伝導性物質、（B）硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、（C）導電材の含有比（重量比）が20：70：10となるように（A）成分40mg、（B）成分140mg、（C）成分20mgを秤量した以外は比較例2と同様の操作により正極合材を得た。

40

【0079】

（比較例7）

（A）イオン伝導性物質として、比較合成例1で得たイオン伝導性物質に代えて、合成例1で得た（A）イオン伝導性物質を用いたこと以外は比較例2と同様の操作により正極合材を得た。

【0080】

（比較例8）

（A）イオン伝導性物質として、比較合成例1で得たイオン伝導性物質に代えて、合成例

50

1 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は比較例 4 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 8 1 】

(実施例 1)

(A) イオン伝導性物質として合成例 1 で得た (A) イオン伝導性物質を、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物として硫黄を、(C) 導電材として (C 1) 導電材である活性炭 A を用い、その含有比 (重量比) が 5 0 : 4 0 : 1 0 となるように (A) イオン伝導性物質 1 0 0 m g 、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物 8 0 m g 、(C) 導電材 2 0 m g を秤量し、遊星ボールミル (F r i l s c h 社製 p r e m i u m l i n e P - 7 、公転半径 0 . 0 7 m 、自転半径 0 . 0 2 3 5 m 、自転と公転の比 = - 2) にて 5 m m のジルコニアボール約 4 0 g とともに 4 5 m l のポットにて公転速度 3 7 0 r p m で 4 時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

10

【 0 0 8 2 】

(実施例 2)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 4 0 : 5 0 : 1 0 となるように (A) 成分 8 0 m g 、(B) 成分 1 0 0 m g 、(C) 成分 2 0 m g を秤量した以外は実施例 1 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 8 3 】

(実施例 3)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 3 0 : 6 0 : 1 0 となるように (A) 成分 6 0 m g 、(B) 成分 1 2 0 m g 、(C) 成分 2 0 m g を秤量した以外は実施例 1 と同様の操作により正極合材を得た。

20

【 0 0 8 4 】

(実施例 4)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 1 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成例 3 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 8 5 】

(実施例 5)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 1 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

30

【 0 0 8 6 】

(実施例 6)

(C 1) 導電材である活性炭 A に代えて、(C 1) 導電材である活性炭 B を用いた以外は実施例 5 と同様にして、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

【 0 0 8 7 】

(実施例 7)

(C 1) 導電材である活性炭 A に代えて、(C 1) 導電材である活性炭 C を用いた以外は実施例 5 と同様にして、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

40

【 0 0 8 8 】

(実施例 8 ~ 1 5)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 1 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成例 2 ~ 9 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 3 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 8 9 】

(実施例 1 6)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成

50

例 8 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 7 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 0 】

(実施例 1 7)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 2 5 : 6 5 : 1 0 となるように (A) 成分 5 0 m g 、(B) 成分 1 3 0 m g 、(C) 成分 2 0 m g を秤量した以外は実施例 1 1 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 1 】

(実施例 1 8)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 2 5 : 6 5 : 1 0 となるように (A) 成分 5 0 m g 、(B) 成分 1 3 0 m g 、(C) 成分 2 0 m g を秤量した以外は実施例 1 4 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 2 】

(実施例 1 9)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 2 0 : 7 0 : 1 0 となるように (A) 成分 4 0 m g 、(B) 成分 1 4 0 m g 、(C) 成分 2 0 m g を秤量した以外は実施例 1 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 3 】

(実施例 2 0)

(A) イオン伝導性物質として合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質を、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物として硫黄を、(C) 導電材として (C 1) 導電材である活性炭 A と (C 2) 導電材である炭素繊維とを 9 : 1 の重量比で用い、(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 3 0 : 6 0 : 1 0 となるように (A) イオン伝導性物質 6 0 m g 、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物 1 2 0 m g 、(C 1) 導電材 1 8 m g 、(C 2) 導電材 2 m g を秤量し、遊星ボールミル (F r i l s c h 社製 p r e m i u m l i n e P - 7 、公転半径 0 . 0 7 m 、自転半径 0 . 0 2 3 5 m 、自転と公転の比 = - 2) にて 5 m m のジルコニアボール約 4 0 g とともに 4 5 m l のポットにて公転速度 3 7 0 r p m で 4 時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

【 0 0 9 4 】

(実施例 2 1)

(C 2) 導電材として、炭素繊維に代えて、ファーネスブラックを用いたこと以外は実施例 2 0 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 5 】

(実施例 2 2)

(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び / 又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比 (重量比) が 2 5 : 6 5 : 1 0 となるように (A) 成分 5 0 m g 、(B) 成分 1 3 0 m g 、(C 1) 成分 1 8 m g 、(C 2) 成分 2 m g を秤量した以外は実施例 2 1 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 6 】

(実施例 2 3)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成例 6 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 2 0 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 9 7 】

(実施例 2 4 、 2 5)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成

10

20

30

40

50

例 6、7 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 2 1 と同様の操作により正極合材を得た。

【0098】

(実施例 2 6、2 7)

(A) イオン伝導性物質として、合成例 2 で得た (A) イオン伝導性物質に代えて、合成例 6、7 で得た (A) イオン伝導性物質を用いたこと以外は実施例 2 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【0099】

(実施例 2 8)

(A) イオン伝導性物質として合成例 5 で得た (A) イオン伝導性物質を、(B) 硫黄及び/又はその放電生成物として硫黄を、(C) 導電材として (C 1) 導電材である活性炭 A と (C 2) 導電材であるグラファイトとを 9 : 1 の重量比で用い、(A) イオン伝導性物質、(B) 硫黄及び/又はその放電生成物、並びに、(C) 導電材の含有比(重量比)が 30 : 60 : 10 となるように (A) イオン伝導性物質 60 mg、(B) 硫黄及び/又はその放電生成物 120 mg、(C 1) 導電材 18 mg、(C 2) 導電材 2 mg を秤量し、遊星ボールミル (F r i l s c h 社製 p r e m i u m l i n e P - 7、公転半径 0 . 07 m、自転半径 0 . 0235 m、自転と公転の比 = - 2) にて 5 mm のジルコニアボール約 40 g とともに 45 ml のポットにて公転速度 370 rpm で 4 時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

【0100】

4 . 全固体型リチウム硫黄電池の作製

ポリカーボネート製の円筒管治具 (内径 10 mm、外径 23 mm、高さ 20 mm) の下側から負極集電体として SUS 304 製の円筒治具 (10 mm、高さ 10 mm) を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質 ($5 \text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$) を 510 で 8 時間焼成した複合化物) 70 mg を入れて、さらに正極集電体として SUS 304 製の円筒治具 (10 mm、高さ 15 mm) をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで固体電解質 (D) を挟み込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることにより直径 10 mm、厚さ約 0 . 6 mm の固体電解質層を形成した。

次に、上側から差し込んだ SUS 304 製の円筒治具 (正極集電体) を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に実施例 1 ~ 2 8 及び比較例 1 ~ 8 で作製した正極合材を硫黄重量として 3 . 75 mg となるように入れ、再び上側から SUS 304 製の円筒治具 (正極集電体) を差し込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることで、直径 10 mm、厚さ約 0 . 1 mm の正極合材層を形成した。

次に、下側から差し込んだ SUS 304 製の円筒治具 (負極集電体) を抜き取り、負極として厚さ 0 . 25 mm のリチウムシート (フルウチ化学社製) を穴あけポンチで直径 8 mm に打ち抜いたものと厚さ 0 . 3 mm のインジウムシート (フルウチ化学社製) を穴あけポンチで直径 9 mm に打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側から SUS 304 製の円筒治具 (負極集電体) を差し込み、80 MPa の圧力で 3 分間プレスすることでリチウム - インジウム合金負極を形成した。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、リチウム - インジウム合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池を作製した。

【0101】

5 . 評価方法

(充放電試験)

作製した全固体型リチウム硫黄電池を用い、充放電装置 (ACD - M01A、アスカ電子株式会社製) にて 0 . 64 mA / cm² の電流密度で満充電状態にした後、6 . 4 mA / cm² の電流密度で 0 . 8 V まで放電した際の正極合材あたりの容量を測定した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0102】

【表 1】

(A)イオン伝導性物質			(C)導電材	(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合比(重量比)					
				(A):(B):(C)= 50:40:10	(A):(B):(C)= 40:50:10	(A):(B):(C)= 30:60:10	(A):(B):(C)= 25:65:10	(A):(B):(C)= 20:70:10	
リン重量比	導電率 (mS/cm)			6.4mA/cm ² 放電時の正極合材当たりの容量 (mAh/g)					
				比較例1	167				
比較合成例1	0.153	0.4825	活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
合成例1	0.201	0.0584	アセチレンブラック	比較例2	133	比較例4	56	比較例5	28
				比較例3	0				
			活性炭A	378	実施例2	361	実施例3	234	
			活性炭B						
合成例2	0.213	0.0209	活性炭C						
			ファーネスブラック		比較例7	222	比較例8	200	
			アセチレンブラック						
			活性炭A		実施例5	371	実施例8	312	
合成例3	0.232	0.0028	活性炭B		実施例6	259			
			活性炭C		実施例7	269			
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
合成例4	0.245	0.0003	活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
合成例5	0.279	<0.0001	アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
合成例6	0.270	0.0832	ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
合成例7	0.288	0.0761	活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
合成例8	0.382	0.0333	活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
合成例9	0.431	0.0086	活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						
			活性炭A						
			活性炭B						
			活性炭C						
			ファーネスブラック						
			アセチレンブラック						

【表 2】

(A)イオン伝導性物質			(C)導電材	(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合比(重量比)			
				(A):(B):(C)= 30:60:10		(A):(B):(C)= 25:65:10	
				6.4mA/cm ² 放電時の正極合材当たりの容量 (mAh/g)			
リン重量比	導電率 (mS/cm)						
合成例2	0.213	0.0209	活性炭A+ グラファイト				
			活性炭A+ 炭素繊維	実施例20	267		
			活性炭A+ フェーンブラック	実施例21	289	実施例22	253
合成例5	0.279	<0.0001	活性炭A+ グラファイト	実施例28	345		
			活性炭A+ 炭素繊維				
			活性炭A+ フェーンブラック				
合成例6	0.270	0.0832	活性炭A+ グラファイト				
			活性炭A+ 炭素繊維	実施例23	311		
			活性炭A+ フェーンブラック	実施例24	289	実施例26	241
合成例7	0.288	0.0761	活性炭A+ グラファイト				
			活性炭A+ 炭素繊維				
			活性炭A+ フェーンブラック	実施例25	300	実施例27	241

10

【0104】

表1及び表2には、各合成例及び比較合成例で使用したイオン伝導性物質の導電率(mS/cm)を併記した。

なお、イオン伝導性物質の導電率は、ポリカーボネート製の円筒管治具(内径10mm、外径23mm、高さ20mm)の下側からSUS304製の円筒治具(10mm、高さ10mm)を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側からイオン伝導性物質70mgを入れて、さらにSUS304製の円筒治具(10mm、高さ15mm)をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んでイオン伝導性物質を挟み込み、200MPaの圧力で3分間プレスすることにより直径10mm、厚さ約0.5mmのイオン伝導性物質層を形成することで導電率測定用の試料を作製した。

20

この試料をソーラトロン社製、セルテストシステム1400にて交流インピーダンス測定により抵抗値を測定し、イオン伝導性物質層の厚みと直径から導電率を算出した(印加電圧50mV、測定周波数1~1,000,000Hz)。

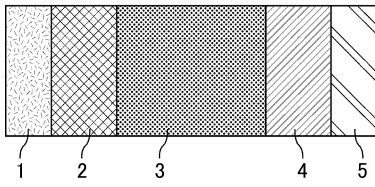
【符号の説明】

【0105】

30

- 1 負極集電体
- 2 負極
- 3 固体電解質層
- 4 正極合材層
- 5 正極集電体
- 10 全固体型リチウム硫黄電池

【 図 1 】

10
↓

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/076955(WO, A1)

特開2013-069415(JP, A)

特開2011-181260(JP, A)

特開2014-029777(JP, A)

特開2013-258080(JP, A)

特開2013-258079(JP, A)

米国特許出願公開第2014/0011069(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62、10/05 - 10/0587