

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5445809号
(P5445809)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/139

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

請求項の数 4 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-130987 (P2013-130987)

(22) 出願日 平成25年6月21日(2013.6.21)

審査請求日 平成25年6月26日(2013.6.26)

早期審査対象出願

(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0.2～0.55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%以上であり、

前記イオン伝導性物質(A)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 との複合化物である、

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。

10

【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、10～50:40～65:5～25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 との複合化物は、 $Li_2 S$ 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、請求項1又は2に記載の正極合材。

【請求項4】

請求項1～3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

20

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。

10

【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。

20

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。

30

【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、 100 nm 以下の平均粒子径の炭素材料と、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_x\text{S}_y$ (x 及び y は、化学量論比を与える整数である)で表される電解質と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】

40

【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 $80 \text{ Li}_2\text{S} - 20 \text{ P}_2\text{S}_5$ 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。

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、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い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。

【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(A)を用いるとともに、硫黄及び／又はその放電生成物(B)の配合量を特定量とすることにより、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を小さく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。

【0011】

即ち、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。

【0012】

本発明の正極合材において、上記イオン伝導性物質は、 $P_x S_y$ (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。

【0013】

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】

【0014】

本発明の正極合材には、(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、(B)硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、(C)導電材を含み、かつ、(B)成分の含有量が、(A)～(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、0.5～1.0mA/cm²程度)で使用した場合は勿論のこと、高電流(例えば、5mA/cm²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C

10

20

30

40

50

O₂ 削減に貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【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】

【0016】

<<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)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。

【0017】

<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、リンを含有し、かつ、リンの重量比が0.2~0.55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、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を用いることが極めて重要であり、この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、上記イオン伝導性物質(A)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、電容量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からである。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。

【0018】

上記イオン伝導性物質(A)は、リンを含有し、かつ、リンの重量比が0.2~0.55であるものであれば特に限定されず、その具体例としては、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)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。これらのイオン伝導性物質(A)は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0019】

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。

【0020】

上記LiとSとPとの複合物としては、Li₂S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、Li₂S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。

【0021】

上記Li₂SとP_xS_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いて

10

20

30

40

50

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 、 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_3N 等が挙げられる。

【0022】

上記イオン伝導性物質(A)が上記 Li_2S と P_xS_y との複合物である場合、この複合物において、 Li_2S と P_xS_y との合計量を100としたときの Li_2S のモル比は、イオン伝導性物質(A)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。

10

【0023】

上記 Li_2S と上記 P_xS_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0.5~10時間処理する方法等が挙げられる。

なお、 Li_2S と P_xS_y とが複合化したものか、又は、 Li_2S と P_xS_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_2S と P_2S_5 との複合物の場合、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 とが複合化したことを確認することができる。

20

【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】

30

<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、アセチレンブラック、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、アセチレンブラック、ファーネスブラック及び活性炭が好ましく、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。

40

【0027】

上記導電材(C)のBET比表面積は、特に限定されないが、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

上記BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、正極合材内の電子伝導性が不十分となり、充放電効率が低下することがある。

【0028】

本明細書において、BET比表面積とは、Brenauer-Emmett-Telle(

50

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。

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】

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)成分)の含有量は、イオン伝導性物質((A)成分)、硫黄及びその放電生成物((B)成分)、並びに、導電材((C)成分)の合計量の40重量%以上である。

10

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充分となる。

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65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65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。

上記(B)成分のより好ましい含有量は、上述した(A)~(C)成分の合計量の50~65重量%である。

【0030】

20

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、10~50:40~65:5~25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。

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がある。

30

【0031】

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、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)を含有することが、本発明の効果を享受するうえで極めて重要である。

【0032】

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も良い。

【0033】

40

<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

50

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 (E C T F E)、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 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 含有されていることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

< 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、1 0 ~ 9 9 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。

【 0 0 3 5 】

< 正極合材の作製方法 >

本発明の正極合材は、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)、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)、ノピルタ N O B (ホソカワミクロン社製)、メカノミル (岡田精工社製)、シータコンポーザ (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 K C K (浅田鉄工所社製) 等を用いて混合する方法が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

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、正極合材に含まれ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、8 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 の条件で、1 秒間 ~ 1 0 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。

【 0 0 3 7 】

< 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。

【 0 0 3 8 】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

< 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。

【 0 0 4 1 】

< 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、タンゲ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。

【 0 0 4 2 】

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。

【 0 0 4 3 】

< 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。

【 0 0 4 4 】

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。

【0045】

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。

10

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。

【0046】

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。

20

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ッド系ポリマー等が挙げられる。

【0047】

30

<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。

40

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。

【0048】

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。

【0049】

50

<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。

10

【0050】

<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CO₂削減等に貢献することができる。

【実施例】

【0051】

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。

20

【0052】

1. イオン伝導性物質(A)の調製

(合成例1)

Li₂S（フルウチ化学株式会社製）とP₂S₅（アルドリッチ社製）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250rpm、公転速度500rpm（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(A)を得た。

【0053】

(合成例2)

Li₂SとP₂S₅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250rpm、公転速度500rpm（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(A)を得た。

30

【0054】

(合成例3)

Li₂SとP₂S₅を50：50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250rpm、公転速度500rpm（自転と逆回転）で10時間処理することで、リン重量比が0.231のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0055】

(合成例4)

Li₂SとP₂S₅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250rpm、公転速度500rpm（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(A)を得た。

40

【0056】

(合成例5)

Li₂SとP₂S₅を30：70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250rpm、公転速度500rpm（自転と逆回転）で10時間処理することで、リン重量比が0.256のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0057】

(合成例6)

50

Li_2S と P_2S_5 を20:80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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.265のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0058】

(合成例7)

Li_2S と P_2S_5 を10:90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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.272のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0059】

(合成例8)

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

【0060】

(比較合成例1)

Li_2S と P_2S_5 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250rpm、公転速度500rpm(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。

【0061】

(比較合成例2)

Li_2S と P_2S_5 を70:30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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.188のイオン伝導性物質を得た。

【0062】

(合成例9)

Li_2S と赤リン(アルドリッチ社製)と硫黄を1.2:2.0:4.4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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.240のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0063】

(合成例10)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.0:2.0:4.6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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.243のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0064】

(合成例11)

Li_2S と赤リンと硫黄を0.8:2.0:4.8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250rpm、公転速度500rpm(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(A)を得た。

【0065】

(合成例12)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.2:2.0:3.2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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.282のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0066】

(合成例13)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.0:2.0:3.4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250rpm、公転速度500rpm(自

10

20

30

40

50

転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.286のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0067】

(合成例14)

Li_2S と赤リンと硫黄を0.8:2.0:3.6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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.289のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0068】

(合成例15)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.6:2.0:2.6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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.283のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0069】

(合成例16)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.2:2.0:2.8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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.299のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0070】

(合成例17)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.0:2.0:3.0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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.303のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0071】

(合成例18)

Li_2S と赤リンと硫黄を0.8:2.0:3.2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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.308のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0072】

(合成例19)

Li_2S と赤リンと硫黄を2.0:2.0:1.6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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.302のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0073】

(合成例20)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.2:2.0:2.4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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.319のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0074】

(合成例21)

Li_2S と赤リンと硫黄を1.0:2.0:2.6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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.324のイオン伝導性物質(A)を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

(合成例 2 2)

Li₂S と赤リンと硫黄を 0 . 8 : 2 . 0 : 2 . 8 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 . 3 2 9 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

【 0 0 7 6 】

(合成例 2 3)

Li₂S と赤リンと硫黄を 1 . 5 : 2 . 0 : 1 . 9 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 . 3 2 3 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

10

【 0 0 7 7 】

(合成例 2 4)

Li₂S と赤リンと硫黄を 1 . 3 : 2 . 0 : 2 . 1 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 . 3 2 8 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

【 0 0 7 8 】

(合成例 2 5)

Li₂S と赤リンと硫黄を 0 . 5 : 2 . 0 : 2 . 9 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 . 3 4 8 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

20

【 0 0 7 9 】

(合成例 2 6)

Li₂S と赤リンと硫黄を 2 . 0 : 2 . 0 : 1 . 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 . 3 3 3 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

30

【 0 0 8 0 】

(合成例 2 7)

Li₂S と赤リンと硫黄を 1 . 8 : 2 . 0 : 1 . 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 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 . 3 3 8 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

【 0 0 8 1 】

(合成例 2 8)

Li₂S と赤リンと硫黄を 1 . 5 : 2 . 0 : 1 . 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 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 . 3 4 6 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

40

【 0 0 8 2 】

(合成例 2 9)

Li₂S と赤リンと硫黄を 1 . 1 : 2 . 0 : 1 . 9 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 . 3 5 7 のイオン伝導性物質 (A) を得た。

【 0 0 8 3 】

(合成例 3 0)

50

Li_2S と赤リンと硫黄を0.5 : 2.0 : 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0.375のイオン伝導性物質（A）を得た。

【0084】

（合成例31）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.2 : 2.0 : 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（A）を得た。

10

【0085】

（合成例32）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.6 : 2.0 : 0.8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0.384のイオン伝導性物質（A）を得た。

【0086】

（合成例33）

Li_2S と赤リンと硫黄を0.8 : 2.0 : 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（A）を得た。

20

【0087】

（合成例34）

Li_2S と赤リンと硫黄を0.6 : 2.0 : 0.8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0.538のイオン伝導性物質（A）を得た。

【0088】

（合成例35）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.8 : 2.0 : 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（A）を得た。

30

【0089】

（合成例36）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.6 : 2.0 : 2.4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0.292のイオン伝導性物質（A）を得た。

40

【0090】

（合成例37）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.6 : 2.0 : 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0.310のイオン伝導性物質（A）を得た。

【0091】

（合成例38）

Li_2S と赤リンと硫黄を1.4 : 2.0 : 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

50

転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.315のイオン伝導性物質(A)を得た。

【0092】

(比較合成例3)

Li_2S と赤リンと硫黄を0.4:2.0:0.8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250rpm、公転速度500rpm(自転と逆回転)で10時間処理することで、リン重量比が0.584のイオン伝導性物質を得た。

【0093】

2. 正極合材の作製

(実施例1~38及び比較例1、2)

イオン伝導性物質(A)として合成例1~38及び比較合成例1、3のそれぞれで得たイオン伝導性物質を、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)を、導電材(C)としての中空シェル構造を有するファーンズブラック(比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、ライオン株式会社製、ケッチェンブラックEC-600JD)を用い、その組成比(重量比)が40:50:10となるようにイオン伝導性物質(A)80mg、硫黄及び/又はその放電生成物(B)100mg、導電材(C)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。

【0094】

(実施例39~44及び比較例3、4)

イオン伝導性物質(A)として合成例1、2、5~8及び比較合成例1、2のそれぞれで得たイオン伝導性物質を用い、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100mg、(B)成分80mg、(C)成分20mg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。

【0095】

(実施例45~50及び比較例5)

イオン伝導性物質(A)として合成例2、4、24、31、35、36及び比較合成例1のそれぞれで得たイオン伝導性物質を用い、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60mg、(B)成分120mg、(C)成分20mg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。

【0096】

(実施例51、52及び比較例6)

イオン伝導性物質(A)として合成例30、31及び比較合成例1のそれぞれで得たイオン伝導性物質を用い、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23:65:12となるように(A)成分46mg、(B)成分130mg、(C)成分24mgを秤量したに変更した以外は実施例1と同様の操作により正極合材を得た。

【0097】

(比較例7、8)

イオン伝導性物質(A)として比較合成例1及び合成例1のそれぞれで得たイオン伝導性物質を、導電材(C)としてアセチレンブラック(比表面積 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、和光純薬社製)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50:25:25となるように(A)成分100mg、(B)成分50mg、(C)成分50mg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 9 8 】

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 1 0 m m 、外径 2 3 m m 、高さ 2 0 m m ）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（ 1 0 m m 、高さ 1 0 m m ）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 5 1 0 で 8 時間焼成した複合物） 7 0 m g 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（ 1 0 m m 、高さ 1 5 m m ）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、 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 . 6 m m の固体電解質層を形成した。

10

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 ~ 5 2 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 . 7 5 m g となるように入れ、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、 2 0 0 M P a の圧力で 3 分間プレスすることで、直径 1 0 m m 、厚さ約 0 . 1 m m 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 . 2 5 m m 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 m m に打ち抜いたものと厚さ 0 . 3 m m 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 m m 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、 8 0 M P a 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。

20

【 0 0 9 9 】

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（ A C D - M 0 1 A 、アスカ電子株式会社製）にて 0 . 6 4 m A / c m ² の電流密度で満充電状態にした後、 6 . 4 m A / c m ² の電流密度で放電した際の正極合材あたりの活物質重量あたりの容量を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 0 0 】

【表 1】

イオン伝導性物質			(A)成分、(B)成分及び(C)成分の組成比(重量比)									
			(A):(B):(C)= 50:25:25		(A):(B):(C)= 50:40:10		(A):(B):(C)= 40:50:10		(A):(B):(C)= 30:60:10		(A):(B):(C)= 23:65:12	
	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)									
比較合成例1	0.153	0.483	比較例7	20	比較例3	80	比較例1	130	比較例5	40	比較例6	20
比較合成例2	0.188	0.094			比較例4	180						
合成例1	0.201	0.058	比較例8	160	実施例39	230	実施例1	220				
合成例2	0.213	0.021			実施例40	220	実施例2	280	実施例45	220		
合成例3	0.231	0.003					実施例3	260				
合成例4	0.245	<0.001					実施例4	210	実施例46	270		
合成例5	0.256	<0.001			実施例41	330	実施例5	230				
合成例6	0.265	<0.001			実施例42	340	実施例6	230				
合成例7	0.272	<0.001			実施例43	300	実施例7	320				
合成例8	0.279	<0.001			実施例44	300	実施例8	360				
合成例9	0.240	0.009					実施例9	200				
合成例10	0.243	0.004					実施例10	310				
合成例11	0.245	0.001					実施例11	250				
合成例12	0.282	0.001					実施例12	230				
合成例13	0.286	<0.001					実施例13	260				
合成例14	0.289	<0.001					実施例14	330				
合成例15	0.283	0.047					実施例15	300				
合成例16	0.299	0.005					実施例16	250				
合成例17	0.303	<0.001					実施例17	300				
合成例18	0.308	<0.001					実施例18	310				
合成例19	0.302	0.017					実施例19	330				
合成例20	0.319	0.011					実施例20	290				
合成例21	0.324	0.002					実施例21	290				
合成例22	0.329	<0.001					実施例22	290				
合成例23	0.323	0.055					実施例23	360				
合成例24	0.328	0.059					実施例24	310	実施例47	270		
合成例25	0.348	<0.001					実施例25	400				
合成例26	0.333	0.004					実施例26	330				
合成例27	0.338	0.008					実施例27	320				
合成例28	0.346	0.033					実施例28	330				
合成例29	0.357	0.009					実施例29	340				
合成例30	0.375	<0.001					実施例30	360			実施例51	280
合成例31	0.382	0.033					実施例31	330	実施例48	340	実施例52	280
合成例32	0.384	0.003					実施例32	320				
合成例33	0.431	0.009					実施例33	280				
合成例34	0.538	0.007					実施例34	200				
合成例35	0.288	0.076					実施例35	330	実施例49	230		
合成例36	0.292	0.100					実施例36	350	実施例50	210		
合成例37	0.310	0.060					実施例37	370				
合成例38	0.315	0.071					実施例38	300				
比較合成例3	0.584	0.003					比較例2	150				

【0101】

表 1 中には、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 10 mm、外径 23 mm、高さ 20 mm) の下側から SUS 304 製の円筒治具 (10 mm、高さ 10 mm) (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 70 mg を入れて、さらに SUS 304 製の円筒治具 (10 mm、高さ 15 mm) (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、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 0.5 mm 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 50 mV、測定周波数 1 ~ 1,000,000 Hz）。

【0102】

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、リンを含有し、かつ、リン重量比が 0.2 ~ 0.55 の範囲のイオン伝導性物質を用い、硫黄及び／又はその放電生成物の含有量を、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。

10

なお、本発明では、正極合材当たりの充放電容量が 200 mAh/g 以上であれば良好な正極合材であると考えている。

【符号の説明】

【0103】

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

20

10 全固体型リチウム硫黄電池

【要約】

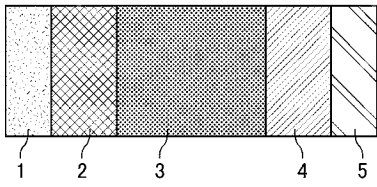
【課題】本発明は、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた充放電容量を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に好適に用いることができる正極合材を提供すること。また、上記正極合材を含む正極合材層を備えた全固体型リチウム硫黄電池を提供すること。

【解決手段】（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正極合材。

30

【選択図】 なし

【図 1】

10
↓

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A

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