

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6531886号
(P6531886)

(45) 発行日 令和1年6月19日(2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日(2019.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/136

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 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-19068 (P2014-19068)
 (22) 出願日 平成26年2月4日(2014.2.4)
 (65) 公開番号 特開2015-146281 (P2015-146281A)
 (43) 公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)
 審査請求日 平成28年12月26日(2016.12.26)

前置審査

(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 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
 (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

審査官 青木 千歌子

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(P)、硫黄(S)、リチウム(Li)及びヨウ素(I)を含み、Pの重量比が0.16~0.40、かつ、Iの重量比が0.03~0.30である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〕比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である導電材を含み、

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%以上である、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】

前記イオン伝導性物質〔A〕、前記硫黄及び/又はその放電生成物〔B〕、並びに、前記導電材〔C〕の各成分の重量基準による含有割合(〔A〕成分：〔B〕成分：〔C〕成分)は、20~55：40~70：5~20である、請求項1に記載の正極合材。

【請求項3】

Li_2S 、S、P及びLiI；S、P及びLiI； Li_2S 、 P_xS_y 及びLiI；並びに、 P_xS_y 及びLiIからなる群より選択される少なくとも1つの組合せ(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)をメカニカルミリング処理することにより前記イオン伝導性物質〔A〕を得る工程を含む、請求項1又は2に記載の正極合材の製造方法。

10

20

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 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】

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。

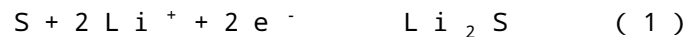
リチウム硫黄電池は、電解質として液体電解質を用いた液体型リチウム硫黄電池と、固体電解質を用いた全固体型リチウム硫黄電池とに大別される。

【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。

【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。



【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。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。

【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った。

10

20

30

40

50

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、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いきたく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、優れた正極合材当たりの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。

【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含む正極合材において、イオン伝導性物質として、リン(P)、硫黄(S)、リチウム(Li)及びヨウ素(I)を含み、Pの重量比が0.14～0.40、かつ、Iの重量比が0.03～0.30である複合化物を用い、導電材として比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いるとともに、硫黄及び／又はその放電生成物の配合量を特定量とすることにより、電気絶縁体の正極活物質を正極合材中に高い比率で充填した状態においても、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)を低く保ちつつも、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)を低減することができるため、上記式(1)で示す反応の反応性が向上する結果、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材当たりの充放電容量、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。

【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イオン抵抗を低減させているが、充放電特性に優れた全固体型リチウム硫黄電池とする上では、イオン抵抗だけでなく、反応抵抗も併せて低くする必要があり、正極合材にて、[A]特定のイオン伝導性物質を用い、特定量の[B]硫黄及び／又はその放電生成物を用い、さらに[C]特定の比表面積を有する導電材を用いることにより、充放電特性に優れた全固体型リチウム硫黄電池を得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。

【0012】

即ち、本発明の正極合材は、

[A]リン(P)、硫黄(S)、リチウム(Li)及びヨウ素(I)を含み、Pの重量比が0.14～0.4、かつ、Iの重量比が0.03～0.30である複合化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]比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である導電材を含み、

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、

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。

【0013】

本発明の正極合材において、前記イオン伝導性物質[A]、前記硫黄及び／又はその放電生成物[B]、並びに、前記導電材[C]の各成分の重量基準による含有割合([A]成分:[B]成分:[C]成分)は、20～55:40～70:5～20であることが好ましい。

【0014】

本発明の正極合材において、上記イオン伝導性物質[A]は、 Li_2S 、S、P及びLiI; S、P及びLiI; Li_2S 、 P_xS_y 及びLiI; 並びに、 P_xS_y 及びLiIからなる群より選択される少なくとも1つの組合せをメカニカルミリング処理することによ

10

20

30

40

50

り得られる複合化物（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）であることが好ましい。

【0015】

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】

【0016】

本発明の正極合材には、 $[A]$ P 、 S 、 Li 及び I を含み、 P 及び I が特定の重量比である複合化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、 $[C]$ 比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電材を含み、かつ、 $[B]$ 成分の含有量が、 $[A] \sim [C]$ 成分の合計量の40重量%以上であるため、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、正極合材中に正極活物質である $[B]$ 硫黄及び/又はその放電生成物含有率が高い状態において、イオン抵抗を低く保ちつつ反応抵抗を低減させることができ、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、 $0.1 \sim 0.5\text{ mA/cm}^2$ 程度）で使用した場合は勿論のこと、高電流（例えば、 1 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。

そして、このような正極合材及びこの正極合材を用いた全固体型リチウム硫黄電池は、例えば、電気自動車やハイブリッド自動車に使用することができるため、本発明によれば CO_2 削減に貢献することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

<<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、 $[A]$ P 、 S 、 Li 及び I を含み、 P の重量比が $0.14 \sim 0.40$ 、かつ、 I の重量比が $0.03 \sim 0.30$ である複合化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、 $[C]$ 比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である導電材を含み、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。

【0018】

<イオン伝導性物質 $[A]$ >

上記イオン伝導性物質 $[A]$ は、本発明の正極合材に固体電解質として含まれるものであり、 P 、 S 、 Li 及び I を含み、 P の重量比が $0.14 \sim 0.40$ 、かつ、 I の重量比が $0.03 \sim 0.30$ である複合化物である。

本発明の正極合材では、イオン伝導性物質 $[A]$ として、 P 、 S 、 Li 及び I を含み、 P の重量比が $0.14 \sim 0.40$ 、かつ、 I の重量比が $0.03 \sim 0.30$ である複合化物を用いることが極めて重要であり、このような複合化物を用いることにより、上述した通り、正極合材層中で、イオン抵抗を低く保ちつつ反応抵抗を低減することができるため、全固体型リチウム硫黄電池とした際に正極合材当たりの充放電容量を向上させることができる。

P の重量比は、好ましくは $0.16 \sim 0.30$ であり、より好ましくは $0.17 \sim 0.26$ である。

I の重量比は、好ましくは $0.06 \sim 0.27$ であり、より好ましくは $0.12 \sim 0.25$ である。

一方、上記イオン伝導性物質 $[A]$ において、 P の重量比が $0.14 \sim 0.40$ の範囲外の場合や、 I の重量比が $0.03 \sim 0.30$ の範囲外の場合には、全固体型リチウム硫黄電池に用いた場合に十分な正極合材当たりの充放電容量を確保することができないことが

ある。

【0019】

本発明において、「複合化物」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。

【0020】

上記複合化物は、P、S、Li及びIを含み、Pの重量比が0.14～0.40、かつ、Iの重量比が0.03～0.30である複合化物であれば特に限定されず、その具体例としては、 Li_2S 、S、P及びLiI；S、P及びLiI； Li_2S 、 P_xS_y 及びLiI；並びに、 P_xS_y 及びLiIからなる群より選択される少なくとも1つの組合せをメカニカルミリング処理することにより得られる複合化物（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）等が挙げられる。

これらの複合化物は、特定の1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0021】

上記複合化物において、PとSとLiとIとの合計量を1とした場合の各成分の含有量は、Pの重量比が0.14～0.40、かつ、Iの重量比が0.03～0.30となる限り特に限定されない。

【0022】

また、上記複合化物は、リチウム塩やリチウム窒化物を更に用いて得られたものでも良い。

上記リチウム塩としては特に限定されないが、例えば、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_2O 、 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_3N 等が挙げられる。

【0023】

上記複合化物を得る方法としては、各成分の結合を簡便に再配列することができ、また、アモルファス状のイオン伝導性物質が得られることから、メカニカルミリング処理が好ましい。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0.5～10時間処理する方法等が挙げられる。

なお、複合化物が得られたどうかは、ラマン分光法により確認することができる。例えば、 Li_2S 、 P_2S_5 及びLiIを用いて複合化物を得る場合、複合化に使用した原料である P_2S_5 由来の 300cm^{-1} のピークが消失するか、又は、 400cm^{-1} 付近の主ピークに対して相対的に小さくなることから、 Li_2S と P_2S_5 とLiIとが複合化したことを確認することができる。

【0024】

<硫黄及び/又はその放電生成物[B]>

本発明の正極合材は、上記硫黄及び/又はその放電生成物[B]を正極活物質として含有する。

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。

【0025】

<導電材[C]>

本発明の正極合材は、上記導電材[C]を電子伝導体として含有する。

上記導電材〔C〕としては特に限定されないが、例えば、活性炭、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等が挙げられる。

これらの中では、導電性に優れ、かつ、BET比表面積が大きいことから、活性炭、グラフェンおよびファーネスブラックが好ましく、活性炭および中空シェル構造を有するファーネスブラックがより好ましい。

【0026】

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。

10

【0027】

本発明に用いる上記導電材〔C〕のBET比表面積は $1100\text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

上記BET比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、硫黄及び／又はその放電生成物との反応界面の面積が小さくなり、反応抵抗が増大し、充放電容量が小さくなることがある。

【0028】

本明細書において、BET比表面積とは、Brenauer - Emmet - Telle (BET) 法により求めた比表面積をいい、具体的には、導電性カーボン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。

20

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。

【0029】

上記導電材〔C〕の比表面積は、充放電容量が向上する効果を顕著に享受することができることから $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

30

一方、上記〔C〕導電材の比表面積の好ましい上限は、 $4000\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0030】

本発明の正極合材において、上記硫黄及び／又はその放電生成物〔B〕（〔B〕成分）の含有量は、イオン伝導性物質〔A〕（〔A〕成分）、硫黄及びその放電生成物〔B〕（〔B〕成分）、並びに、導電材〔C〕（〔C〕成分）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、硫黄当たりの充放電容量は大きくなるものの、正極合材当たりの充放電容量には限界があり、電池とした際に十分な性能に達しない可能性がある。

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、イオン伝導性物質〔A〕及び導電材〔C〕の正極合材に占める割合が小さくなり、充放電効率が低下することがある。

40

【0031】

本発明の正極合材において、イオン伝導性物質〔A〕、硫黄及び／又はその放電生成物〔B〕、並びに、導電材〔C〕の各成分の重量基準による含有割合（〔A〕成分：〔B〕成分：〔C〕成分）は、20～55：40～70：5～20が好ましい。

イオン伝導性物質〔A〕の含有割合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、上記範囲より多いと、導電材〔C〕の正極合材に占める割合が小さくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることがある。

50

また、導電材〔C〕の含有割合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、イオン伝導性物質〔A〕の正極合材に占める割合が小さくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることもある。

【0032】

このように、本発明の正極合材においては、イオン伝導性物質〔A〕として、P、S、Li及びIを含み、Pの重量比が0.14～0.40、かつ、Iの重量比が0.03～0.30である複化合物を使用するとともに、上記正極合材中に、上述した特定量の硫黄及び／又はその放電生成物〔B〕を含有すること、さらに、比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である導電材を含有することが、本発明の効果を享受するうえで極めて重要である。

10

【0033】

本発明の正極合材は、必要に応じて、バインダー、溶媒等の任意成分を含んでいても良い。

【0034】

<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。

20

30

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。

【0035】

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。

【0036】

<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。

40

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。

【0037】

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。

【0038】

<正極合材の作製方法>

本発明の正極合材は、上記イオン伝導性物質〔A〕、上記硫黄及び／又はその放電生成物

50

[B]、並びに、上記導電材 [C]、更には、必要に応じてバインダー、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）、ニードラー（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

【 0 0 3 9 】

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イオン伝導性物質 [A]、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B]、並びに、導電材 [C] 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

【 0 0 4 0 】

< < 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。

【 0 0 4 1 】

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。

30

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。

【 0 0 4 2 】

本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、例えば、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）が配置された構造とすることが出来る。

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。

【 0 0 4 3 】

< 集電体 >

40

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。

【 0 0 4 4 】

< 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

50

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。

【0045】

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。

【0046】

< 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。

【0047】

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。

【0048】

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。

【0049】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0050】

<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。

【0051】

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。

【0052】

<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。

【0053】

<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】

【0054】

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。

【0055】

1. イオン伝導性物質 [A] の調製

(合成例 1)

Li_2S (フルウチ化学株式会社製) 99 mg と P_2S_5 (アルドリッチ社製) 720 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) にて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理し、さらに LiI (アルドリッチ社製) を 181 mg 加えて 10 時間処理して、リン重量比が 0.20、ヨウ素重量比が 0.17 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

【0056】

(比較合成例 1)

1000 mg の P_2S_5 を遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) 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 0.28、ヨウ素重量比が 0.00 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

10

【0057】

(合成例 2)

P_2S_5 937 mg と LiI 63 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) 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 0.26、ヨウ素重量比が 0.06 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

【0058】

(合成例 3)

P_2S_5 869 mg と LiI 131 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) 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 0.24、ヨウ素重量比が 0.12 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

20

【0059】

(合成例 4)

P_2S_5 795 mg と LiI 205 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) 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 0.22、ヨウ素重量比が 0.19 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

【0060】

(比較合成例 2)

P_2S_5 624 mg と LiI 376 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) 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 0.17、ヨウ素重量比が 0.36 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

30

【0061】

(合成例 5)

Li_2S 184 mg と P_2S_5 593 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) にて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理し、さらに LiI 223 mg を加えて 10 時間処理して、リン重量比が 0.17、ヨウ素重量比が 0.21 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

40

【0062】

(比較合成例 3)

Li_2S 321 mg と P_2S_5 388 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm ジルコニアボール 90 g) にて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理し、さらに LiI 292 mg を加えて 10 時間処理して、リン重量比が 0.11、ヨウ素重量比が 0.28 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

【0063】

(合成例 6)

Li_2S 44 mg と P_2S_5 819 mg とを遊星ボールミル (45 ml 容器、4 mm

50

ジルコニアボール 90 g) にて、自転速度 250 rpm、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理し、さらに LiI 137 mg を加えて 10 時間処理して、リン重量比が 0.23、ヨウ素重量比が 0.13 のイオン伝導性物質 [A] を得た。

【0064】

2. 正極合材の作製

(比較例 1)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 1 で得たイオン伝導性物質、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] としての硫黄 (アルドリッチ社製)、及び、導電材 [C] として活性炭 (比表面積 3000 m² / g、関西熱化学社製) を用い、その組成比 (重量比) が 60 : 30 : 10 となるようにイオン伝導性物質 [A] 120 mg、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] 60 mg、導電材 [C] 20 mg を秤量し、遊星ボールミル (Frisch社製 premium line 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。

10

【0065】

(実施例 1)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 1 で得たイオン伝導性物質、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] としての硫黄 (アルドリッチ社製)、及び、導電材 [C] としてのケッチェンブラック (比表面積 1200 m² / g、ライオン社製 EC-600JD) を用い、イオン伝導性物質 [A]、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B]、並びに、導電材 [C] の組成比 (重量比) が 50 : 40 : 10 となるように [A] 成分 100 mg、[B] 成分 80 mg、[C] 成分 20 mg を秤量し、比較例 1 と同様の混合処理条件により正極合材を得た。

20

【0066】

(比較例 2)

イオン伝導性物質 [A] として比較合成例 1 で得たイオン伝導性物質、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] としての硫黄 (アルドリッチ社製)、及び、導電材 [C] として活性炭 (比表面積 3000 m² / g、関西熱化学社製) を用い、イオン伝導性物質 [A]、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B]、並びに、導電材 [C] の組成比 (重量比) が 40 : 50 : 10 となるように [A] 成分 80 mg、[B] 成分 100 mg、[C] 成分 20 mg を秤量し、比較例 1 と同様の混合処理条件により正極合材を得た。

30

【0067】

(実施例 2)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 2 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【0068】

(実施例 3)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 3 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

40

【0069】

(実施例 4)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 4 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【0070】

(比較例 3)

イオン伝導性物質 [A] として比較合成例 2 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【0071】

(実施例 5)

50

イオン伝導性物質 [A] として合成例 1 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 7 2 】

(実施例 6)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 5 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 7 3 】

(比較例 4)

イオン伝導性物質 [A] として比較合成例 3 で得たイオン伝導性物質を用いた以外は比較例 2 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 7 4 】

(実施例 7)

イオン伝導性物質 [A] として合成例 6 で得たイオン伝導性物質、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] としての硫黄 (アルドリッチ社製) 、及び、導電材 [C] として活性炭 (比表面積 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 、関西熱化学社製) を用い、イオン伝導性物質 [A] 、硫黄及び / 又はその放電生成物 [B] 、並びに、導電材 [C] の組成比 (重量比) が $30:60:10$ となるように [A] 成分 60 mg 、 [B] 成分 120 mg 、 [C] 成分 20 mg を秤量し、比較例 1 と同様の混合処理条件により正極合材を得た。

【 0 0 7 5 】

(実施例 8)

導電材 [C] として活性炭 (比表面積 $1900\text{ m}^2/\text{g}$ 、クラレケミカル社製 Y P - 80 F) 用いた以外は実施例 7 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 7 6 】

(比較例 5)

導電材 [C] としてアセチレンブラック (比表面積 $850\text{ m}^2/\text{g}$ 、電気化学工業社製 O S A B) 用いた以外は実施例 7 と同様の操作により正極合材を得た。

【 0 0 7 7 】

3 . 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 S U S 3 0 4 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 (D) ($5\text{ Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ を 510°C で 8 時間焼成した複化合物) 70 mg を入れて、さらに正極集電体として S U S 3 0 4 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 S U S 3 0 4 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 ~ 8 及び比較例 1 ~ 5 で作製した正極合材を硫黄重量として 3.75 mg となるようにそれぞれ入れ、再び上側から S U S 3 0 4 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 S U S 3 0 4 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 S U S 3 0 4 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。

【 0 0 7 8 】

4．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、カットオフ電圧をそれぞれ0.5V（放電）、2.5V（充電）とし、1.6mA/cm²（0.2Cレート）の電流密度で充放電を10サイクル繰り返し、10サイクル目の活物質重量当たり及び正極合材重量当たりの放電容量を測定し、表1に示す。

なお、表1には特に示していないが、10サイクル目の正極合材重量当たりの充電容量は、10サイクル目の正極合材重量当たりの放電容量とほぼ同じであった。

また、表1において、硫黄当たりの放電容量が、理論容量である1672mAh/gを超えるものがいくつか存在するが、これは正極合材中のイオン伝導性物質の一部も活物質として働いているためと考えられる。

さらに、表1において、[A]、[B]及び[C]はそれぞれイオン伝導性物質[A]、硫黄及び/又はその放電生成物[B]及び導電材[C]を意味し、さらに、SEはイオン伝導性物質を意味する。

【0079】

【表1】

実施例/比較例	[A]含有率 (wt%)	[B]含有率 (wt%)	[C]含有率 (wt%)	[A]合成分	[C]比表面積 (m ² /g)	P/SE比 (wt/wt)	1/SE比 (wt/wt)	硫黄当たりの放電容量 mAh/g	正極合材当たりの放電容量 mAh/g
比較例1	60	30	10	合成分1	3,000	0.20	0.17	1,850	555
実施例1	50	40	10	合成分1	1,200	0.20	0.17	1,750	700
比較例2	40	50	10	比較合成分1	3,000	0.28	0.06	1,290	645
実施例2	40	50	10	合成分2	3,000	0.26	0.06	1,400	700
実施例3	40	50	10	合成分3	3,000	0.24	0.12	1,415	708
実施例4	40	50	10	合成分4	3,000	0.22	0.19	1,489	745
比較例3	40	50	10	比較合成分2	3,000	0.17	0.36	1,270	635
実施例5	40	50	10	合成分1	3,000	0.20	0.17	1,473	737
実施例6	40	50	10	合成分5	3,000	0.17	0.21	1,500	750
比較例4	40	50	10	比較合成分3	3,000	0.11	0.28	1,154	577
実施例7	30	60	10	合成分6	3,000	0.23	0.13	1,345	807
実施例8	30	60	10	合成分6	1,900	0.23	0.13	1,244	746
比較例5	30	60	10	合成分6	850	0.23	0.13	0	0

【0080】

5．結果と考察

実施例及び比較例で作製した正極合材の評価結果より、イオン伝導性物質、硫黄及び/又はその放電生成物、並びに、導電材を含む正極合材において、イオン伝導性物質として、

リン、硫黄、リチウム、及びヨウ素を含有し、リン重量比が $0.14 \sim 0.40$ 、かつ、ヨウ素の重量比が $0.03 \sim 0.30$ の範囲のイオン伝導性物質〔A〕と、比表面積が $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である導電材〔C〕を用い、硫黄及び／又はその放電生成物〔B〕の含有量を、イオン伝導性物質〔A〕、硫黄及び／又はその放電生成物〔B〕、並びに、導電材〔C〕の合計量の 40 重量％以上とした正極合材を使用し、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いることにより、実用的な高電流を流した際の正極合材当たりの充放電容量に優れた全固体型リチウム硫黄電池を得ることができることが明らかとなった。

なお、本発明では、正極合材当たりの充放電容量が $670 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上であれば良好な正極合材であると考えている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0565 (2010.01) H 0 1 M 10/0565

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 1 1 0 3 3 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 1 7 2 4 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 4 3 3 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5