

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6392576号
(P6392576)

(45) 発行日 平成30年9月19日 (2018.9.19)

(24) 登録日 平成30年8月31日 (2018.8.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/0585 (2010.01)

H O 1 M 10/0585

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-160457 (P2014-160457)
 (22) 出願日 平成26年8月6日 (2014.8.6)
 (65) 公開番号 特開2016-38985 (P2016-38985A)
 (43) 公開日 平成28年3月22日 (2016.3.22)
 審査請求日 平成29年6月22日 (2017.6.22)

(73) 特許権者 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 (74) 代理人 110000578
 名古屋国際特許業務法人
 (72) 発明者 獅子原 大介
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 日本特殊陶業株式会社内

審査官 宮田 透

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質及び硫化物系固体電解質を含む正極層と、
 リチウムを含有する負極活物質を含む負極層と、
 前記正極層と前記負極層との間に配置された電解液と、
 前記正極層と前記電解液との間に、両者を隔離するように配置された酸化物系固体電解質層とを備えており、

前記酸化物系固体電解質層は、焼結体であり、

前記硫化物系固体電解質は、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系リチウムイオン伝導体を含むこと、

を特徴とするリチウム電池。

10

【請求項 2】

前記正極活物質は、硫黄及び金属硫化物の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム電池。

【請求項 3】

前記負極活物質は、リチウム金属及びリチウム合金の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム電池。

【請求項 4】

前記硫化物系固体電解質は、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($0.65 \leq x \leq 0.8$) を含むこと、を特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【請求項 5】

20

前記負極層と前記硫化物系固体電解質層との間には、両者を隔離するようにセパレータが配置されていること、を特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電池性能を向上させるため、硫黄を正極材料として用いて高容量化を図るリチウム電池が種々検討されている。例えば、特許文献 1 には、硫黄ナノ粒子を含有する正極材料を含む正極を備えたリチウム電池（リチウム硫黄電池）が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 204332 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 181260 号公報

【特許文献 3】特開 2014 - 29777 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

しかしながら、前記特許文献 1 のリチウム電池のように、電解質材料として有機電解液を用いた場合、硫黄正極の電極反応過程で生じる Li （リチウム）及び S （硫黄）からなる多硫化物が有機電解液へ溶出し、電極容量が充放電サイクルと共に大きく低下してしまう。

【0005】

そこで、前記特許文献 1 のリチウム電池では、多硫化物の有機電解液への溶出を抑制するため、硫黄をケッチェンブラック（登録商標）に内包させた複合体を用いている。ところが、このような複合体を用いても、多硫化物の有機電解液への溶出を十分に抑制できず、電極容量が充放電サイクルと共に低下してしまう。

30

【0006】

一方、前記特許文献 2、3 のように、電解質材料として、有機電解液を用いずに硫化物系固体電解質を用いることもできる。この場合、硫化物系固体電解質と負極に含まれるリチウム金属との接続に課題がある。具体的には、例えば、硫化物系固体電解質とリチウム金属箔とを直接接触させ、加圧や加熱等により接合する。この状態で充放電を行った場合、リチウム金属が硫化物系固体電解質内部を貫き、リチウム金属と正極とが接触して短絡が生じてしまうことがある。

【0007】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、正極材料として硫黄を含む材料を用い、その硫黄と電解液との接触反応による電極劣化を抑制できる、電池性能に優れたリチウム電池を提供しようとするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、正極活物質及び硫化物系固体電解質を含む正極層と、リチウムを含有する負極活物質を含む負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置された電解液と、前記正極層と前記電解液との間に、両者を隔離するように配置された酸化物系固体電解質層とを備えていることを特徴とするリチウム電池にある。

【0009】

前記リチウム電池は、高容量化が可能な正極材料である硫黄を含む正極層と、高容量化が可能な負極材料であるリチウムを含む負極層とを用いている。そして、正極層と電解液

50

との間には、両者を隔離するように配置された酸化物系固体電解質層が設けられている。そのため、正極層と電解液との間に配置された酸化物系固体電解質層によって、正極層に含まれる硫黄と電解液との接触を抑制できる。

【0010】

これにより、正極層の硫黄と電解液との反応による化学的な電極（電極層）の劣化を抑制できる。つまり、両者の反応による多硫化物の有機電解液への溶出、それに伴う電極容量の低下を抑制できる。よって、電池性能（容量、充放電サイクル特性等）に優れたリチウム電池が得られる。

【0011】

このように、本発明によれば、正極材料として硫黄を含む材料を用い、その硫黄と電解液との接触反応による電極劣化を抑制できる、電池性能に優れたリチウム電池を提供することができる。

10

【0012】

ここで、前記リチウム電池には、負極層にリチウムを含む一次電池及び二次電池が含まれる。また、「容量」とは、例えば電極活物質（正極活物質、負極活物質）の質量当たりの「電極容量（ $A \cdot h / g$ ）」をいい、「高容量」とは「電極容量（ $A \cdot h / g$ ）」の値が大きいことをいう。

【0013】

また、前記リチウム電池において、前記正極活物質は、硫黄及び金属硫化物の少なくとも一方を含んでいてもよい。この場合には、正極層を構成する正極活物質及び硫化物系固体電解質の両方に、高容量化が可能な正極材料である硫黄が含まれることになる。これにより、電池性能に優れたリチウム電池が得られる。なお、金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化鉄、硫化ニッケル、硫化チタン等が挙げられる。

20

【0014】

また、前記負極活物質は、リチウム金属及びリチウム合金の少なくとも一方を含んでいてもよい。この場合には、負極層を構成する負極活物質に、高容量化が可能な負極材料であるリチウムが含まれることになる。これにより、電池性能に優れたリチウム電池が得られる。なお、リチウム合金としては、例えば、 $Li-Al$ 合金、 $Li-Si$ 合金、 $Li-Sn$ 合金等が挙げられる。

【0015】

また、前記硫化物系固体電解質は、 $Li-P-S$ 系リチウムイオン伝導体を含んでいてもよい。また、前記硫化物系固体電解質は、 $xLi_2S \cdot (1-x)P_2S_5$ ($0.65 \leq x \leq 0.8$) を含んでいてもよい。これらの場合には、電池性能に優れたリチウム電池が得られる。なお、 Li_2S と P_2S_5 との比率は、モル比である。

30

【0016】

また、前記酸化物系固体電解質層は、酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質材料を含んでいてもよい。また、他の酸化物系固体電解質材料を含んでいてもよい。

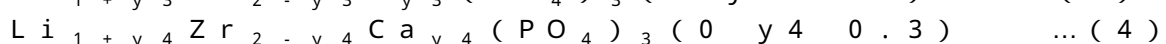
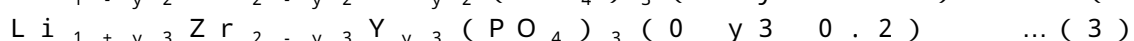
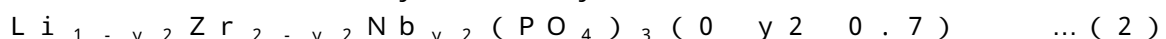
前記酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質材料としては、例えば、以下の式（1）～（4）によって表されるナシコン（NASICON）型構造を有するリン酸化合物又はその一部を他の元素で置換した置換体、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 系リチウムイオン伝導体等のガーネット型構造又はガーネット型類似の構造を有するリチウムイオン伝導体、 $Li-La-Ti-O$ 系リチウムイオン伝導体等のペロプスカイト類似の構造を有するリチウムイオン伝導体等を用いることができる。

40

【0017】



（式中、Mは、ゲルマニウム、チタン、ハフニウム、ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種であり、 y_1 は、 $0 \leq y_1 \leq 1$ である）



50

また、前記酸化物系固体電解質層は、緻密であることが好ましい。この場合には、酸化物系固体電解質層によって、正極層に含まれる硫黄と電解液との接触を十分に抑制できる。これにより、両者の反応による化学的な電極（電極層）の劣化を十分に抑制できる。具体的には、酸化物系固体電解質層の理論密度に対する相対密度が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。ここで、相対密度は、アルキメデス法を用いて求めることができる。この場合には、前述の効果を十分に得られる。また、電池の内部抵抗を容易に低減でき、電池性能を向上させることができる。

【0018】

また、前記酸化物系固体電解質層は、焼結体であることが好ましい。この場合には、酸化物系固体電解質層の密度をより容易に向上させ、前述の相対密度を容易に実現することができる。焼結体である酸化物系固体電解質層は、例えば、固相反応法により作製することができる。固相反応法は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の粉末原料を所望の組成となるように秤量・混合した後に焼結する方法である。

【0019】

また、前記酸化物系固体電解質層は、イオン伝導率が 10^{-5} S/cm 以上であることが好ましく、 10^{-4} S/cm 以上であることがさらに好ましい。この場合には、電池の内部抵抗を低減でき、電池性能を向上させることができる。

【0020】

また、前記負極層と前記酸化物系固体電解質層との間には、両者を隔離するようにセパレータが配置されていてもよい。この場合には、セパレータによって、負極層と酸化物系固体電解質層との物理的な接触を抑制できる。これにより、負極層の劣化、損傷等を抑制できる。なお、セパレータは、電解液を含浸させた状態で用いることもできる。セパレータとしては、例えば、電解液を含浸可能な多孔質ポリマー、多孔体セラミック等を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施形態1における、リチウム電池の構造を示す説明図である。

【図2】実施形態2における、リチウム電池の構造を示す説明図である。

【図3】実施形態3における、リチウム電池の構造を示す説明図である。

【図4】実施形態3における、積層型のリチウム電池の構造を示す説明図である。

【図5】実験例における、試験体1のリチウム電池の充放電初期（5サイクル分）の充放電曲線を示すグラフである。

【図6】実験例における、試験体1のリチウム電池の10サイクルごとの放電曲線を示すグラフである。

【図7】実験例における、試験体3のリチウム電池の10サイクルごとの放電曲線を示すグラフである。

【図8】実験例における、試験体1～3のリチウム電池の放電時間とサイクル回数（1～100回）との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施形態を図面と共に説明する。

（実施形態1）

図1に示すように、本実施形態のリチウム電池1は、正極活物質と硫化物系固体電解質を含む正極層21と、リチウムを含む負極活物質を含む負極層22と、正極層21と負極層22との間に配置された電解液23と、正極層21と電解液23との間に、両者を隔離するように配置された酸化物系固体電解質層24とを備えている。以下、これを詳説する。

【0023】

同図に示すように、リチウム電池1は、負極（負極層22）にリチウム金属を用いたリチウム二次電池である。リチウム電池1は、正極層21、負極層22、電解液23、酸化

10

20

30

40

50

物系固体電解質層 2 4 の他、正極層 2 1 から集電するための正極集電体 3 1、負極層 2 2 から集電するための負極集電体 3 2 を備え、これらを筐体 4 1 内に收容している。

【 0 0 2 4 】

筐体 4 1 内には、負極集電体 3 2 が配置されている。負極集電体 3 2 上には、負極層 2 2 が配置されている。負極層 2 2 から間隔を設けて酸化物系固体電解質層 2 4 が配置されている。負極層 2 2 と酸化物系固体電解質層 2 4 との間には、電解液 2 3 が收容されている。具体的には、筐体 4 1 と酸化物系固体電解質層 2 4 とによって区画された空間 4 1 1 内に、電解液 2 3 が收容されている。

【 0 0 2 5 】

酸化物系固体電解質層 2 4 上には、正極層 2 1 が配置されている。すなわち、正極層 2 1 と電解液 2 3 との間には、両者を隔離するように酸化物系固体電解質層 2 4 が配置されている。正極層 2 1 は、酸化物系固体電解質層 2 4 によって電解液 2 3 と接触しないようになっている。正極層 2 1 上には、正極集電体 3 1 が配置されている。筐体 4 1 の一部には、電気的な絶縁性を確保するための絶縁部 4 2 が設けられている。

10

【 0 0 2 6 】

正極層 2 1 は、正極活物質である硫黄と、硫化物系固体電解質である硫化物ガラスと、カーボンブラックとを混合した正極合材を成形してなる正極成形体からなる。なお、硫化物ガラスは、 $\text{Li} - \text{P} - \text{S}$ を含むリチウムイオン伝導体であり、 $x \text{Li}_2\text{S} \cdot (1 - x) \text{P}_2\text{S}_5$ ($0.65 \leq x \leq 0.8$) の式で表すことができる。また、硫化物ガラスに代えて、硫化物ガラスを結晶化した硫化物ガラスセラミック ($x \text{Li}_2\text{S} \cdot (1 - x) \text{P}_2\text{S}_5$ ($0.65 \leq x \leq 0.8$)) を用いてもよい。負極層 2 2 は、負極活物質であるリチウムを含むリチウム金属箔からなる。

20

【 0 0 2 7 】

電解液 2 3 は、有機電解液 (電解質: LiPF_6 、溶媒: EC (エチレンカーボネート)、DEC (ジエチルカーボネート)) からなる。酸化物系固体電解質層 2 4 は、NASICON 型リチウムイオン伝導体からなり、例えば LAGP 焼結体や LATP 焼結体を用いることができる。正極集電体 3 1 及び負極集電体 3 2 は、SUS (ステンレス鋼) 材からなる。

【 0 0 2 8 】

次に、リチウム電池 1 の製造方法について説明する。

30

< 酸化物系固体電解質層 2 4 の作製 (LAGP 焼結体の例) >

まず、粉末状の LAGP を作製する。具体的には、 GeO_2 、 Li_2CO_3 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 Al_2O_3 を化学量論的組成で秤量し、アルミナボット内にジルコニアボールと共に投入し、エタノール溶媒中で 15 時間粉碎混合する。そして、エタノールを蒸発させた後、900℃、2 時間の条件にて熱処理 (焼成) を行う。

【 0 0 2 9 】

次いで、熱処理後の試料にセラミック用バインダを添加し、添加後の試料をアルミナボット内にジルコニアボールと共に投入し、エタノール溶媒中で 15 時間粉碎混合する。そして、粉碎混合後の試料を乾燥してエタノールを蒸発させ、LAGP の成形前粉末 (LAGP 粉末) を得る。

40

【 0 0 3 0 】

次いで、冷間静水等方圧プレス機 (CIP プレス機) を用いて、 1.5 t/cm^2 の静水圧を LATP 粉末に印加して成形体を得る。そして、得られた成形体を 850℃、12 時間の条件で熱処理 (焼成) し、相対密度 80% 以上の緻密な LAGP ($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) の焼結体 (LAGP 焼結体) を得る。これにより、酸化物系固体電解質層 2 4 (LAGP 焼結体) を作製する。

【 0 0 3 1 】

< 酸化物系固体電解質層 2 4 の作製 (LATP 焼結体の例) >

まず、粉末状の LATP を作製する。具体的には、 TiO_2 、 Li_2CO_3 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 Al_2O_3 を化学量論的組成で秤量し、アルミナボット内にジルコニアボ

50

ールと共に投入し、エタノール溶媒中で15時間粉碎混合する。そして、エタノールを蒸発させた後、900℃、2時間の条件にて熱処理（焼成）を行う。

【0032】

次いで、熱処理後の試料にセラミック用バインダを添加し、添加後の試料をアルミナポット内にジルコニアボールと共に投入し、エタノール溶媒中で15時間粉碎混合する。そして、粉碎混合後の試料を乾燥してエタノールを蒸発させ、LATPの成形前粉末（LATP粉末）を得る。

【0033】

次いで、冷間静水等方圧プレス機（CIPプレス機）を用いて、 1.5 t/cm^2 の静水圧をLATP粉末に印加して成形体を得る。そして、得られた成形体を900℃、4時間の条件で熱処理（焼成）し、相対密度80%以上の緻密なLATP（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ）の焼結体（LATP焼結体）を得る。これにより、酸化物系固体電解質層24（LATP焼結体）を作製する。

【0034】

<正極層21及び正極集電体31の作製>

まず、正極層21に含まれる硫化物系固体電解質である硫化物ガラスを作製する。具体的には、アルゴン雰囲気、露点-60℃以下のグローブボックス（美和製作所社製）中にて、 Li_2S 、 P_2S_5 をモル比で秤量する。そして、遊星ボールミル（フリッチュ社製、型番P-6）のアルミナポット内にジルコニアボールと共に投入し、回転数540rpm、9時間の条件で混合する。これにより、硫化物ガラスを得る。

【0035】

次いで、アルゴン雰囲気、露点-60℃以下のグローブボックス（美和製作所社製）中にて、硫黄（高純度化学社製）、硫化物ガラス、カーボンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製、ケッチェンブラック（登録商標））を硫黄：硫化物ガラス：カーボンブラック=6：6：1の質量比で秤量する。そして、遊星ボールミル（フリッチュ社製、型番P-6）のアルミナポット内にジルコニアボールと共に投入し、回転数380rpm、1時間の条件で混合する。これにより、正極合材を得る。

【0036】

次いで、プレス成形が可能な直径10mmの円形型内に、正極集電体31として用いるSUS基材と正極合材約15mgとを順に積層して配置し、360MPaの条件でプレス成形する。これにより、一体となった正極層21（正極成形体）及び正極集電体31（SUS基材）を作製する。

【0037】

<負極層22及び負極集電体32の作製>

まず、アルゴン雰囲気、露点-60℃以下のグローブボックス（美和製作所社製）中にて、リチウム金属箔をポンチで所定のサイズに打ち抜き、これに負極集電体32として用いるSUS箔を圧着する。これにより、一体となった負極層22（リチウム金属箔）及び負極集電体32（SUS箔）を作製する。

【0038】

<リチウム電池1の作製>

まず、酸化物系固体電解質層24上に、一体となった正極層21及び正極集電体31を重ね、約50MPa程度加圧しながら190℃で1時間加熱し、冷却する。これにより、一体となった酸化物系固体電解質層24、正極層21及び正極集電体31を得る。

【0039】

次いで、筐体41内に、一体となった酸化物系固体電解質層24、正極層21及び正極集電体31、一体となった負極層22及び負極集電体32を配置し、さらに電解液23を充填する。そして、筐体41内を外部（大気）と隔離するように密閉する。これにより、リチウム電池1を作製する。

【0040】

次に、本実施形態のリチウム電池1の作用効果について説明する。

本実施形態のリチウム電池 1 は、高容量化が可能な正極材料である硫黄を含む正極層 2 1 と、高容量化が可能な負極材料であるリチウムを含む負極層 2 2 とを用いている。そして、正極層 2 1 と電解液 2 3 との間には、両者を隔離するように配置された酸化物系固体電解質層 2 4 が設けられている。そのため、正極層 2 1 と電解液 2 3 との間に配置された酸化物系固体電解質層 2 4 によって、正極層 2 1 に含まれる硫黄と電解液 2 3 との接触を抑制できる。

【0041】

これにより、正極層 2 1 の硫黄と電解液 2 3 との反応による化学的な電極（電極層）の劣化を抑制できる。つまり、両者の反応による多硫化物の電解液 2 3 への溶出、それに伴う電極容量の低下を抑制できる。よって、電池性能（容量、充放電のサイクル特性等）に優れたリチウム電池 1 が得られる。

10

【0042】

また、本実施形態では、正極活物質は、硫黄を含んでいる。そのため、正極層 2 1 を構成する正極活物質及び硫化物系固体電解質の両方に、高容量化が可能な正極材料である硫黄が含まれることになる。これにより、電池性能に優れたリチウム電池 1 が得られる。

【0043】

また、負極活物質は、リチウム金属を含んでいる。そのため、負極層 2 2 を構成する負極活物質に、高容量化が可能な負極材料であるリチウムが含まれることになる。これにより、電池性能に優れたリチウム電池 1 が得られる。

【0044】

20

また、硫化物系固体電解質は、 Li-P-S 系リチウムイオン伝導体を含んでいる。また、硫化物系固体電解質は、 $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($0.65 \leq x \leq 0.8$) を含んでいる。これにより、電池性能に優れたリチウム電池 1 が得られる。

【0045】

また、酸化物系固体電解質層 2 4 は、相対密度 80% 以上の緻密な焼結体である。そのため、酸化物系固体電解質層 2 4 によって、正極層 2 1 に含まれる硫黄と電解液 2 3 との接触を十分に抑制できる。これにより、両者の反応による化学的な電極（電極層）の劣化を十分に抑制できる。また、内部抵抗を容易に低減でき、電池性能を向上させることができる。

【0046】

30

このように、本実施形態によれば、正極材料として硫黄を含む材料を用い、その硫黄と電解液 2 3 との接触反応による電極劣化を抑制できる、電池性能に優れたリチウム電池 1 を提供することができる。

【0047】

（実施形態 2）

本実施形態は、図 2 に示すように、リチウム電池 1 の構成を変更した例である。

同図に示すように、負極層 2 2 と酸化物系固体電解質層 2 4 との間には、両者を隔離するようにセパレータ 2 5 が配置されている。具体的には、セパレータ 2 5 は、負極層 2 2 と電解液 2 3 との間に配置されている。セパレータ 2 5 は、多孔質ポリマーからなり、電解液 2 3 を含浸させた状態である。その他の基本的な構成は、実施形態 1 と同様である。

40

【0048】

本実施形態の場合には、セパレータ 2 5 によって、負極層 2 2 と酸化物系固体電解質層 2 4 との物理的な接触を抑制できる。これにより、負極層 2 2 の劣化、損傷等を抑制できる。その他の基本的な作用効果は、実施形態 1 と同様である。

【0049】

（実施形態 3）

本実施形態は、図 3 に示すように、リチウム電池 1 の構成を変更した例である。

同図に示すように、負極層 2 2 と酸化物系固体電解質層 2 4 との間には、両者を隔離するように、電解液 2 3 を含浸させたセパレータ 2 5 が配置されている。そして、負極集電体 3 2、負極層 2 2、セパレータ 2 5（電解液 2 3）、酸化物系固体電解質層 2 4、正極

50

層 2 1、正極集電体 3 1 を順に積層してなる積層ユニット 1 0 は、図示しない筐体等に收容される。積層ユニット 1 0 のパッケージ化は、ラミネート等の種々多様な方法を採用することができる。その他の基本的な構成は、実施形態 1 と同様である。

【 0 0 5 0 】

本実施形態の場合には、セパレータ 2 5 によって、負極層 2 2 と酸化物系固体電解質層 2 4 との物理的な接触を抑制できる。これにより、負極層 2 2 の劣化、損傷等を抑制できる。また、電解液 2 3 をセパレータ 2 5 に含浸させているため、電解液 2 3 を收容する容器等が必要なく、構成を簡素化できる。これにより、リチウム電池としての性能、例えば質量に対する出力（質量当たりの出力）や体積に対する出力（体積当たりの出力）を向上させることができる。その他の基本的な作用効果は、実施形態 1 と同様である。

10

【 0 0 5 1 】

なお、図 4 に示すように、積層ユニット 1 0（図 3 参照）を複数積層して積層型のリチウム電池 1 とすることもできる。このとき、隣接する積層ユニット 1 0 の正極集電体 3 1 と負極集電体 3 2 とは共用とすることができる。この場合には、より高容量のリチウム電池 1 を実現することができる。なお、正極集電体 3 1 と負極集電体 3 2 とを共用としなくても構成上問題はない。

【 0 0 5 2 】

（実験例）

本実験例は、本発明の実施例であるリチウム電池（試験体 1、2）及び比較例であるリチウム電池（試験体 3）について、充放電サイクル特性を評価したものである。

20

【 0 0 5 3 】

本発明の実施例である試験体 1、2 のリチウム電池は、実施形態 3 の図 3 と同様の積層ユニット（負極集電体、負極層、セパレータ（電解液）、酸化物系固体電解質層、正極層、正極集電体）を外装容器に收容したものである。

【 0 0 5 4 】

試験体 1 のリチウム電池の酸化物系固体電解質層は、前述の実施形態 1 と同様の L A G P 焼結体からなる。L A G P 焼結体は、直径 1 0 m m、厚さ 1 m m とした。また、密度をアルキメデス法にて測定したところ、理論密度に対する相対密度が 9 7 % であった。また、イオン伝導率を交流インピーダンス測定法（ソーラトロン社製、1 4 7 0 E + 1 2 5 5 B）を用いて測定したところ、2 5 ° C でのリチウムイオン伝導率が $5 \times 10^{-4} \text{ S / c m}$ であった。

30

【 0 0 5 5 】

試験体 2 のリチウム電池の酸化物系固体電解質層は、前述の実施形態 1 と同様の L A T P 焼結体からなる。L A T P 焼結体は、直径 1 0 m m、厚さ 1 m m とした。また、密度をアルキメデス法にて測定したところ、理論密度に対する相対密度が 9 6 % であった。また、イオン伝導率を交流インピーダンス測定法（ソーラトロン社製、1 4 7 0 E + 1 2 5 5 B）を用いて測定したところ、2 5 ° C でのリチウムイオン伝導率が $4.1 \times 10^{-4} \text{ S / c m}$ であった。

【 0 0 5 6 】

一方、比較例である試験体 3 のリチウム電池は、積層ユニットから酸化物系固体電解質層を除いた点が試験体 1、2 のリチウム電池と異なる。すなわち、正極層とセパレータに含浸された電解液とが接触している。

40

【 0 0 5 7 】

試験体 1 ~ 3 のリチウム電池において、負極集電体、負極層、電解液、正極層及び正極集電体は、実施形態 1 と同様の材料である。正極層に含まれる硫化物系固体電解質（硫化ガラス）のイオン伝導率を交流インピーダンス測定法（ソーラトロン社製、1 4 7 0 E + 1 2 5 5 B）を用いて測定したところ、2 5 ° C でのリチウムイオン伝導率が $4 \times 10^{-4} \text{ S / c m}$ であった。また、セパレータは、実施形態 2、3 と同様の多孔質ポリマーからなる。

【 0 0 5 8 】

50

次に、充放電サイクル特性の評価方法について説明する。

各試験体のリチウム電池の充放電サイクル特性の評価は、積層ユニットを外装容器に収容してから24時間後に実施した。

【0059】

具体的には、まず、各試験体のリチウム電池の初期抵抗を交流インピーダンス（ソーラトロン社製、1470E+1255B）により測定した。初期抵抗は、試験体1が約0.34kΩ/cm²、試験体2が約0.9kΩ/cm²、試験体3が約0.53kΩ/cm²であった。

【0060】

次いで、各試験体のリチウム電池に対し、電流密度0.1mA/cm²、1時間充電、1時間放電の条件で100サイクル実施した。その後、定電流充放電試験（ナガノ社製、BTS2004H）を行った。各試験体のリチウム電池は、25℃の恒温槽内に保管した。測定範囲は、所定の1時間充放電ができない場合、放電カット電位0V、充電カット電位3Vとした。

10

【0061】

次に、充放電サイクル特性の評価結果について、図5～図8を用いて説明する。

図5は、試験体1のリチウム電池の充放電初期（5サイクル分）の充放電曲線を示したものである。同図において、「充電1」とは、充電1回目を表す。「放電1」とは、放電1回目を表す。

【0062】

20

図6は、試験体1の10サイクルごとの放電曲線を示したものである。同図において、A1：サイクル数1回～10回、A2：サイクル数11回～21回、・・・A10：サイクル91回～100回である。

【0063】

図7は、試験体3のリチウム電池の10サイクルごとの放電曲線を示したものである。図中において、B1：サイクル数1回～10回、B2：サイクル数11回～21回、・・・B10：サイクル91回～100回である。

【0064】

図8は、試験体1～3のリチウム電池の放電時間とサイクル回数（1～100回）との関係を示したものである。同図において、C1：試験体1、C2：試験体2、C3：試験体3である。

30

【0065】

図5、図6に示すように、本発明の実施例である試験体1のリチウム電池は、充放電初期から100サイクルまで充放電が可能であり、電圧低下もほとんど見られなかった。本発明の実施例である試験体2のリチウム電池も、試験体1のリチウム電池と同様の結果が得られた。また、図8に示すように、試験体1、2のリチウム電池は、100サイクル実施しても1時間の放電が可能であった。

【0066】

一方、図7、図8に示すように、比較例である試験体3のリチウム電池は、40サイクルを超えると電圧低下が見られた。また、75サイクルあたりで1時間の放電ができなかった。

40

【0067】

以上の結果から、本発明のリチウム電池は、正極材料として硫黄を含む材料を用いた場合であっても、正極層と電解液との間に酸化物系固体電解質層を設けたことにより、正極層に存在する硫黄と電解液との接触反応による電極劣化を抑制でき、電池性能（充放電サイクル特性）に優れていることがわかった。

【0068】

（その他の実施形態）

本発明は、前述の実施形態等に何ら限定されるものではなく、本発明を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

50

【 0 0 6 9 】

(1) 前述の実施形態等では、本発明をリチウム二次電池に適用した例を示したが、例えばリチウム一次電池等に適用してもよい。

(2) 前述の実施形態等では、正極層に含まれる正極活物質として硫黄を用いたが、例えば、硫化リチウム、硫化鉄、硫化ニッケル、硫化チタン等の金属硫化物を用いてもよい。このような金属硫化物を用いた場合でも、充放電サイクル中に多硫化物が生成するため、前述の実施形態と同様の効果が得られる。

【 0 0 7 0 】

(3) 前述の実施形態等では、負極層に含まれる負極活物質としてリチウム金属を用いたが、例えば、Li - Al 合金、Li - Si 合金、Li - Sn 合金等のリチウム合金を用いてもよい。また、負極層には、例えば、電子伝導助剤のカーボン、バインダ、分散剤等を含有させてもよい。

10

【 0 0 7 1 】

(4) 前述の実施形態等では、酸化物系固体電解質層を構成する酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質材料として、NASICON型リチウムイオン伝導体であるLAGPやLATPを用いたが、これら以外の前述の酸化物系リチウムイオン伝導性固体電解質材料やその他の酸化物系固体電解質材料を用いてもよい。

【 0 0 7 2 】

(5) 前述の実施形態等では、正極集電体及び負極集電体としてSUS（ステンレス鋼）を用いたが、例えば、正極集電体としては、アルミニウム（Al）等を用いてもよく、負極集電体としては、銅（Cu）等を用いてもよい。

20

【 0 0 7 3 】

(6) 前述の実施形態等では、セパレータとして多孔質ポリマーを用いたが、例えば、多孔体セラミック等を用いてもよい。

(7) 前述の実施形態等において、リチウム電池の各層の間（例えば、正極層と酸化物固体電解質層との間等）には、電池性能に影響を及ぼさない範囲で、他の層が配置されていてもよい。

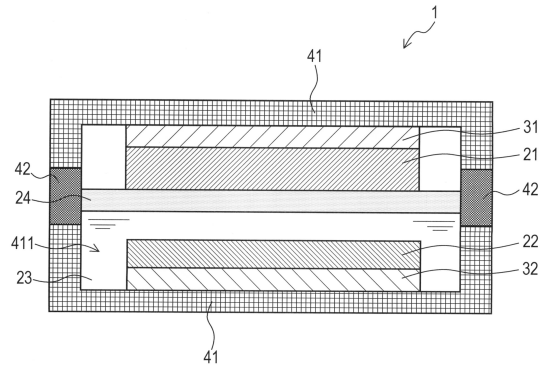
【 符号の説明 】

【 0 0 7 4 】

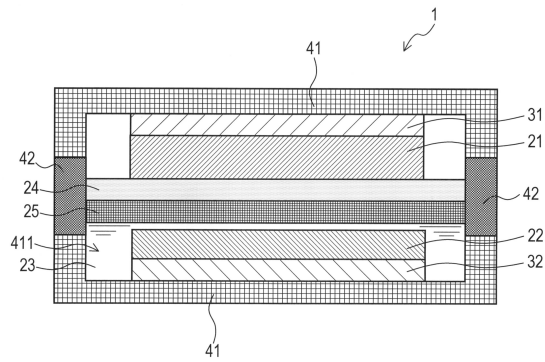
- 1 ... リチウム電池
- 2 1 ... 正極層
- 2 2 ... 負極層
- 2 3 ... 電解液
- 2 4 ... 酸化物系固体電解質層

30

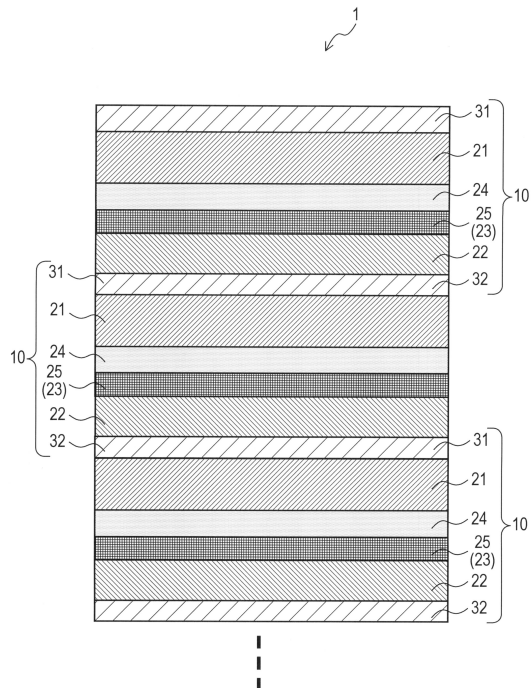
【図1】



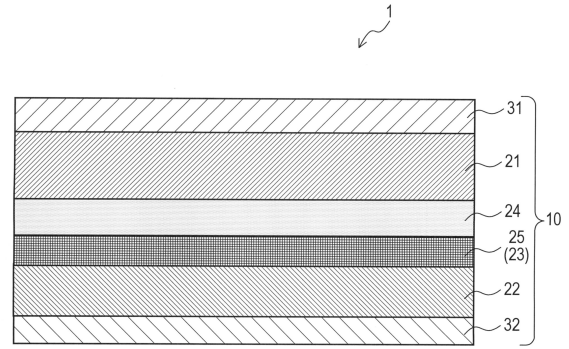
【図2】



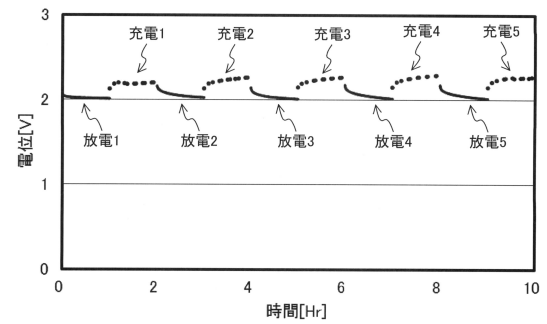
【図4】



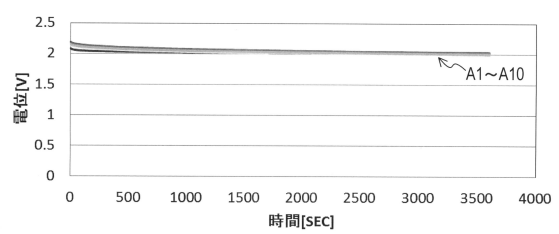
【図3】



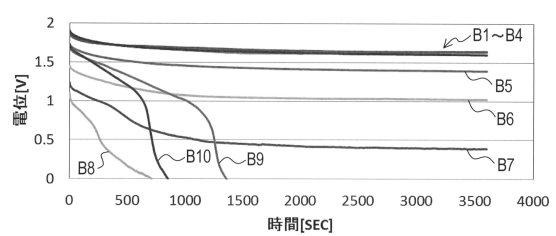
【図5】



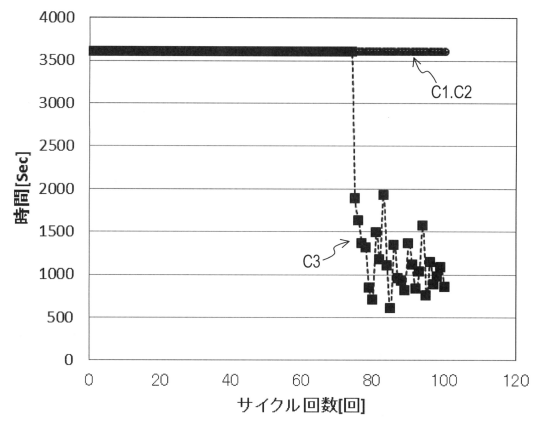
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	6/18	(2006.01)	H 0 1 M	6/18	A
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/136	(2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 4 / 1 3 - 4 / 1 3 9 9
 H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2
 H 0 1 M 6 / 0 0 - 6 / 2 2
 H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8