

(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2022-133785
(P2022-133785A)

(43)公開日 令和4年9月14日(2022.9.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)	
<i>H O 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 B	13/00	Z	5 H O 2 9
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0562</i>	<i>(2010. 01)</i>	H O 1 M	10/0562		5 H O 5 0
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010. 01)</i>	H O 1 M	10/052		
<i>H O 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 M	4/62	Z	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 M	4/38	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く						

(21)出願番号	特願2021-32670(P2021-32670)	(71)出願人	301021533
(22)出願日	令和3年3月2日(2021.3.2)		国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
		(71)出願人	000214272
			長瀬産業株式会社 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
		(71)出願人	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
			弁理士法人W i s e P l u s
		(72)発明者	永田 裕
			茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】硫化物固体電解質の製造方法

(57)【要約】

【課題】リン含有率の高い硫化物固体電解質の製造方法の生産性を向上する。

【解決手段】有機溶媒存在下で、 Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電解質を得る工程(1)、および得られた硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する工程(2)を含む、硫化物固体電解質の製造方法であって、固液分離して得られた硫化物固体電解質は、ラマン分光において、 390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をA、 380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をB、 400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をC、 415 cm^{-1} 以上 425 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をDとしたときに、 $A/(A+B+C+D) \times 100 \geq 50$ (%)の関係を満たす、硫化物固体電解質の製造方法。

【選択図】なし

10

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒存在下で、 Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電解質を得る工程（1）、および

得られた硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する工程（2）

を含む、硫化物固体電解質の製造方法であって、

固液分離して得られた硫化物固体電解質は、ラマン分光において、

390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をA、

380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をB、

400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をC、

415 cm^{-1} 以上 425 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をDとしたときに、

$A / (A + B + C + D) \times 100 \geq 50$ （%）

の関係を満たす、硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項2】

前記有機溶媒がエーテルである、請求項1に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項3】

前記エーテルが芳香族エーテルまたは分岐アルキルエーテルである、請求項2に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項4】

工程（2）において硫黄物固体電解質が遠心分離またはフィルター濾過により取り出される、請求項1～3のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法で得られた硫化物固体電解質（a）、硫黄および／またはその放電生成物（b）、ならびに比表面積 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料（c）を、

（a）：（b）：（c）＝20～70：20～70：5～20の重量比で含む、全固体型リチウム硫黄電池用正極合材。

【請求項6】

請求項5に記載の正極合材を含む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】

本発明は、硫化物固体電解質の製造方法、およびその製造方法で得られた硫化物固体電解質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高いことから、通信機器をはじめとする多くの携帯機器や電気自動車などに使用されている。近年、さらにエネルギー密度の向上が図れる、リチウム硫黄電池が注目されている。リチウム硫黄電池は電解質として有機電解液を用いる液系リチウム硫黄電池と、固体電解質を用いる全固体型リチウム硫黄電池の2種類に大別される。

【0003】

液系リチウム硫黄電池では充放電反応過程で生じる多硫化リチウムが電解質溶液中に溶け出し、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。一方、全固体型リチウム硫黄電池では多硫化リチウムが電解質溶液に溶け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。

【0004】

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しないため固体－固体接触となり、さらに正極活物質として正極合材層

10

20

30

40

50

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。特に、正極合材中に硫黄を高い比率で充填した場合は、充放電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存在した。

【0005】

特許文献1では、全固体型リチウム硫黄電池の正極として正極活物質である硫黄及びその放電生成物、導電性カーボン、並びに、リン含有量の高いリチウム原子、リン原子及び硫黄原子を含む硫化物固体電解質を含む電極材料が提案されており、全固体型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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開第2015-072781号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1ではリン含有率の高い硫化物固体電解質を、遊星ボールミルなどのメカニカルミリングにより合成しており、量産性に乏しいという問題があった。

【0008】

本発明は、リン含有率の高い硫化物固体電解質の製造方法の生産性を向上することを目的とする。また、上記硫化物固体電解質を用いた正極合材及びそれ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。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、正極合材の製造方法について種々検討したところ、有機溶媒存在下で Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電解質を得た後、その硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する方法により、リン含有率の高い硫化物固体電解質の量産性を向上できることを見出し本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、有機溶媒存在下で、 Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電解質を得る工程(1)、および

得られた硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する工程(2)

を含む、硫化物固体電解質の製造方法であって、

固液分離して得られた硫化物固体電解質は、ラマン分光において、

390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をA、

380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をB、

400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をC、

415 cm^{-1} 以上 425 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積をDとしたと

きに、

$A / (A + B + C + D) \times 100 \geq 50 (\%)$

の関係を満たす、硫化物固体電解質の製造方法に関する。

【0011】

前記有機溶媒がエーテルであることが好ましい。

【0012】

前記エーテルが芳香族エーテルまたは分岐アルキルエーテルであることが好ましい。

【0013】

工程(2)において硫黄物固体電解質が遠心分離またはフィルター濾過により取り出されることが好ましい。

【0014】

また、本発明は、前記製造方法で得られた硫化物固体電解質(a)、硫黄および／または

10

20

30

40

50

その放電生成物 (b)、ならびに比表面積 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料 (c) を、
(a) : (b) : (c) = 20 ~ 70 : 20 ~ 70 : 5 ~ 20 の重量比で含む、全固体型
リチウム硫黄電池用正極合材に関する。

【0015】

また、本発明は、前記正極合材を含む全固体型リチウム硫黄電池に関する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の製造方法は、リン含有率の高い硫化物固体電解質を高い量産性で製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<<硫化物固体電解質の製造方法>>

本発明の硫化物固体電解質の製造方法は、

有機溶媒存在下で、 Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電解質を得る工程 (1)、および

得られた硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する工程 (2)

を含む、硫化物固体電解質の製造方法であって、

固液分離して得られた硫化物固体電解質は、ラマン分光において、

390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積を A、

380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積を B、

400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積を C、

415 cm^{-1} 以上 425 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積を D としたと
きに、

$A / (A + B + C + D) \times 100 \geq 50 \text{ (\%)}$

の関係を満たすことを特徴とする。

【0018】

工程 (1) では、有機溶媒存在下で、 Li_2S および P_2S_5 を反応させて硫化物固体電
解質を得る。得られる硫化物固体電解質は、工程 (2) において固液分離できればその状
態は特に限定されず、分散していてもよく、沈殿していてもよい。また、一部が有機溶媒
に溶解していてもよい。

【0019】

工程 (1) で使用する Li_2S と P_2S_5 のモル比は 1 : 10 ~ 5 : 1 が好ましく、1 :
2 ~ 3 : 1 がより好ましい。また、工程 (1) で得られる硫化物固体電解質中の、リンの
含有量は 0.20 ~ 0.55 重量% であることが好ましく、0.21 ~ 0.40 重量% で
あることがより好ましい。リンの含有量が 0.20 重量% 未満の場合、または 0.55 重
量% 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十分な充放電容量を確
保することができないことがある。

【0020】

有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、エステル系溶媒、アルデヒド系
溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、炭素原子とヘテロ原子を含む溶媒
等の炭素原子を含む溶媒等が挙げられる。

【0021】

炭化水素系溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、
ウンデカン、ドデカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン
、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、トリフルオロメ
チルベンゼン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。
アルコール系溶媒としては、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。エ
ステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。アルデヒド系溶媒とし
ては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、ア
セトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、アニソール、4
-メチルアニソール、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、

10

20

30

40

50

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル等が挙げられる。アミド系溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。炭素原子とヘテロ原子を含む溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0022】

これらの有機溶媒の中でも、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒が好ましく、アニソール、4-メチルアニソール、ジイソプロピルエーテル、ヘプタン、シクロヘキサンがより好ましい。これらの溶媒は単独で、又は複数種を組み合わせ用いてもよい。複数種を組み合わせる場合には、例えばエーテル系溶媒と炭化水素系溶媒の組み合わせが挙げられ、4-メチルアニソールとヘプタンの組み合わせが好ましい。エーテル系溶媒と炭化水素系溶媒を組み合わせる場合には、エーテル系溶媒100重量部に対し炭化水素系溶媒を50～150重量部使用することが好ましく、80～120重量部使用することがより好ましい。

10

【0023】

工程(1)において有機溶媒に対する Li_2S と P_2S_5 の合計量は特に限定されないが、5～50(w/v)%が好ましく、5～20(w/v)%がより好ましい。

【0024】

工程(1)の反応温度は特に限定されないが、0～150℃が好ましく、25～120℃がより好ましい。0℃未満では反応が遅くなる傾向があり、150℃を超えると副反応が起こる場合がある。反応時間は1～100時間が好ましく、5～80時間がより好ましい。

20

【0025】

工程(1)では、 Li_2S および P_2S_5 を攪拌しながら反応させてもよい。攪拌条件としては、例えば100～1000rpmが挙げられる。

【0026】

工程(2)では、工程(1)で得られた硫化物固体電解質を有機溶媒から固液分離する。固液分離の手段は、硫化物固体電解質を有機溶媒から分離できれば特に限定されず、フィルター濾過、遠心分離が挙げられる。これらの中でも、量産性の観点から、フィルター濾過、遠心分離が好ましい。

【0027】

工程(2)で固液分離して得られた硫化物固体電解質は、必要に応じて炭化水素溶媒や環状または分岐エーテル溶媒等の洗浄剤で洗浄してもよい。また、有機溶媒や洗浄剤を除去するために真空乾燥を行ってもよい。

30

【0028】

従来の方法で Li 、 S 、および P が複合化された硫化物固体電解質は、 P_2S_7 成分や P_4S_{10} 成分の比率が高い。これに対し、本発明の製造方法で得られる硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 成分、および LiPS_3 成分が多く、リン比率が高いため、硫黄の反応性を向上させることができる。硫化物固体電解質に含まれる Li 、 S 、および P の比は、ラマン分光により測定できる。

【0029】

本発明の製造方法で得られる硫化物固体電解質は、ラマン分光において、
 390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピーク($\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 成分、および LiPS_3 成分を表す)の面積をA、
 380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピーク($\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 成分を表す)の面積をB、
 400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピーク($\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 成分を表す)の面積をC、
 415 cm^{-1} 以上 425 cm^{-1} 未満にピークトップを持つピーク(Li_3PS_4 を表す)の面積をDとしたときに、

40

$A / (A + B + C + D) \times 100 \geq 50 (\%)$

の関係を満たす。 $A / (A + B + C + D) \times 100$ で求められる値(%)は、60%以上

50

であることが好ましく、65%以上であることがより好ましい。70%以上であることがさらに好ましい。ラマン分光は、実施例に記載の方法により測定できる。

【0030】

本発明の製造方法で得られる硫化物固体電解質は、Li、S、およびPの複合物を含み、正極合材においてイオン伝導性物質として機能する。なお、本発明において、「複合化」は、単に所定の成分の混合はなく、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。

【0031】

＜＜全固体リチウム硫黄電池用正極合材＞＞

全固体リチウム硫黄電池用正極合材は、前記製造方法で得られた硫化物固体電解質(a)、硫黄および／またはその放電生成物(b)、ならびに比表面積 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料(c)を、(a):(b):(c)=20~70:20~70:5~20の重量比で含むことを特徴とする。

【0032】

＜硫黄および／またはその放電生成物(b)＞

硫黄および／またはその放電生成物(b)は、正極合材において正極活物質として機能する。硫黄としては、単体の硫黄等を用いることができる。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、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、更には単体の硫黄と併用してもよい。

【0033】

前記硫黄および／またはその放電生成物(b)は、硫黄および硫化リチウムを、硫黄:硫化リチウム=100~70:0~30の重量比で含む混合物であることが好ましく、前記重量比は100~80:0~20がより好ましい。硫黄の重量比が硫黄:硫化リチウム=70:30を下回ると、容量が低下する傾向がある。

【0034】

＜炭素材料(c)＞

炭素材料(c)は、正極合材において電子のネットワークを構築し、硫黄および／またはその放電生成物(b)の電気伝導性の低さを補う。炭素材料(c)の具体例としては、カーボンナノチューブ、活性炭、グラフェン等が挙げられる。これらの中では、充放電容量の向上効果を顕著に享受できることから、活性炭が好ましい。

【0035】

炭素材料(c)としては、電子のネットワークを構築して充放電容量を向上させるために、比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを使用する。比表面積は $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、硫黄および／またはその放電生成物(b)と炭素材料(c)との反応点を十分に増加させることができないため、充放電容量を向上させる効果を十分に享受することができない傾向がある。比表面積の上限は特に限定されないが、通常 $6000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0036】

なお、本発明において、比表面積とは、Brenauer-Emmett-Teller (BET)法により求めたBET比表面積をいい、具体的には、炭素材料(c)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る。

【0037】

＜配合比＞

硫化物固体電解質(a)、硫黄および／またはその放電生成物(b)、比表面積 1000

10

20

30

40

50

m²/g以上の炭素材料(c)の量比は、(a):(b):(c)=20~70:20~70:5~20の重量比である。

【0038】

硫化物固体電解質(a)の配合比が上記範囲より小さいと、活物質量が低下し、容量が低下する傾向があり、上記範囲より大きいと、抵抗が増加し、電池特性が低下する傾向がある。硫化物固体電解質(a)の配合量は、(a)、(b)、および(c)成分の合計量のうち20~70重量%が好ましく、30~60重量%がより好ましい。

【0039】

硫黄および/またはその放電生成物(b)の配合比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能なリ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、上記範囲より大きいと、硫化物固体電解質(a)、炭素材料(c)の配合量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることがある。硫黄および/またはその放電生成物(b)の配合量は、(a)、(b)、および(c)成分の合計量のうち20~70重量%が好ましく、30~60重量%がより好ましい。

【0040】

炭素材料(c)の配合比が上記範囲より小さいと、電子伝導不足となり充放電反応が進行しなくなる傾向があり、上記範囲より多いと、リチウムイオンの伝導を阻害し、充放電反応が進行しなくなる傾向がある。炭素材料(c)の配合量は、(a)、(b)、および(c)成分の合計量のうち5~20重量%が好ましく、8~15重量%がより好ましい。

【0041】

<任意成分>

本発明の正極合材は、上記(a)~(c)成分に加えて、ハロゲン化リチウム、五硫化二リン、バインダー、溶媒、導電材等の任意成分が複合化されたものであってもよい。

【0042】

<ハロゲン化リチウム>

ハロゲン化リチウムを配合すると、正極合材において硫黄および/またはその放電生成物(b)の電気伝導性の低さを補うことができる。固体のハロゲン化リチウムは、固体の硫黄および/またはその放電生成物(b)と均一に混合して固溶体を形成し、ハロゲン化物イオンが固体の硫黄および/またはその放電生成物(b)中の硫化物イオンと一部置換して、固体の硫黄および/またはその放電生成物(b)のイオン電導率を向上する。ハロゲン化リチウムとしては、ヨウ化リチウム、塩化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウムが挙げられる。これらの中でも、導電率の観点で、ヨウ化リチウムが好ましい。

【0043】

ハロゲン化リチウムを配合する場合、その配合量は、正極合材中10~30重量%が好ましく、20~25重量%がより好ましい。ハロゲン化リチウムの配合量が上記範囲より小さいと、リチウムイオン伝導性が低下する傾向があり、一方、上記範囲より大きいと、硫黄および/またはその放電生成物(b)の相対量が低減するため、正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。

【0044】

<五硫化二リン>

五硫化二リンは、正極合材に配合すると固体電解質として機能する。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。

【0045】

五硫化二リンの配合比が上記範囲より小さいと、充放電反応が十分に進行せず、充放電容量が低下する傾向があり、上記範囲より多いと、硫黄またはその放電生成物の量が低下するため、正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。五硫化二リンを配合する場合、その配合量は、正極合材中15~30重量%が好ましい。

【0046】

＜バインダー＞

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ー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ー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ーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンー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）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンー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。

10

【0047】

本発明の正極合材がバインダーを含む場合、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。

20

【0048】

＜溶媒＞

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。溶媒は、正極合材層を作製する際、乾燥により除去される。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。

30

【0049】

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、正極合材の固形分100重量部に対し10～10000重量部が好ましい。

【0050】

＜導電材＞

炭素材料（c）に加えて、導電材として、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つを含んでもよい。その理由は、炭素材料（c）の導電率が低い場合に、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。

40

【0051】

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60～80%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。

【0052】

上記導電材を含む場合、炭素材料（c）との重量比は、炭素材料（c）：導電材＝9.5：0.5～5：5であることが好ましい。その理由は、比表面積が大きく、硫黄またはそ

50

の放電生成物（b）との反応点が多く取れるように、炭素材料（c）の配合量を大きくすることで、充放電反応を促進できるからである。

【0053】

＜正極合材の作製方法＞

正極合材は、前述した（a）～（c）成分に、必要に応じて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SPA（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KCK（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。

10

【0054】

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）～（c）成分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。

20

【0055】

＜＜全固体型リチウム硫黄電池＞＞

全固体型リチウム硫黄電池は、上記正極合材を含む。

【0056】

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。

30

【0057】

全固体型リチウム硫黄電池は、負極、固体電解質層、正極合材層が順に積層され、その両側に集電体（負極集電体、正極集電体）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。

【0058】

＜集電体＞

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、ステンレス等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。

40

【0059】

＜負極＞

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

50

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。

【0060】

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。

10

【0061】

<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。

【0062】

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。

20

【0063】

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 との複合化物等が挙げられ、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。

30

【0064】

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ン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。

40

【0065】

<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

50

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。

【0066】

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、扁平型、角型等が挙げられる。

10

【0067】

上記全固体型リチウム硫黄電池は、例えば、以下の方法により製造できる。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、一旦、集電体を取り除き、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。

20

【0068】

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】

【0069】

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。

【0070】

（使用原料）

30

実施例及び比較例においては、以下の材料を使用した。

1. 硫黄またはその放電生成物

硫黄（富士フイルム和光純薬社製）

硫化リチウム（三津和化学社製）

2. 五硫化ニリン

五硫化ニリン（シグマアルドリッチ社製）

3. 導電性カーボン

活性炭（関西熱化学社製、比表面積 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）

【0071】

（実施例1）

40

グローブボックス内で硫化リチウムと五硫化ニリンをモル比1：1となるように秤量し、アニソール中で 50°C で40時間攪拌し、得られた沈殿をろ取し、 140°C で14時間真空乾燥することで硫化物固体電解質を得た。

【0072】

（実施例2）

溶媒を4-メチルアニソールとしたこと以外、実施例1と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0073】

（実施例3）

溶媒をジイソプロピルエーテルとしたこと以外、実施例1と同様に硫化物固体電解質を得

50

た。

【0074】

(実施例4)

溶媒を4-メチルアニソール：ヘプタンを重量比1：1の混合溶媒としたこと以外、実施例1と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0075】

(実施例5)

硫化リチウムと五硫化二リンをモル比2：1としたこと以外、実施例2と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0076】

(実施例6)

硫化リチウムと五硫化二リンをモル比2：1としたこと以外、実施例3と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0077】

(比較例1)

溶媒をアセトニトリルとし、50℃で40時間攪拌した後、溶媒留去し、得られた乾固物を140℃で14時間真空乾燥し、粉碎することで硫化物固体電解質を得た。

【0078】

(比較例2)

溶媒をジベンチルエーテルとしたこと以外、比較例1と同様に硫化物固体電解質を得た。 20

【0079】

(比較例3)

溶媒を酢酸エチルとしたこと以外、比較例1と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0080】

(比較例4)

溶媒をN,Nジメチルアセトアミドとしたこと以外、比較例1と同様に硫化物固体電解質を得た。

【0081】

(比較例5)

硫化リチウムと五硫化二リンをモル比3：1としたこと以外、比較例1と同様に硫化物固体電解質を得た。 30

【0082】

(固体電解質のラマン分光測定)

日本分光株式会社製NRS-7100にて各実施例及び比較例の固体電解質のラマン分光を測定した。得られたスペクトルの、Li-P-S化合物由来の 425 cm^{-1} 以上 415 cm^{-1} 未満(PS_4)、 400 cm^{-1} 以上 410 cm^{-1} 未満(P_2S_7)、 390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満(P_2S_6 または PS_3)、及び 380 cm^{-1} 以上 390 cm^{-1} 未満(P_2S_6)にピークトップを持つピークの面積から、 390 cm^{-1} 以上 400 cm^{-1} 未満のピーク面積比を算出した。

【0083】

(正極合材の作製)

硫黄100mg、各実施例及び比較例の硫化物固体電解質80mg、活性炭20mgを秤量し、遊星ボールミル(Frillsch社製Premium Line P-7、公転半径0.07m、自転半径0.0235m、自転と公転の比=-2)に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2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。

【0084】

(電池の作製)

ポリカーボネート製の円筒管治具(内径10mmΦ、外径23mmΦ、高さ20mm)の下側から負極集電体としてSUS304製の円筒治具(10mmΦ、高さ10mm)を差 50

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°C で8時間焼成した複合化物1と、 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ をボールミルにて 500rpm 、10時間処理した複合化物2を、重量比90:10で混合した複合化物） 80mg を入れて、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具（ $10\text{mm}\Phi$ 、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固体電解質を挟み込み、 200MPa の圧力で3分間プレスすることにより直径 $10\text{mm}\Phi$ 、厚さ約 0.6mm の固体電解質層を形成した。

【0085】

次に、上側から差し込んだSUS304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上述した方法で作製した正極合材を 7.5mg となるようにそれぞれ入れ、再び上側からSUS304製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、 200MPa の圧力で3分間プレスすることで、直径 $10\text{mm}\Phi$ 、厚さ約 0.1mm の正極合材層を形成した。

【0086】

次に、下側から差し込んだSUS304製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として厚さ 0.25mm 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 $8\text{mm}\Phi$ に打ち抜いたものと厚さ 0.3mm 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 $9\text{mm}\Phi$ 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SUS304製の円筒治具（負極集電体）を差し込み、 80MPa 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。

【0087】

（電池の充放電特性評価）

上述した方法で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 $0.64\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で定電流充放電し、 1.0V まで放電した際の正極合材 1g あたりの容量を測定した。結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	固体電解質のラマン分光において、 390cm^{-1} 以上 400cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積比(%)	電池の容量(mAh/g)
実施例1	63	910
実施例2	82	1310
実施例3	64	1180
実施例4	84	1280
実施例5	68	1040
実施例6	71	970
比較例1	71	1150
比較例2	<10 (ピークなし)	<100
比較例3	<10 (ピークなし)	390
比較例4	<10 (ピークなし)	<100
比較例5	<10 (ピークなし)	380

【0089】

比較例1～5の固体電解質はオイル状の乾固物として得られ、固液分離できず溶媒留去が必要であった。また、比較例2～5のラマン分光における 390cm^{-1} 以上 400cm^{-1} 未満にピークトップを持つピークの面積比は10%未満であった。実施例1～6の固

体電解質は固液分離により得ることができ、この固体電解質から製造された電池は大容量を有していた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>H O 1 M 4/136 (2010.01)</i>	H O 1 M 4/136	
<i>C O 1 B 25/14 (2006.01)</i>	C O 1 B 25/14	

(72)発明者 秋本 順二
茨城県つくば市東 1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

(72)発明者 矢部 忠之
東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内

(72)発明者 柴田 賢朗
東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内

(72)発明者 星 丈彦
東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内

(72)発明者 松島 央樹
東京都中央区日本橋小舟町 5-1 長瀬産業株式会社内

(72)発明者 千種 康男
兵庫県たつの市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社内

(72)発明者 大槻 哲也
兵庫県たつの市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ14 AK05 AL02 AL03 AL04 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
AM12 CJ12 HJ01 HJ07 HJ13
5H050 AA19 CA11 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12
DA10 EA08