

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-534554

(P2021-534554A)

(43) 公表日 令和3年12月9日 (2021.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5HO 17
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5HO 29
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5HO 50
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2021-507909 (P2021-507909)
 (86) (22) 出願日 令和1年8月6日 (2019.8.6)
 (85) 翻訳文提出日 令和3年4月12日 (2021.4.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2019/099427
 (87) 国際公開番号 WO2020/034875
 (87) 国際公開日 令和2年2月20日 (2020.2.20)
 (31) 優先権主張番号 201810939894.9
 (32) 優先日 平成30年8月17日 (2018.8.17)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 中国 (CN)

(71) 出願人 514127932
 インスティテュート オブ フィジックス
 , チャイニーズ アカデミー オブ サ
 イエンス
 中華人民共和国 100190 北京, ハ
 イディアン ディストリクト, チョン ク
 ワン ツン ナン サン ストリート, ナ
 ンバー8
 No. 8, Zhong Guan C
 un Nan San Street,
 Haidian District, B
 eijing 100190 CHINA
 (74) 代理人 100197642
 弁理士 南瀬 透

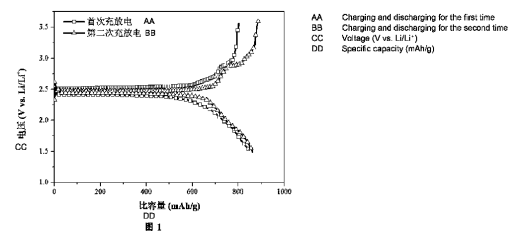
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電池用の硫黄系正極活物質及びその調製方法並びに応用

(57) 【要約】

固体電池用の硫黄系正極活物質であって、前記硫黄系正極活物質は、30～80重量%の Li_2S と、10～40重量%の LiI 、 LiBr 、 LiNO_3 及び LiNO_2 から選択される1種又は2種以上の第2のリチウム化合物と、0～30重量%の導電性炭素材料と、を含む。前記硫黄系正極活物質を調製する方法、前記硫黄系正極活物質を含む正極、及び前記正極を含む固体電池である。前記硫黄系正極活物質及び正極は、高い比容量及び改善された放電電圧を有する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電池用の硫黄系正極活物質であって、

前記硫黄系正極活物質は、30～80重量%の Li_2S と、10～40重量%の LiI 、 LiBr 、 LiNO_3 及び LiNO_2 から選択される1種又は2種以上の第2のリチウム化合物と、0～30重量%の導電性炭素材料と、を含む、固体電池用の硫黄系正極活物質。

【請求項 2】

前記硫黄系正極活物質は、30～70重量%、好ましくは60～70重量%、例えば、70重量%の Li_2S を含み、

好ましくは、前記硫黄系正極活物質は、15～20重量%の第2のリチウム化合物を含み、より好ましくは、前記第2のリチウム化合物は LiI 及び/又は LiNO_2 であり、

好ましくは、前記硫黄系正極活物質は、10～30重量%、好ましくは10～15重量%の導電性炭素材料を含み、

好ましくは、前記導電性炭素材料は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ナノカーボンファイバー、及びグラフェンから選択される1種又は2種以上である、請求項1に記載の硫黄系正極活物質。

【請求項 3】

Li_2S の含有量は60～70重量%であり、前記第2のリチウム化合物の含有量は15～20重量%であり、

好ましくは、前記硫黄系正極活物質では、 Li_2S 、第2のリチウム化合物、及び導電性炭素材料の重量比は70：15～20：10～15である、請求項1又は2に記載の硫黄系正極活物質。

【請求項 4】

請求項1から3のいずれか一項に記載の硫黄系正極活物質を調製する方法であって、

Li_2S 、前記第2のリチウム化合物、及び前記導電性炭素材料を乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合するステップを含む、方法。

【請求項 5】

前記乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合は、窒素雰囲気又はアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気下で行われ、

好ましくは、前記乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合は、150～500回転/分、例えば300回転/分の回転数で、1～24時間、好ましくは6～18時間行われ、

好ましくは、前記湿式ボールミル混合において、無水エタノールを溶媒として使用し、溶媒の量は、好ましくは、前記硫黄系正極活物質の重量の5～10重量%であり、

好ましくは、湿式ボールミルによって混合する場合、前記方法は、前記湿式ボールミル混合によって得られた混合物を50～80℃で真空乾燥するステップをさらに含む、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

固体電池用の正極であって、前記正極は、60～90重量%の請求項1から3のいずれか一項に記載の硫黄系正極活物質、0～20重量%の導電性添加剤、0～40重量%の固体電解質、及び0～20重量%のバインダーを含む組成物を含む、固体電池用の正極。

【請求項 7】

前記組成物中の前記硫黄系正極活物質の含有量は、60～80重量%であり、

好ましくは、前記導電性添加剤は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ナノカーボンファイバー、及びグラフェンから選択される1種又は2種以上であり、

好ましくは、前記組成物中の前記導電性添加剤の含有量は、10～20重量%であり、

好ましくは、前記固体電解質は、 Li_2S - P_2S_5 - GeS_2 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、及び $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ から選択される1種又は2種以上であり、

好ましくは、前記組成物中の前記固体電解質の含有量は、10～30重量%であり、好

10

20

30

40

50

ましくは 10 ~ 20 重量%であり、

好ましくは、前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、及びスチレンブタジエンゴムから選択される 1 種又は 2 種以上であり、

好ましくは、前記組成物中の前記バインダーの含有量は、0 ~ 10 重量%である、請求項 6 に記載の正極。

【請求項 8】

前記正極は、アルミホイルなどの集電体をさらに含む、請求項 6 又は 7 に記載の正極。

【請求項 9】

請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の正極、固体電解質シート及び負極を含む、固体電池。

10

【請求項 10】

前記固体電解質シートは、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ から選択される 1 種又は 2 種以上からなり、

好ましくは、前記固体電池は固体リチウム二次電池である、請求項 9 に記載の固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池技術の分野に属し、特に、固体電池用の硫黄系正極活物質及びその調製方法並びに応用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、リチウムを埋め込むことができる材料を負極として使用し、リチウム含有化合物を正極として使用し、情報電子製品、電動車両、電力貯蔵分野で広く使用されている。近年、モバイル電子製品、動力自動車、スマートグリッドの急速な発展に伴い、電池の安全性とエネルギー密度に対する要求が高くなり、安全性とエネルギー密度の高い固体電池が業界の研究の焦点となっている (J. Phys. Chem. C 2018, 122, 14383 - 14389)。

【0003】

30

固体電池は、リチウムイオン電池の電解液の代わりにリチウムイオンを輸送できる固体電解質を用いることで、電池の緻密性と安全性を向上させることができる。しかし、固体電池では、電極材料と固体電解質が固体 - 固体界面を介してリチウムイオンを輸送するため、電極材料には高い動力的性能と低い体積膨張が要求され、固体電池に適した高比エネルギー正極材料を探ることが重要な研究方向となっている (Journal of Power Sources 395 (2018), 414 - 429)。

【0004】

商品化されたリチウムイオン電池は、リチウム含有化合物を正極とし、通常、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、三元材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などの埋め込み正極材料であり、比容量は一般に 200 mAh/g 以下であり、比エネルギーは 900 Wh/kg 以下である。このような正極の動作電圧は、一般に 3.5 ~ 4.2 V に達することができる。

40

【0005】

硫化物系正極材料は、比エネルギーが高く、通常は変換反応正極であり、一般に大きな体積膨張を伴っている。硫化リチウム (Li_2S) を例にとると、その理論比エネルギーは 2600 Wh/kg と高く、過去 10 年間で注目を集めている。ただし、 Li_2S 又は S を正極として使用する Li - S 電池は電圧が高くない、平均動作電圧が 2 V 未満であるため、その応用範囲が制限される。 FeS 、 Fe_2S_3 、 MoS_2 、 NiS などの他の遷移金属硫化物の平均電圧は 1.8 V 未満である (ACS Appl. Mater. Inte

50

r f a c e s 2018, 10, 21084 - 21090)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J . P h y s . C h e m . C 2018, 122, 14383 - 14389

【非特許文献2】J o u r n a l o f P o w e r S o u r c e s 395 (2018), 414 - 429

【非特許文献3】A C S A p p l . M a t e r . I n t e r f a c e s 2018, 10, 21084 - 21090

10

【0007】

動作電圧が低下したときに同じ高い比エネルギーを得るには、電池が、より多くのリチウムイオンが反応に参加することを必要とすることを意味し、同じ比エネルギーに達するには、より多くの正極材料が反応に参加する必要がある、さらに電極材料の体積効果が増加し、電池のサイクルに不利である。

【0008】

したがって、硫化物正極材料の動作電圧を上げると、電池の比エネルギーを高めながら、固体電池の電極材料の体積効果を効果的に改善することができ、それにより、固体電池のサイクル寿命を延ばし、動作電圧の高めは、硫化物系固体電池の応用スペースを拡張するのにも役立つ。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

これに鑑みて、本発明の目的は、現在の既存の固体電池に存在する欠陥に対して、固体電池用の硫黄系正極活物質及びその調製方法並びに応用を提供することであり、当該硫黄系正極活物質は高い比容量と動作電圧を持っている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は、以下の技術的解決手段によって達成される。

【0011】

30

一態様では、本発明は固体電池用の硫黄系正極活物質を提供し、前記硫黄系正極活物質は、30～80重量%の Li_2S と、10～40重量%の LiI 、 LiBr 、 LiNO_3 及び LiNO_2 から選択される1種又は2種以上の第2のリチウム化合物と、0～30重量%の導電性炭素材料と、を含む。

【0012】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記硫黄系正極活物質は、30～70重量%、好ましくは60～70重量%、例えば、70重量%の Li_2S を含む。

【0013】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記硫黄系正極活物質は、15～20重量%の第2のリチウム化合物を含む。

40

【0014】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記第2のリチウム化合物は LiI 及び/又は LiNO_2 である。

【0015】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記硫黄系正極活物質は、10～30重量%、好ましくは10～15重量%の導電性炭素材料を含む。

【0016】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記導電性炭素材料は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ナノカーボンファイバー、及びグラフェンから

50

選択される１種又は２種以上である。

【００１７】

本発明の好ましい実施形態に係る硫黄系正極活物質によれば、ここで、 Li_2S の含有量は６０～７０重量％であり、前記第２のリチウム化合物の含有量は１５～２０重量％である。

【００１８】

本発明の好ましい実施形態に係る硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記硫黄系正極活物質では、 Li_2S 、第２のリチウム化合物、及び導電性炭素材料の重量比は７０：１５～２０：１０～１５である。

【００１９】

本発明にて提供される硫黄系正極活物質によれば、ここで、前記硫黄系正極活物質は、 Li_2S 、前記第２のリチウム化合物、及び前記導電性炭素材料を乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合する方法によって調製される。

【００２０】

他の態様では、本発明は前記硫黄系正極活物質を調製する方法をさらに提供し、前記方法は、 Li_2S 、前記第２のリチウム化合物、及び前記導電性炭素材料を乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合するステップを含む。

【００２１】

本発明にて提供される方法によれば、ここで、前記乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合は、不活性雰囲気下で行われる。いくつかの実施形態では、前記不活性雰囲気は、窒素雰囲気又はアルゴン雰囲気である。

【００２２】

本発明にて提供される方法によれば、ここで、前記乾式ボールミル混合又は湿式ボールミル混合は、１５０～５００回転／分、例えば３００回転／分の回転数で、１～２４時間、好ましくは６～１８時間行われる。

【００２３】

本発明にて提供される方法によれば、ここで、前記湿式ボールミル混合において、無水エタノールを溶媒として使用し、溶媒の量は、好ましくは、前記硫黄系正極活物質の重量の５～１０重量％である。

【００２４】

本発明にて提供される方法によれば、ここで、湿式ボールミル混合を採用する場合、前記方法は、前記湿式ボールミル混合によって得られた混合物を５０～８０℃で真空乾燥するステップをさらに含む。

【００２５】

さらなる態様では、本発明は固体電池用の正極を提供し、前記正極は、６０～９０重量％の前記硫黄系正極活物質、０～２０重量％の導電性添加剤、０～４０重量％の固体電解質、及び０～２０重量％のバインダーを含む組成物を含む。

【００２６】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記組成物中の前記硫黄系正極活物質の含有量は、６０～８０重量％である。

【００２７】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、追加の導電性添加剤を前記組成物に加えることができる。

【００２８】

いくつかの実施形態では、適切な導電性添加剤の例には、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、ナノカーボンファイバー、及びグラフェンが含まれるが、これらに限定されない。

【００２９】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記組成物中の前記導電性添加剤の含有量は、１０～２０重量％である。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、固体電解質を前記組成物に加えることができる。

【0031】

いくつかの実施形態では、適切な固体電解質の例には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、及び $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が含まれるが、これらに限定されない。

【0032】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記組成物中の前記固体電解質の含有量は、10～30重量%であり、好ましくは10～20重量%である。

10

【0033】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記組成物においてバインダーを使用することができる。

【0034】

いくつかの実施形態では、適切なバインダーには、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、及びスチレンブタジエンゴム(SBR)が含まれるが、これらに限定されない。

【0035】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記組成物中の前記バインダーの含有量は、0～10重量%である。

20

【0036】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記正極は集電体をさらに含む。

【0037】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記正極は、当技術分野で知られている方法によって調製することができる。

【0038】

いくつかの実施形態では、前記正極は、前記組成物の成分を錠剤に圧縮するステップを含む方法によって調製することができる。他の実施形態では、前記正極は、前記組成物の成分をスラリーに調製し、またスラリーを集電体にコーティング又は印刷するステップを含む方法によって調製することができる。

30

【0039】

本発明にて提供される正極によれば、ここで、前記集電体はアルミホイルである。

【0040】

さらなる態様では、本発明はさらに固体電池を提供し、前記固体電池は、前記正極、固体電解質シート及び負極を含む。

【0041】

本発明にて提供される固体電池によれば、ここで、前記固体電解質シートは、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ から選択される1種又は2種以上からなる。

40

【0042】

本発明にて提供される固体電池によれば、ここで、前記負極は、金属リチウムシート又は他のリチウム貯蔵負極材料である。本発明において、前記他のリチウム貯蔵負極材料は、当技術分野における従来の負極材料であってもよいが、本発明は、これについて特に制限しない。

【0043】

本発明にて提供される固体電池によれば、ここで、前記固体電池は固体リチウム二次電池である。

【発明の効果】

【0044】

50

従来技術に比べ、本発明は以下の利点を有する。

【0045】

(1) 本発明にて提供される硫黄系正極活物質及び正極は、硫化リチウムの高い正極比容量の利点を維持し、また電池放電電圧を上げる。理論に限定されることを望まないが、本発明の硫黄系正極活物質において、 Li_2S を使用し、また LiI 、 LiBr 、 LiNO_3 又は LiNO_2 などの第2のリチウム化合物を添加することにより、充電するとき、電気陰性度の高い電子吸引基が形成され、電池の放電電圧が上がる。また、第2のリチウム化合物の導入は、正極のイオン伝導性をさらに改善し、硫化リチウムの分解及び硫黄のリチウム化に対する触媒効果を改善し、さらに電極材料の比容量を向上させる。

【0046】

(2) 本発明の硫黄系正極活物質はリチウムを多く含み、電池を初めて充電する際に正極が脱リチウム化され、固体電極は電極変形の原因となる体積膨張を起こさず、細孔を形成し、放電中に構造が復元され、サイクル性能が優れている。

【図面の簡単な説明】

【0047】

以下、図面を参照して本発明の実施形態を詳細に説明する。

【図1】実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の1回目の充放電と2回目の充放電の電圧 - 比容量曲線のグラフである。

【図2】実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池のサイクル図である。

【図3】比較例1の正極活物質を用いた固体電池の1回目の充放電と2回目の充放電の電圧 - 比容量曲線のグラフである。

【図4】実施例9の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の1回目の充放電と2回目の充放電の電圧 - 比容量曲線のグラフである。

【図5】実施例1の硫黄系正極活物質を用いて調製された固体電池のサイクリングなし及び2週サイクリング後の側面走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】比較例2の正極活物質を用いた固体電池の第1週及び第2週サイクリングする時の電圧 - 比容量曲線のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0048】

以下、特定の実施形態と併せて本発明をさらに詳細に説明し、与えられた実施例は、本発明を説明するためだけのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0049】

[実施例1～9]

硫黄系正極活物質の調製方法は次のとおりである。

【0050】

(1) 水分含有量が0.5ppm未満のアルゴン雰囲気下で、 Li_2S 、第2のリチウム化合物、導電性炭素材料を一定の質量配合比で混合し、得られた混合物をボールミルビーズと混合してボールミルジャーに移し、水分含有量が0.5ppm未満のアルゴン雰囲気下で乾式ボールミル又は湿式ボールミルを行い、乾式ボールミル及び湿式ボールミルのパラメータは、回転数300回転/分、時間12時間であり、湿式ボールミルにおいて、硫黄系正極活物質重量の5%を占める無水エタノールを溶媒として添加した。

【0051】

(2) 水分含有量が0.5ppm未満のアルゴン雰囲気下でサンプルを取り出し、ふるいでろ過してボールミルビーズを除去した後、乾式ボールミルによって混合するとき、硫黄系正極活物質を得、湿式ボールミルによって混合するとき、ふるいでろ過して得られた混合物材料を60で12時間真空乾燥し、硫黄系正極活物質を得た。

【0052】

実施例1～9において使用される原料は次のとおりである。

10

20

30

40

カーボンナノチューブ	南京センフォンから購入、工業用グレードのカーボンナノチューブ
グラフェン	南京センフォンから購入、化学グラフェン
ナノカーボンファイバー	日本の東レから購入、商品名K C F - 1 0 0

【 0 0 5 3 】

実施例 1 ～ 9 で調製した硫黄系正極活物質の組成及びプロセスを表 1 に示す。

10

【 0 0 5 4 】

[比較例 1]

第 2 のリチウム化合物を含まない正極活物質を実施例 1 と同じ方法で調製し、その組成及び関連プロセスを表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

[比較例 2]

リン酸鉄リチウムを第 2 のリチウム化合物とする正極活物質を実施例 1 と同じ方法で調製し、その組成及び関連プロセスを表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

表 1 正極活物質の組成配合比及び混合方式

20

	硫化リチウム／第2 のリチウム化合物/ 導電性炭素材料 (重量比)	第2のリチウム 化合物	導電性炭素材料	混合方式
実施例1	70:20:10	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例2	70:20:10	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例3	70:20:10	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例4	70:30:0	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例5	60:30:10	ヨウ化リチウム	グラフェン	乾式ボールミル
実施例6	70:15:15	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	湿式ボールミル
実施例7	70:20:10	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例8	30:40:30	ヨウ化リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
実施例9	70:20:10	亜硝酸リチウム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル
比較例1	90:0:10	ヨウ化リチウム	ナノカーボンフ ァイバー	乾式ボールミル
比較例2	70:20:10	リン酸鉄リチウ ム	カーボンナノチ ューブ	乾式ボールミル

10

20

30

40

固体電池の調製及びその性能テスト

【0057】

1. 正極の調製

正極活物質として、実施例1～9で調製した硫黄系正極活物質及び比較例1～2で調製した正極活物質をそれぞれ使用し、水分含有量が0.5ppm未満のアルゴン雰囲気下で、正極活物質、固体電解質及び導電性添加剤を7:2:1の重量比で秤量して混合し、得られた混合物をボールミルビーズと混合してボールミルジャーに移し、水分含有量が0.5ppm未満のアルゴン雰囲気下で乾式ボールミルを行い、正極材料を得た。ここで、乾

50

式ボールミルのパラメータは、回転数 1 5 0 回転 / 分、時間 2 時間である。

得られた正極材料を 2 0 M P a の圧力下で成形して重量 1 0 m g、直径 4 m m の正極シートを調製した。

正極を調製するための原料は次のとおりである。

導電性添加剤	供給源
カーボンナノチューブ	南京センフオンから購入、工業用グレードのカーボンナノチューブ
グラフェン	南京センフオンから購入、化学グラフェン
ナノカーボンファイバー	日本の東レから購入、商品名 K C F - 1 0 0

10

【 0 0 5 8 】

2 . 電池の組み立て

電池の組み立ては、水分含有量が 0 . 5 p p m 未満のアルゴングローブボックス内で行った。

2 0 M P a の圧力下で成形して厚さ 3 0 0 μ m の固体電解質シートを調製した。

金型を用いて、直径 4 m m の正極シート、厚さ 3 0 0 μ m の固体電解質シート、及び厚さ 8 0 μ m の金属リチウム箔を 2 0 M P a の圧力でコールドプレスして組み立て、二次固体電池を調製した。

20

【 0 0 5 9 】

3 . 性能テスト

武漢市藍電電子株式会社から購入した C T 2 0 0 1 A 型充放電計を使用して、二次固体電池に定電流充放電を行い、0 . 0 5 C の倍率で電池のサイクルテストを行い、テスト温度は 6 0 である。電圧範囲は 1 . 5 ~ 3 . 6 V (v s . L i / L i +) であり、結果を表 2 に示す。

表 2 二次固体電池の組み立て及び性能

30

実施例	導電性添加剤	固体電解質	正極放電比 容量 (mA h / g)
実施例 1	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	883
実施例 2	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	822
実施例 3	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	782
実施例 4	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	106
実施例 5	グラフェン	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	462
実施例 6	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	865
実施例 7	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	512
実施例 8	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	412
実施例 9	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	762
比較例 1	ナノカーボンファイバー	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	469
比較例 2	カーボンナノチューブ	$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$	351

10

20

30

40

50

【0060】

図1は、実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の充放電曲線を示す。図1からわかるように、充電の第1週目にはまず硫化リチウムが分解し、次いでヨウ化リチウムが分解し、ヨウ化リチウム分解電圧プラトーが高く、放電の第1週目にはヨウ化リチウム放電プラトーが現われないが、硫化リチウムの放電プラトーが改善され、サイクリングの第2週目には同様に高いヨウ化リチウム分解電圧プラトーが現われ、電気陰性度の高いヨウ素イオンの電子吸引効果を示している。また、図1からわかるように、実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の第1の放電プラトーが2.31~2.42V (vs. Li/Li^+) にあり、 $\text{Li}-\text{S}$ 電池の放電プラトーよりも明らかに高い(図3参照)。

【0061】

図2は、実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の223週のサイクル曲線を示す。図2からわかるように、実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池は、優れたサイクル性能を有する。

【0062】

図3は、比較例1の正極活物質を用いた固体電池の1回目の充放電と2回目の充放電の電圧-比容量曲線のグラフを示す。図3からわかるように、比較例1の正極活物質を用いた $\text{Li}-\text{S}$ 電池の放電プラトーは1.71~2.13V (vs. Li/Li^+)にある。

【0063】

図4は、実施例9の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の充放電曲線を示す。図4からわかるように、実施例9の硫黄系正極活物質を用いた固体電池は同様に改善された第1の放電プラトーを有し、それは2.26~2.35V (vs. Li/Li^+)にある。

【0064】

図5は、実施例1の硫黄系正極活物質を用いた固体電池の2週充放電サイクリング後の正極体積変形を示す。図5からわかるように、前記リチウム含有硫黄系正極活物質を含む固体電池正極を使用する場合、電池を充電する時、正極が脱リチウム化され、固体電極は

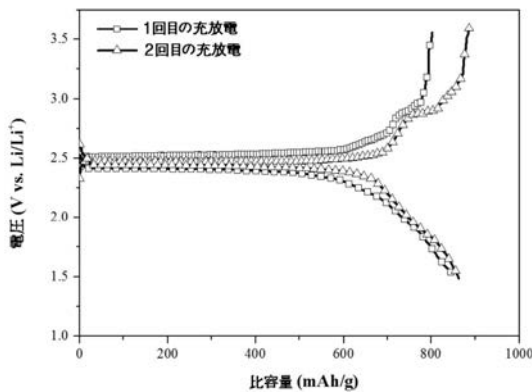
電極変形の原因となる体積膨張を起こさず、細孔を形成し、放電中に構造が復元される。実施例 1 の硫黄系正極活物質を用いた正極は、2 週サイクリングした後の体積変化率がわずか 6.42%である。

【0065】

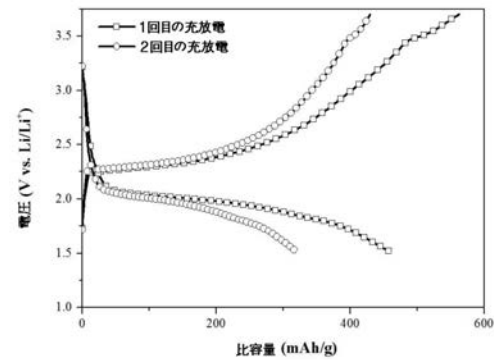
さらに、図 6 は、比較例 2 の正極活物質を用いた固体電池の第 1 週及び第 2 週サイクリングする時の電圧 - 比容量曲線のグラフを示す。図 6 からわかるように、第 2 のリチウム化合物としてリン酸鉄リチウムを添加した電池の放電プラトーは 1.81 ~ 2.11 V (vs. Li/Li^+) にあり、比較例 1 に比べ、改善されず、つまり、高放電プラトーを有する正極材料を硫化リチウムと簡単に混合するだけでは、固体電池の性能、特に固体リチウム硫黄電池の放電プラトーを著しく改善することはできない。

10

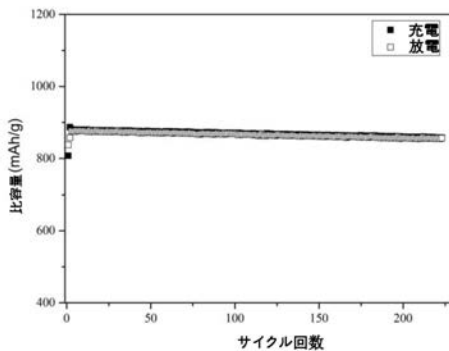
【図 1】



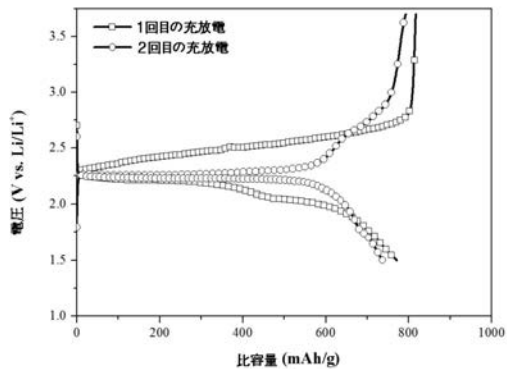
【図 3】



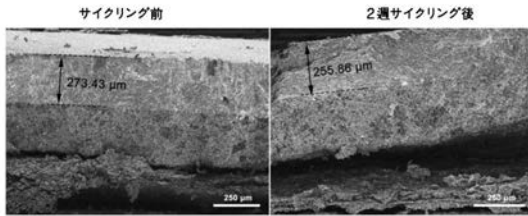
【図 2】



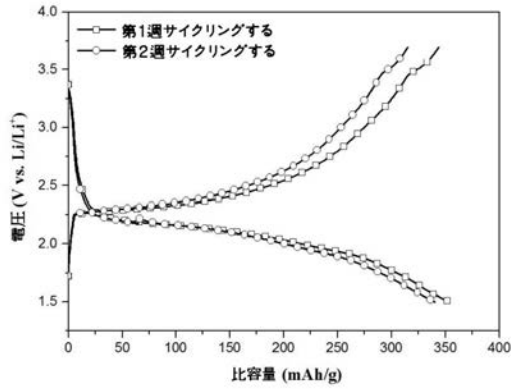
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/099427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/58(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 锂硫, 电池, 添加剂, 正极, 锂化合物, 锂盐, lithium sulfur, batter+, positive, cathode, halide?, sulfide, LiI, LiBr, LiNO3, LiNO2		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016063877 A1 (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION) 28 April 2016 (2016-04-28) description, paragraphs [0010]-[0045]	1-10
PX	CN 109509872 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 22 March 2019 (2019-03-22) description, paragraphs [0003]-[0027]	1-10
A	CN 103296251 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 11 September 2013 (2013-09-11) entire document	1-10
A	CN 102683659 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 September 2012 (2012-09-19) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
15 October 2019		18 November 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/099427

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016063877	A1	28 April 2016	CN	107078295	A	18 August 2017
				JP	6529508	B2	12 June 2019
				JP	WO2016063877	A1	31 August 2017
				US	2017317337	A1	02 November 2017
				KR	20170068448	A	19 June 2017
CN	109509872	A	22 March 2019	None			
CN	103296251	A	11 September 2013	CN	103296251	B	26 August 2015
CN	102683659	A	19 September 2012	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/099427

A. 主题的分类 H01M 4/58(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:锂硫, 电池, 添加剂, 正极, 锂化合物, 锂盐, lithium sulfur, batter+, positive, cathode, halide?, sulfide, LiI, LiBr, LiNO3, LiNO2		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	WO 2016063877 A1 (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION) 2016年 4月 28日 (2016 - 04 - 28) 说明书第[0010]-[0045]段	1-10
PX	CN 109509872 A (中南大学) 2019年 3月 22日 (2019 - 03 - 22) 说明书第[0003]-[0027]段	1-10
A	CN 103296251 A (浙江大学) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 全文	1-10
A	CN 102683659 A (中国科学院物理研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2019年 10月 15日		国际检索报告邮寄日期 2019年 11月 18日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 曹鹏 电话号码 86-(10)-53961289

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/099427

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2016063877	A1	2016年 4月 28日	CN	107078295	A	2017年 8月 18日
				JP	6529508	B2	2019年 6月 12日
				JP	W02016063877	A1	2017年 8月 31日
				US	2017317337	A1	2017年 11月 2日
				KR	20170068448	A	2017年 6月 19日
CN	109509872	A	2019年 3月 22日	无			
CN	103296251	A	2013年 9月 11日	CN	103296251	B	2015年 8月 26日
CN	102683659	A	2012年 9月 19日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0562 (2010.01)		H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M	10/052	

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100099508

弁理士 加藤 久

(74)代理人 100182567

弁理士 遠坂 啓太

(74)代理人 100219483

弁理士 宇野 智也

(72)発明者 ホアン, シュエジエ

中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京, ハイディアンの ディストリクト, チョン クワン ツン
ナン サン ストリート, ナンバー 8

(72)発明者 ユー, ハイロン

中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京, ハイディアンの ディストリクト, チョン クワン ツン
ナン サン ストリート, ナンバー 8

(72)発明者 ジャン, ユエンジエ

中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京, ハイディアンの ディストリクト, チョン クワン ツン
ナン サン ストリート, ナンバー 8

(72)発明者 チー, ウェンビン

中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京, ハイディアンの ディストリクト, チョン クワン ツン
ナン サン ストリート, ナンバー 8

(72)発明者 ジャオ, ウェンウー

中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京, ハイディアンの ディストリクト, チョン クワン ツン
ナン サン ストリート, ナンバー 8

F ターム(参考) 5H017 AA03 AA04 AS02 CC01 EE05

5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM12 CJ08 CJ28 DJ07 EJ01 HJ01
HJ02

5H050 AA07 AA08 BA17 CA11 CB12 DA02 DA08 DA09 DA10 DA11
EA08 EA11 EA15 EA23 EA24 GA10 GA27 HA01 HA02 HA20