

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6380883号  
(P6380883)

(45) 発行日 平成30年8月29日 (2018. 8. 29)

(24) 登録日 平成30年8月10日 (2018. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/136 (2010. 01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

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

H O 1 M 4/62

Z

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

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

A

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-215657 (P2013-215657)  
 (22) 出願日 平成25年10月16日 (2013. 10. 16)  
 (65) 公開番号 特開2015-79622 (P2015-79622A)  
 (43) 公開日 平成27年4月23日 (2015. 4. 23)  
 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 光本 美奈子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極合材及びその製造方法、並びに、全固体型リチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 (A) ~ (D) 成分：

(A) 硫黄及び / 又はその放電生成物、

(B) 単体リン及び / 又は  $P_x S_y$  (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す)、(C)  $Li$  と  $S$  と  $P$  とを含む複合化物であるイオン伝導性物質、並びに、

(D) 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であって、

前記 (B) 成分の含有量は、前記 (A) 成分の含有量の 1 ~ 35 重量%であり、

前記 (A) 成分及び前記 (B) 成分の含有量の合計は、正極合材全体の 40 重量%以上であり、

全固体型リチウム硫黄電池を  $0.64 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で満充電状態にした後、 $6.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で放電した際の正極合材当たりの容量が  $200 \text{ mAh} / \text{g}$  以上である正極合材。

【請求項2】

前記 (C) 成分は、 $P$  の重量比が  $0.15 \sim 0.55$  である、請求項1に記載の正極合材。

【請求項3】

前記(D)成分は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する炭素材料からなる導電成分(D1)を含む、請求項1または2に記載の正極合材。

【請求項4】

前記(D)成分は、更に、グラファイト、アセチレンブラック、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つの導電成分(D2)を含む、請求項3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。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項に記載の正極合材の製造方法であって、少なくとも下記工程(1)及び(2)を行うことを特徴とする正極合材の製造方法。

工程(1)：前記(A)成分及び前記(B)成分を混合する工程。

工程(2)：前記工程(1)で得た混合物に、前記(C)成分及び前記(D)成分を、同時に又は別々に混合する工程。

【請求項7】

少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ とSとPとを、又は、少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_x\text{S}_y$ (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して前記LiとSとPとを含む複合化物を得る工程を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の正極合材の製造方法。

【請求項8】

更に $\text{M}_z\text{S}$ (ここで、Mは、Si、Ge、B又はAlを、Zは、化学量論比を与える整数をそれぞれ表わす)、酸化リン、酸化リチウム及びヨウ化リチウムからなる群より選択される少なくとも1つを、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、S及びP、又は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_x\text{S}_y$ とともにメカニカルミリング処理する、請求項7に記載の正極合材の製造方法。

【請求項9】

請求項7または8に記載の正極合材の製造方法であって、少なくとも下記工程(1)及び(2)を行うことを特徴とする正極合材の製造方法。

工程(1)：前記(A)成分及び前記(B)成分を混合する工程。

工程(2)：前記工程(1)で得た混合物に、前記(C)成分及び前記(D)成分を、同時に又は別々に混合する工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極合材及びその製造方法、並びに、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 $1672\text{ mAh/g}$ 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。

10

20

30

40

50

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。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。

10

【0006】

特許文献1には、全固体リチウム二次電池用正極として、硫黄と、100nm以下の平均粒子径の炭素材料と、 $Li_2S - P_xS_y$  (x及びyは、化学量論比を与える整数である)で表される電解質を含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付することで得られた複合体の成形体からなる全固体リチウム二次電池用正極が記載されている。この文献では、上述した成形体からなる全固体リチウム二次電池用正極は、高い充放電容量を有し、かつ、高電流密度でも充放電可能であるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

20

【特許文献1】特開2011-181260号公報

【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二次電池用正極では、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ることがあった。例えば、特許文献1の実施例に記載されたような、硫黄と、導電材と $80Li_2S - 20P_2S_5$ とを原料とする正極を全固体型リチウム硫黄電池の正極に用いた場合、大きな電流を流した際の充放電容量が不十分になることがあった。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いけないとの課題があった。

30

【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。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

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、正極活物質として、硫黄及び/又はその放電生成物とともに単体リンやリンの硫化物を用いることにより、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ことを見出し、本発明を完成した。

【0011】

本発明の正極合材は、

下記(A)～(D)成分：

(A) 硫黄及び/又はその放電生成物、

(B) 単体リン及び/又は $P_xS_y$  (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)、

50

(C) イオン伝導性物質、並びに、  
(D) 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。

【0012】

本発明の正極合材において、上記(C)成分は、LiとSとPとを含む複合化物であることが好ましく、Pの重量比が0.15～0.55であることも好ましい。

また、上記LiとSとPとを含む複合化物は、少なくとも $Li_2S$ とSとPとを、又は、少なくとも $Li_2S$ と $P_xS_y$ （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たものであることがより好ましい。

10

【0013】

本発明の正極合材は、上記(A)成分と上記(B)成分とが先に混合され、得られた混合物と上記(C)成分及び上記(D)成分とが混合されてなるもの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(B)成分の含有量は、上記(A)成分の含有量の1～35重量%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(D)成分は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する炭素材料からなる導電成分(D1)を含むことが好ましく、更には、グラファイト、アセチレンブラック、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つの導電成分(D2)を含んでも良い。

20

【0016】

本発明の正極合材において、上記(A)成分及び上記(B)成分の含有量の合計は、正極合材全体の40重量%以上であることが好ましい。

【0017】

上記LiとSとPとを含む複合化物は、更には、 $M_zS$ （ここで、Mは、Si、Ge、B又はAlを、Zは、化学量論比を与える整数をそれぞれ表わす）、酸化リン、酸化リチウム及びヨウ化リチウムからなる群より選択される少なくとも1つを、 $Li_2S$ 、S及びP、又は、 $Li_2S$ 及び $P_xS_y$ とともにメカニカルミリング処理することにより得られたものであっても良い。

30

【0018】

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。

【0019】

本発明の正極合材の製造方法は、本発明の正極合材の製造方法であって、少なくとも下記工程(1)及び(2)を行うことを特徴とする。

工程(1)：上記(A)成分及び上記(B)成分を混合する工程。

工程(2)：上記工程(1)で得た混合物に、上記(C)成分及び上記(D)成分を、同時に又は別々に混合する工程。

【発明の効果】

40

【0020】

本発明の正極合材は、(A)硫黄及び/又はその放電生成物、(C)イオン伝導性物質、並びに、(D)導電材とともに、(B)単体リン及び/又は $P_xS_y$ を含有しており、この(B)成分が上記(A)成分とともに正極合材において正極活物質として機能する。このとき、(B)成分中のPから(A)成分中のSへの電子供与により、上記式(1)に示した反応の反応性が向上することとなり、その結果、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が小さく、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、0.5～1.0 mA/cm<sup>2</sup>程度）で使用した場合は勿論のこと、高電流（例えば、5 mA/cm<sup>2</sup>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

50

明は優れる。

【 0 0 2 1 】

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。

また、本発明の正極合材の製造方法によれば、( A ) 成分と( B ) 成分とを先に混合した後、( C ) 成分及び( D ) 成分を混合するため、得られた正極合材では、正極活物質において( B ) 成分中の P から( A ) 成分中の S への電子供与がより確実に起こりやすくなり、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ための正極合材を製造することができる。

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<sub>2</sub>削減に貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【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】

【 0 0 2 3 】

< < 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、

下記( A ) ~ ( D ) 成分：

( A ) 硫黄及び / 又はその放電生成物、

( B ) 単体リン及び / 又は  $P_x S_y$  ( 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 )、

( C ) イオン伝導性物質、並びに、

( D ) 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。

【 0 0 2 4 】

< ( A ) 成分：硫黄及び / 又はその放電生成物 >

本発明の正極合材は、( A ) 硫黄及び / 又はその放電生成物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、 $Li_2 S_8$ 、 $Li_2 S_4$ 、 $Li_2 S_2$  等の多硫化リチウムや、硫化リチウム ( $Li_2 S$ ) 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。

【 0 0 2 5 】

< ( B ) 成分：単体リン及び / 又は  $P_x S_y$  >

本発明の正極合材は、( B ) 単体リン及び / 又は  $P_x S_y$  ( 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 ) を含有する。

ここで、 $P_x S_y$  の具体例としては、 $P_2 S_3$ 、 $P_2 S_5$ 、 $P_4 S_3$ 、 $P_4 S_7$  等が例示できる。

上記( B ) 成分は、正極合材中に 1 種類のみが含有されていても良いし、2 種以上併用されていても良い。

【 0 0 2 6 】

本発明の正極合材では、上述した( A ) 成分及び( B ) 成分を正極活物質として含有する。

上記正極合材では、このような特定の 2 種類の成分を正極活物質として含有するため、上述したように、( B ) 成分中の P から( A ) 成分中の S への電子供与により、上記式 ( 1

10

20

30

40

50

）に示した反応の反応性が向上することとなり、その結果、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が小さくなり、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のである。

【0027】

上記（B）成分の含有量は、上記（A）成分の含有量の1～35重量%であることが好ましい。

上記（A）成分に対する上記（B）成分の含有量が1重量%未満では、リンによる硫黄の反応性向上効果が不十分となり、大きな放電容量が得られないことがあり、一方、35重量%を超えると、正極合材における上記（A）成分の含有量が小さくなるため放電容量が低下することがある。

10

【0028】

<（C）成分：イオン伝導性物質>

上記（C）イオン伝導性物質は、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る。

上記（C）イオン伝導性物質としては特に限定されず、本件技術分野で使用されるイオン伝導性物質を使用することができる。

上記（C）イオン伝導性物質としてはリンを含有するものが好ましく、その具体例としては、例えば、 $Li$ と $S$ と $P$ とを含む複合化物等が挙げられる。

また、上記（C）イオン伝導性物質がリンを含有する場合、リンの重量比が0.15～0.55であることが好ましい。

20

【0029】

このような特定量のリンを含有するイオン伝導性物質を用いることにより、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を小さくすることができる、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（C）イオン伝導性物質において、リンの重量比が0.15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とがあり、これについては、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ためと推測している。

30

【0030】

上記 $Li$ と $S$ と $P$ とを含む複合化物としては、 $Li_2S$ 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化物（以下、単に $Li_2S$ と $S$ と $P$ との複合化物という）や、 $Li_2S$ と $P_xS_y$ （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化物（以下、単に $Li_2S$ と $P_xS_y$ との複合化物という）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。

【0031】

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。

40

【0032】

上記イオン伝導性物質が、上記 $Li_2S$ と $S$ と $P$ との複合化物及び上記 $Li_2S$ と $P_xS_y$ との複合化物のいずれかである場合、それぞれの複合化物において、 $Li_2S$ の占めるモル比は任意であるが、複合化物中に含まれるリンの含有量が重量比で0.15～0.5

50

5 となる量であることが好ましい。

#### 【0033】

上記メカニカルミリング処理としては、従来公知の方法を用いることができ、その具体例としては、例えば、遊星ボールミルを用いて、自転速度  $225 \sim 500 \text{ rpm}$ 、公転速度  $450 \sim 1000 \text{ rpm}$ （自転と逆回転）で  $0.5 \sim 10$  時間処理する方法等が挙げられる。

なお、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_x\text{S}_y$  とが複合化したものか、又は、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_x\text{S}_y$  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、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  との複合化物の場合、複合化に使用した原料である  $\text{P}_2\text{S}_5$  由来の  $300 \text{ cm}^{-1}$  のピークが消失するか、又は、 $400 \text{ cm}^{-1}$  付近の主ピークに対して相対的に小さくなることから、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  とが複合化したことを確認することができる。

10

#### 【0034】

上記  $\text{Li}$  と  $\text{S}$  と  $\text{P}$  とを含む複合化物は、 $\text{M}_z\text{S}$ （ここで、 $\text{M}$  は、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$  又は  $\text{Al}$  を、 $z$  は、化学量論比を与える整数をそれぞれ表わす）、酸化リン、酸化リチウム及びヨウ化リチウムからなる群より選択される少なくとも1つを、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{S}$  及び  $\text{P}$ 、又は、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_x\text{S}_y$  とともにメカニカルミリング処理することにより得られたものであっても良い。

その理由は、上記（C）成分のイオン伝導性を向上させることが出来る場合があるからである。

#### 【0035】

20

また、同様の理由で、上記  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_x\text{S}_y$  との複合化物は、リチウム塩やリチウム窒化物を更に含んでもよい。

上記リチウム塩としては特に限定されないが、例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$  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、 $\text{Li}_3\text{N}$  等が挙げられる。

#### 【0036】

<（D）成分：導電材>

上記（D）導電材は、本発明の正極合材に電子伝導体として含まれるものである。

上記（D）導電材としては特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック、活性炭、ファーンズブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素繊維等が挙げられる。

30

上記（D）成分は、導電成分として1種類のみを含んでも良いし、2種以上を含んでも良い。

#### 【0037】

上記（D）成分は、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有する炭素材料からなる導電成分（D1）を含むことが好ましい。比表面積が  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の導電成分を含むことにより、上記（A）成分と上記（D）成分との反応点が増加し、充放電容量に優れた全固体型リチウム硫黄電池を提供するのに適しているからである。

上記導電成分（D1）の比表面積は、 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$  以上がより好ましい。

上記導電成分（D1）としては、活性炭又は中空シェル構造を有するファーンズブラック（ケッチェンブラック（ライオン社製））が好ましい。

40

#### 【0038】

本発明において、比表面積とは、 $\text{Brenauer-Emmet-Teller}$ （ $\text{BET}$ ）法により求めた  $\text{BET}$  比表面積をいい、具体的には、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  $\text{BET}$  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、 $\text{BELSORP-mini II}$ ）を用いることができる。

また、上記中空シェル構造を有するファーンズブラックとは、導電性ファーンズ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

50

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。

【0039】

上記導電成分(D1)は、その形状が粒子状で、かつ、平均粒子径が $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ のものが好ましい。上記数平均粒子径が $0.2 \mu\text{m}$ 未満であると、飛散しやすくなる等、取り扱いが難しくなることがあり、一方 $200 \mu\text{m}$ 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。

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。

【0040】

上記(D)成分は、上記導電成分(D1)以外に、更に、グラファイト、アセチレンブラック、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つの導電成分(D2)を含んでも良い。

上記導電成分(D1)の導電率が低い場合に、導電率の高い上記導電成分(D2)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。

【0041】

上記(D)成分が、上記導電成分(D1)とともに上記導電成分(D2)を含む場合、両者の重量比((D1):(D2))は、 $9.5:0.5 \sim 5:5$ が好ましい。

その理由は、比表面積が大きく上記(A)成分との反応点が多く取れる上記導電成分(D1)の含有比を多くすることで、上記式(1)に示す反応をより促進できるからである。

【0042】

本発明の正極合材において、上記(A)成分及び上記(B)成分の含有量の合計(以下、(A)及び(B)成分の総含有量ともいう)は、正極合材全体の40重量%以上であることが好ましい。

上記(A)及び(B)成分の総含有量が、正極合材全体の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 $200 \text{mAh/g}$ 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ことがある。

【0043】

また、上記(A)及び(B)成分の総含有量は、正極合材全体の65重量%以下であることが好ましい。上記(A)及び(B)成分の総含有量が正極合材全体の65重量%を超えると、(C)イオン伝導性物質及び(D)導電材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。

上記(A)及び(B)成分の総含有量は正極合材全体の50~65重量%であることがより好ましい。

【0044】

本発明の正極合材において、上記(A)及び(B)成分の総含有量、上記(C)成分の含有量、並びに、上記(D)成分の含有量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:(D)成分)は、 $40 \sim 65:10 \sim 50:5 \sim 25$ が好ましい。

(C)イオン伝導性物質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、(D)導電材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可能性がある。

また、(D)導電材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、(C)イオン伝導性物質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可能性がある。

【0045】

本発明の正極合材は、上記(A)成分と上記(B)成分とが先に混合され、得られた混合

10

20

30

40

50



物と上記（Ｃ）成分及び上記（Ｄ）成分とが混合されてなるものであることが好ましい。このような正極合材であれば、上記（Ａ）成分と上記（Ｂ）成分とがより確実に互いに近い位置に存在することとなり、（Ｂ）成分中のＰから（Ａ）成分中のＳへの電子供与がより確実に生じることとなるからである。

#### 【００４６】

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。

#### 【００４７】

##### <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。

上記バインダーの含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中に、０．０１～１０重量％含有されていることが好ましい。

#### 【００４８】

##### <溶媒>

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。

上記溶媒の含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中に、１０～９９重量％含有されていることが好ましい。

上記溶媒を含有する正極合材を用いることにより、正極合材層を作製しやすくすることができる。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。

#### 【００４９】

##### <正極合材の製造方法>

本発明の正極合材は、（Ａ）硫黄及び／又はその放電生成物、（Ｂ）単体リン及び／又は $P_xS_y$ 、（Ｃ）イオン伝導性物質、並びに、（Ｄ）導電材、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。

#### 【００５０】

本発明の正極合材の製造方法としては、少なくとも下記工程（１）及び（２）を行うことを特徴とする正極合材の製造方法が好ましい。

工程（１）：上記（Ａ）成分及び上記（Ｂ）成分を混合する工程。

工程（２）：上記工程（１）で得た混合物に、上記（Ｃ）成分及び上記（Ｄ）成分を、同時に又は別々に混合する工程。

このように、正極合材において正極活物質として機能する上記（Ａ）成分及び上記（Ｂ）成分を先に混合した後、得られた混合物を他の成分と混合して正極合材を製造することに

10

20

30

40

50

より、得られた正極合材内において上記（Ａ）成分と上記（Ｂ）成分とが互いに近傍に位置することとなるため、上記（Ｂ）成分中のＰから上記（Ａ）成分中のＳへの電子供与が高確率で進行することとなり、上記電子供与により、上記式（１）に示した反応の反応性が著しく向上し、その結果、得られた正極合材を全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いた場合に、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が小さく、充放電特性に優れた全固体型リチウム硫黄電池となる。

このような工程（１）及び（２）を行うことを特徴とする正極合材の製造方法もまた本発明の１つである。

#### 【００５１】

上記工程（１）及び（２）において、各成分を混合する方法としては特に限定されず、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ＫＣＫ（浅田鉄工所社製）等を用いて混合する方法が挙げられる。混合条件としては、特に限定されるものではないが、自転速度１００～２００ｒｐｍ、公転速度２００～４００ｒｐｍ（自転と逆回転）にて０．５～１０時間といった条件が挙げられる。

#### 【００５２】

上記工程（２）において、上記（Ａ）成分及び上記（Ｂ）成分の混合物と、それ以外の成分（（Ｃ）成分、（Ｄ）成分及び他の成分）を混合する場合、その混合順序は特に限定されず、上記混合物とそれ以外の成分とを全て同時に混合しても良いし、上記混合物に、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分及び他の成分をそれぞれ任意のタイミングで別々に添加して混合してもよい。

#### 【００５３】

上記正極合材の製造方法では、上記工程（２）を行った後、加熱処理を行ってもよい。この理由は、正極合材に含まれる上記（Ａ）～（Ｄ）の各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。

#### 【００５４】

<<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。

上記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た全固体型リチウム硫黄電池である。

#### 【００５５】

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。

#### 【００５６】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0057】

##### <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。

#### 【0058】

##### <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。

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

##### <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  $0.1 \text{ mS/cm}$  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  $0.1 \text{ mS/cm}$  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。

#### 【0061】

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。

#### 【0062】

上記リチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiI}$  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  $\text{P}_x\text{S}_y$  と複合化されたもの、具体的には、上記  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_x\text{S}_y$  との複合物等が挙げられ、また、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_x\text{S}_y$  とともに、さらに  $\text{GeS}_2$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  等

10

20

30

40

50

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、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 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、 $\text{Li}_3\text{N}$ 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。

#### 【0063】

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。

#### 【0064】

##### <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。

#### 【0065】

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。

#### 【0066】

##### <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

10

20

30

40

50

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。

【0067】

<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。よって、本発明はCO<sub>2</sub>削減等に貢献することができる。

【実施例】

10

【0068】

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。

【0069】

1. 正極活物質((A)成分/(B)成分)の調製

(正極活物質P(0))

硫黄(アルドリッチ社製)を正極活物質P(0)とした。

【0070】

(正極活物質P(3))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを97:3の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度185rpm、公転速度370rpm(自転と逆回転)で4時間混合することにより、硫黄含有量の3重量%の単体リンを含有する正極活物質P(3)を得た。

20

【0071】

(正極活物質P(5))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを95:5の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度185rpm、公転速度370rpm(自転と逆回転)で4時間混合することにより、硫黄含有量の5重量%の単体リンを含有する正極活物質P(5)を得た。

【0072】

30

(正極活物質P(6))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを94:6の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度185rpm、公転速度370rpm(自転と逆回転)で4時間混合することにより、硫黄含有量の6重量%の単体リンを含有する正極活物質P(6)を得た。

【0073】

(正極活物質P(8))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを92:8の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度185rpm、公転速度370rpm(自転と逆回転)で4時間混合することにより、硫黄含有量の8重量%の単体リンを含有する正極活物質P(8)を得た。

40

【0074】

(正極活物質P(11))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを89:11の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度185rpm、公転速度370rpm(自転と逆回転)で4時間混合することにより、硫黄含有量の11重量%の単体リンを含有する正極活物質P(11)を得た。

【0075】

(正極活物質P(14))

硫黄(アルドリッチ社製)と単体リン(アルドリッチ社製)とを86:14の重量比率で

50

、遊星ボールミルにて、自転速度 1 8 5 r p m、公転速度 3 7 0 r p m（自転と逆回転）で 4 時間混合することにより、硫黄含有量の 1 4 重量 % の単体リンを含有する正極活物質 P（1 4）を得た。

【0 0 7 6】

（正極活物質 P（2 0））

硫黄（アルドリッチ社製）と単体リン（アルドリッチ社製）とを 8 0 : 2 0 の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度 1 8 5 r p m、公転速度 3 7 0 r p m（自転と逆回転）で 4 時間混合することにより、硫黄含有量の 2 0 重量 % の単体リンを含有する正極活物質 P（2 0）を得た。

【0 0 7 7】

（正極活物質 P S（5））

硫黄（アルドリッチ社製）と  $P_2 S_5$ （アルドリッチ社製）とを 9 5 : 5 の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度 1 8 5 r p m、公転速度 3 7 0 r p m（自転と逆回転）で 4 時間混合することにより、硫黄含有量の 5 重量 % の  $P_2 S_5$  を含有する正極活物質 P S（5）を得た。

【0 0 7 8】

（正極活物質 P S（1 0））

硫黄（アルドリッチ社製）と  $P_2 S_5$ （アルドリッチ社製）とを 9 0 : 1 0 の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度 1 8 5 r p m、公転速度 3 7 0 r p m（自転と逆回転）で 4 時間混合することにより、硫黄含有量の 1 0 重量 % の  $P_2 S_5$  を含有する正極活物質 P S（1 0）を得た。

【0 0 7 9】

（正極活物質 P S（2 0））

硫黄（アルドリッチ社製）と  $P_2 S_5$ （アルドリッチ社製）とを 8 0 : 2 0 の重量比率で、遊星ボールミルにて、自転速度 1 8 5 r p m、公転速度 3 7 0 r p m（自転と逆回転）で 4 時間混合することにより、硫黄含有量の 2 0 重量 % の  $P_2 S_5$  を含有する正極活物質 P S（2 0）を得た。

【0 0 8 0】

2．イオン伝導性物質（（C）成分）の調製

（イオン伝導性物質 A）

$Li_2 S$ （フルウチ化学株式会社製）と  $P_2 S_5$ （アルドリッチ社製）を 8 0 : 2 0 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 2 5 0 r p m、公転速度 5 0 0 r p m（自転と逆回転）で 1 0 時間処理することで、リン重量比が 0 . 1 5 3 のイオン伝導性物質 A を得た。得られたイオン伝導性物質 A の導電率は、0 . 4 8 2 5 m S / c m であった。

【0 0 8 1】

なお、イオン伝導性物質の導電率は以下の方法で測定した。

ポリカーボネート製の円筒管治具（内径 1 0 m m 、外径 2 3 m m 、高さ 2 0 m m）の下側から S U S 3 0 4 製の円筒治具（1 0 m m 、高さ 1 0 m m）（以下、集電体 2 ともいう）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 7 0 m g を入れて、さらに S U S 3 0 4 製の円筒治具（1 0 m m 、高さ 1 5 m m）（以下、集電体 1 ともいう）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、2 0 0 M P a の圧力で 3 分間プレスすることにより直径 1 0 m m 、厚さ約 0 . 5 m m 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。この試料をソーラートロン社製、セルテストシステム 1 4 0 0 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 5 0 m V、測定周波数 1 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 H z）。

【0 0 8 2】

（イオン伝導性物質 B）

$Li_2 S$  と  $P_2 S_5$  を 6 5 : 3 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

10

20

30

40

50

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 のイオン伝導性物質 B を得た。得られたイオン伝導性物質 B の導電率は、0.0584 mS/cm であった。

【0083】

（イオン伝導性物質 C）

$\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  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 のイオン伝導性物質 C を得た。得られたイオン伝導性物質 C の導電率は、0.0209 mS/cm であった。

【0084】

（イオン伝導性物質 D）

$\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  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 のイオン伝導性物質 D を得た。得られたイオン伝導性物質 D の導電率は、0.0003 mS/cm であった。

【0085】

（イオン伝導性物質 E）

$\text{Li}_2\text{S}$  と赤リンと硫黄を 1.8 : 2 : 3.2 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 0.250 のイオン伝導性物質 E を得た。得られたイオン伝導性物質 E の導電率は、0.1644 mS/cm であった。

【0086】

（イオン伝導性物質 F）

$\text{Li}_2\text{S}$  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 のイオン伝導性物質 F を得た。得られたイオン伝導性物質 F の導電率は、0.0761 mS/cm であった。

【0087】

（イオン伝導性物質 G）

$\text{Li}_2\text{S}$  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 のイオン伝導性物質 G を得た。得られたイオン伝導性物質 G の導電率は、0.0333 mS/cm であった。

【0088】

（イオン伝導性物質 H）

$\text{Li}_2\text{S}$  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 のイオン伝導性物質 H を得た。得られたイオン伝導性物質 H の導電率は、0.0086 mS/cm であった。

【0089】

3. 導電材（（D）成分）の準備

（導電材 A）

ファーネスブラック（ライオン株式会社製、ケッチェンブラック EC600JD、比表面積  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を導電材 A とした。

（導電材 B）

活性炭（関西熱化学社製、比表面積  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を導電材 B とした。

【0090】

（導電材 C）

活性炭（関西熱化学社製、比表面積  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）9 重量部とファーネスブラック（ライオン株式会社製、ケッチェンブラック EC600JD、比表面積  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）

10

20

30

40

50

1 重量部とを導電材 C とした。

【0091】

(導電材 D)

活性炭(関西熱化学社製、比表面積  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 9 重量部とグラファイト(和光純薬社製、比表面積  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 1 重量部とを導電材 D とした。

【0092】

4. 正極合材の作製

(実施例 1 ~ 3 及び比較例 1)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表 1 に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 A を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 50 : 40 : 10 となるように正極活物質 100 mg、イオン伝導性物質 80 mg、導電材 20 mg を秤量し、遊星ボールミル(Frillisch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。

【0093】

(実施例 4、5)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表 1 に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 C を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 50 : 40 : 10 となるように正極活物質 100 mg、イオン伝導性物質 80 mg、導電材 20 mg を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

【0094】

(実施例 6 ~ 9)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表 1 に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 D を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 50 : 40 : 10 となるように正極活物質 100 mg、イオン伝導性物質 80 mg、導電材 20 mg を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

【0095】

(実施例 10)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質 PS(10)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 E を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 50 : 40 : 10 となるように正極活物質 100 mg、イオン伝導性物質 80 mg、導電材 20 mg を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

【0096】

(比較例 2)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質 P(0)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 A を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 60 : 30 : 10 となるように正極活物質 120 mg、イオン伝導性物質 60 mg、導電材 20 mg を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

【0097】

(実施例 11、12)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表 1 に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質 C を、導電材((D)成分)として導電材 A を用い、その配合比(重量比)が 60 : 30 : 10 となるように正極活物質 120 mg、イオン伝導性物質 60 mg、導電材 20 mg を秤量し、実施例 1 と同様の条件

10

20

30

40

50



で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。

【0098】

(実施例13～15)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表1に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Dを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が60:30:10となるように正極活物質120mg、イオン伝導性物質60mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0099】

(実施例16)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(5)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Fを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が60:30:10となるように正極活物質120mg、イオン伝導性物質60mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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】

(実施例17)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(10)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Cを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が63:27:10となるように正極活物質126mg、イオン伝導性物質54mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0101】

(実施例18)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(5)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Fを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が63:27:10となるように正極活物質126mg、イオン伝導性物質54mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0102】

(比較例3)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質P(0)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Aを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が65:25:10となるように正極活物質130mg、イオン伝導性物質50mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0103】

(比較例4)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質P(0)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Aを、導電材((D)成分)として導電材Aを用い、その配合比(重量比)が70:20:10となるように正極活物質140mg、イオン伝導性物質40mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0104】

(実施例19)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質P(5)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Cを、導電材((D)成分)として導電材Bを用い、その配合比(重量比)が40:50:10となるように正極活物質80mg、イオン伝導性物質100mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

(実施例 2 0)

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P S ( 1 0 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 B を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 0 : 3 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 2 0 m g 、イオン伝導性物質 6 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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 1 0 6 】

(実施例 2 1 ~ 2 3 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として表 1 に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 C を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 0 : 3 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 2 0 m g 、イオン伝導性物質 6 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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 1 0 7 】

(実施例 2 4 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P ( 5 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 G を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 0 : 3 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 2 0 m g 、イオン伝導性物質 6 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

20

## 【 0 1 0 8 】

(実施例 2 5 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P S ( 1 0 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 H を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 0 : 3 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 2 0 m g 、イオン伝導性物質 6 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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 1 0 9 】

(実施例 2 6 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P S ( 1 0 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 B を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 5 : 2 5 : 1 0 となるように正極活物質 1 3 0 m g 、イオン伝導性物質 5 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

30

## 【 0 1 1 0 】

(実施例 2 7 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P S ( 1 0 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 B を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 B を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 7 0 : 2 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 4 0 m g 、イオン伝導性物質 4 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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。

40

## 【 0 1 1 1 】

(実施例 2 8 )

正極活物質 ( ( A ) 成分 + ( B ) 成分 ) として正極活物質 P S ( 1 0 ) を、イオン伝導性物質 ( ( C ) 成分 ) としてイオン伝導性物質 B を、導電材 ( ( D ) 成分 ) として導電材 C を用い、その配合比 ( 重量比 ) が 6 0 : 3 0 : 1 0 となるように正極活物質 1 2 0 m g 、イオン伝導性物質 6 0 m g 、導電材 2 0 m g を秤量し、実施例 1 と同様の条件で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 1 1 2 】

50

(実施例 29)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(10)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Bを、導電材((D)成分)として導電材Cを用い、その配合比(重量比)が65:25:10となるように正極活物質130mg、イオン伝導性物質50mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0113】

(実施例 30、31)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として表1に示したいずれかの正極活物質を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Bを、導電材((D)成分)として導電材Dを用い、その配合比(重量比)が60:30:10となるように正極活物質120mg、イオン伝導性物質60mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0114】

(実施例 32)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(10)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Cを、導電材((D)成分)として導電材Dを用い、その配合比(重量比)が60:30:10となるように正極活物質120mg、イオン伝導性物質60mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0115】

(実施例 33)

正極活物質((A)成分+(B)成分)として正極活物質PS(10)を、イオン伝導性物質((C)成分)としてイオン伝導性物質Cを、導電材((D)成分)として導電材Dを用い、その配合比(重量比)が65:25:10となるように正極活物質130mg、イオン伝導性物質50mg、導電材20mgを秤量し、実施例1と同様の条件で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。

【0116】

#### 5. 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10mm、外径23mm、高さ20mm)の下側から負極集電体として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)70mgを入れて、さらに正極集電体として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10mm、厚さ約0.6mmの固体電解質層を形成した。

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実施例及び比較例で作製した正極合材を正極活物質重量として3.75mgとなるように入れ、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10mm、厚さ約0.1mmの正極合材層を形成した。

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8mm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9mm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。

【0117】

## 6．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  $0.64 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で満充電状態にした後、 $6.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流密度で放電した際の正極合材当たりの容量を測定した。結果を表1に示す。

【0118】

【表 1】

(C)成分	(D)成分	(A)+(B)成分、(C)成分及び(D)成分の配合比(重量比)														
		(A)+(B):(C):(D)= 40:50:10		(A)+(B):(C):(D)= 50:40:10		(A)+(B):(C):(D)= 60:30:10		(A)+(B):(C):(D)= 63:27:10		(A)+(B):(C):(D)= 65:25:10		(A)+(B):(C):(D)= 70:20:10				
		正極活物質((A)+(B))の種類、及び、6.4mA/cm <sup>2</sup> 放電時の正極合材当たりの容量(mAh/g)														
リン重量比	実施例／比較例	正極活物質	容量	実施例／比較例	正極活物質	容量	実施例／比較例	正極活物質	容量	実施例／比較例	正極活物質	容量	実施例／比較例	正極活物質	容量	
A 0.153	A							比較例2	P(0)	56				比較例4	P(0)	0
								実施例1	PS(10)	204						
								実施例2	P(14)	343						
								実施例3	P(11)	330						
B 0.201	B							実施例20	PS(10)	367				実施例26	PS(10)	272
								実施例28	PS(10)	401				実施例29	PS(10)	350
								実施例30	PS(10)	323						
								実施例31	P(5)	327						
C 0.213	A							実施例4	PS(10)	361				実施例17	PS(10)	292
								実施例5	PS(20)	361						
		実施例19	P(5)	393				実施例21	P(5)	378						
								実施例22	PS(25)	456						
D 0.245	B							実施例23	PS(33)	456						
								実施例32	PS(10)	401				実施例33	PS(10)	350
								実施例6	P(20)	223						
								実施例7	P(3)	378						
E 0.250	A							実施例8	P(14)	359						
								実施例9	P(11)	378						
								実施例10	PS(10)	287						
F 0.288	A							実施例16	PS(5)	300				実施例18	PS(5)	245
								実施例24	P(5)	423						
G 0.382	B							実施例25	PS(10)	345						
H 0.431	B															

【符号の説明】

【 0 1 1 9 】

10

20

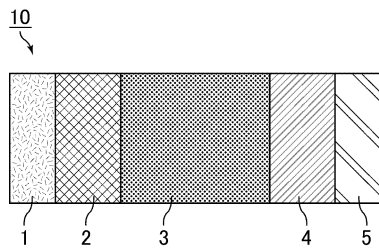
30

40

50

- 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】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/1397 (2010.01) H 0 1 M 4/1397

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 1 0 0 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 8 1 2 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 6 0 5 7 2 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 6 1 9 6 ( WO , A 1 )  
特開 2 0 1 3 - 8 0 6 3 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 1 3 ~ 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 ~ 1 0 / 0 5 6 2