

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6531887号

(P6531887)

(45) 発行日 令和1年6月19日 (2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日 (2019.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)

H O 1 M 4/13

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-54621 (P2014-54621)
 (22) 出願日 平成26年3月18日 (2014.3.18)
 (65) 公開番号 特開2015-176849 (P2015-176849A)
 (43) 公開日 平成27年10月5日 (2015.10.5)
 審査請求日 平成28年12月26日 (2016.12.26)

前置審査

(73) 特許権者 000214250
 ナガセケムテックス株式会社
 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 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 青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極合材及び全固体型リチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] 硫黄及び/又はその放電生成物、

[B] イオン伝導性物質、並びに、

[C] 1 S / c m 以上の導電率を有する導電性高分子で被覆された、B E T 比表面積が 1 0 0 0 m² / g 以上の活性炭

の成分を含み、成分 [A] の含有量が正極合材全体の 4 0 重量 % 以上である、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いられることを特徴とする正極合材。

【請求項2】

成分 [B] が 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) 又は L i と S と P とを含む複合化物であり、P の重量比が 0 . 1 5 ~ 0 . 5 5 である、請求項 1 に記載の正極合材。

【請求項3】

少なくとも L i₂ S と S と P とを、又は、少なくとも L i₂ 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 L i と S と P とを含む複合化物を得る工程を含む、請求項 2 に記載の正極合材の製造方法。

【請求項4】

M_z S (ここで、M は、S i、G e、B 又は A l を表わし、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

10

20

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 Li と S と P とを含む複合化合物を得る工程を含む、請求項2に記載の正極合材の製造方法。

【請求項5】

請求項1又は2に記載の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備えることを特徴とする全固体型リチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【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 1672mAh/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。

20

【0004】

これに対し、全固体型リチウム硫黄電池は、多硫化リチウムが電解質溶液に溶解出す問題が生じないため、電池の充放電容量の維持や長寿命化に適している。また、可燃性の有機溶媒を含まないため液漏れや発火のおそれがなく安全性を確保できる点や、セパレータが不要である点等、全固体型リチウム硫黄電池の持つ優れた特性に注目が集まっている。

全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層中においては、下記式(1)に示す可逆反応のうち、放電時には右向きの反応が、充電時には左向きの反応が、それぞれ優位に進行している。

30



【0005】

しかしながら、全固体型リチウム硫黄電池では、負極、固体電解質層及び正極合材層が実質的に溶媒を含有せず、また、正極活物質として正極合材層に含まれる硫黄が電気絶縁性であるため、正極合材層における電子伝導性及びリチウムイオン伝導性が非常に低い。特に、正極合材中に硫黄を高い比率で充填した場合は、充放電に際して上記式(1)に示す反応の反応性が乏しく、十分な充放電容量を確保することができないという課題があった。

【0006】

特許文献1には、全固体リチウム電池の正極に用いる電極材料として、硫黄、導電性物質、並びに、リチウム原子、リン原子及び硫黄原子を含む固体電解質を含む電極材料が提案されている。この文献では、上述した電極材料によれば、全固体リチウム電池の電池性能を高めることができるとされている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2013/076955号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

しかしながら、実際のところ、特許文献 1 に記載された全固体リチウム電池用電極材料では、スマートフォンやパソコン等の低出力用途を想定したとしても非実用的な低電流で使用する場合はまだしも、実用的な電流で使用する場合には十分な充放電容量を確保することが困難であった。

即ち、従来の正極合材層を備えた全固体型リチウム硫黄電池では、充放電容量について未だ改善の必要があり、実用的な高電流での使用にも耐え得る全固体型リチウム硫黄電池を実現する上で、硫黄の持つ優れた物性を活かしてきいていないとの課題があった。

【 0 0 0 9 】

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

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

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、導電材として、 1 S / cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭を用いることにより、電気絶縁体の正極活物質を正極合材中に高い比率で充填した状態においても、正極合材内の電子抵抗を効果的に低減できるため、上記式 (1) で示す反応の反応性が向上する結果、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材当たりの充放電容量、特に高電流を流した際の充放電容量が向上するとの新たな知見を得、この知見に基づき本発明を完成した。

20

【 0 0 1 1 】

即ち、本発明の正極合材は以下に関する：

【 1 】

【 A 】硫黄及び / 又はその放電生成物、

【 B 】イオン伝導性物質、並びに、

【 C 】 1 S / cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭

の成分を含み、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；

30

【 2 】

活性炭の B E T 比表面積が $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である、【 1 】の正極合材；

【 3 】

導電材料が導電性高分子である、【 1 】又は【 2 】の正極合材；

【 4 】

成分【 B 】が $\text{P}_x \text{S}_y$ (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) 又は Li と S と P とを含む複合化合物であり、 P の重量比が $0.15 \sim 0.55$ である、【 1 】～【 3 】のいずれかの正極合材；

【 5 】

Li と S と P とを含む複合化合物が、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することにより得られたものである、【 4 】の正極合材；

40

【 6 】

Li と S と P とを含む複合化合物が、 $\text{M}_z \text{S}$ (ここで、 M は、 Si 、 Ge 、 B 又は Al を表わし、 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ことにより得られたものである、【 5 】の正極合材；

【 7 】

成分【 A 】の含有量が正極合材全体の 40 重量%以上である、【 1 】～【 6 】のいずれか

50

の正極合材；

[8]

[1] ~ [7] のいずれかの正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備えることを特徴とする全固体型リチウム硫黄電池。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明の正極合材は、導電材として、 1 S / cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭を用いるため、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層として用いた場合に、正極合材にて正極活物質である硫黄及び／又はその放電生成物の含有率を高くした場合においても、電子抵抗を低い状態に維持できるため、充放電特性に優れた全固体型リチウム硫黄電池を提供することができる。特に、低電流（例えば、 $0.1 \sim 0.5\text{ mA / cm}^2$ 程度）で使用した場合は勿論のこと、高電流（例えば、 1 mA / cm^2 以上）で使用した場合でも高い充放電容量を有する点で本発明は優れる。

10

また、本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層を備えるため、充放電特性に優れる。

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

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

20

< < 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] 硫黄及び／又はその放電生成物、

[B] イオン伝導性物質、並びに、

[C] 1 S / cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭

の成分を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

< 硫黄及び／又はその放電生成物 [A] >

本発明の正極合材は、正極活物質として上記硫黄及び／又はその放電生成物 [A] を含有する（以下、成分 [A] ともいう）。

30

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。

【 0 0 1 5 】

上記硫黄及び／又はその放電生成物 [A] は、正極合材中での反応性を向上させる目的で、後述するイオン伝導性物質 [B] や導電材 [C] といった他の成分と混合する前に、予め 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）や単体リンと混合したものをを用いても良い（イオン伝導性物質 [B] が P_xS_y の場合について、イオン伝導性物質 [B] としての P_xS_y の全て又は一部を上記硫黄及び／又はその放電生成物 [A] と予め混合しても良い）。この場合、 P_xS_y 又は単体リンは、上記硫黄及び／又はその放電生成物 [A] に対して1～35重量%の使用量であることが好ましい。

40

【 0 0 1 6 】

< イオン伝導性物質 [B] >

上記イオン伝導性物質 [B] 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（以下、成分 [B] ともいう）。

上記イオン伝導性物質 [B] 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

50

伝導性物質を使用することができる。

上記イオン伝導性物質 [B] 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、 $P_x S_y$ (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)、 Li と S と P とを含む複合化物等が挙げられる。

これらは、単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【 0 0 1 7 】

また、上記イオン伝導性物質 [B] がリンを含有する場合、リンの重量比が $0.15 \sim 0.55$ であることが好ましい。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、全固体型リチウム硫黄電池の充放電容量をさらに向上させることができる。

10

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、好ましくない。

【 0 0 1 8 】

上記 Li と S と P とを含む複合化物としては、少なくとも $Li_2 S$ 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 $Li_2 S$ と S と P との複合化物という) や、少なくとも $Li_2 S$ 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た複合化物 (以下、単に $Li_2 S$ と $P_x S_y$ との複合化物という) が好ましい。

20

その理由は、メカニカルミリング処理することで簡単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。

【 0 0 1 9 】

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。

30

【 0 0 2 0 】

上記イオン伝導性物質 [B] が、上記 $Li_2 S$ と S と P との複合化物及び上記 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ 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、 $Li_2 S$ 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 $0.15 \sim 0.55$ となる量であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

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。

40

なお、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ とが複合化したものか、又は、 $Li_2 S$ と $P_x S_y$ 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、 $Li_2 S$ と $P_2 S_5$ との複合化物の場合、複合化に使用した原料である $P_2 S_5$ 由来の 300 cm^{-1} のピークが消失するか、又は、 400 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、 $Li_2 S$ と $P_2 S_5$ とが複合化したことを確認することができる。

【 0 0 2 2 】

上記 Li と S と P とを含む複合化物は、イオン伝導性をさらに向上させることができる場合があることから、 $M_z S$ (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、 $Li_2 S$ 、 S 及び P 、又は、 $Li_2 S$ 及び $P_x S$

50

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。

【0023】

また、同様の理由で、上記LiとSとPとを含む複合化合物は、リチウム塩やリチウム窒化物を更に含んでも良い。

上記リチウム塩としては特に限定されないが、例えば、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 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。

【0024】

<導電材[C]>

本発明の正極合材は、電子伝導体として 1 S/cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭を含有する(以下、導電材[C]ともいう)。

【0025】

上記導電材[C]に用いる活性炭のBET比表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。

上記BET比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、硫黄及び/又はその放電生成物[A]との反応界面の面積が小さくなる結果、反応抵抗が増大し、充放電容量が小さくなることがある。

一方、本発明における活性炭のBET比表面積の好ましい上限は、 $5000\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0026】

本明細書において、BET比表面積とは、Brenauer-Emmet-Telle(BET)法により求めた比表面積をいい、具体的には、導電性カーボンのサンプルを液体窒素温度下において、サンプルに窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて求めた比表面積をいう。

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。

【0027】

上記活性炭を被覆するための 1 S/cm 以上の導電率を有する導電材料としては特に限定されないが、例えば、ファーンেসブラック(中空シェル構造を有するファーンেসブラックを含む)、カーボンナノチューブ、グラフェン、金属微粒子、金属ナノワイヤ、金属メッシュ、導電性高分子等が挙げられる。

【0028】

上記中空シェル構造を有するファーンেসブラックとは、導電性ファーンেস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ンেস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。

【0029】

導電性高分子としては特に限定されず、従来公知の導電性高分子を用いることができ、具体例としては、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリナフタレン、これらの誘導体、及び、これらとポリ陰イオン(ドーパント)との複合体等が挙げられる。

これらの導電性高分子は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0030】

導電性高分子としては、ポリ(3,4-二置換チオフェン)、又は、ポリ(3,4-二置換チオフェン)がより好ましい。導電性や化学的安定性に極めて優れているからである。

【0031】

ポリ(3,4-二置換チオフェン)としては、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフェン)

10

20

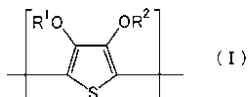
30

40

50

又はポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフエン)が特に好ましく、ポリ(3,4-ジアルコキシチオフエン)又はポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフエン)としては、以下の式(I)：

【化1】



〔式中、R¹及びR²は互いに独立して水素原子又はC₁～C₄のアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²が結合している場合にはC₁～C₄のアルキレン基を表す〕
で示される反復構造単位からなる陽イオン形態のポリチオフエンが挙げられる。

10

【0032】

C₁～C₄のアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

また、R¹及びR²が結合している場合、C₁～C₄のアルキレン基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基、1-メチル-1,2-エチレン基、1-エチル-1,2-エチレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基等が挙げられる。これらの中では、メチレン基、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基が好ましく、1,2-エチレン基がより好ましい。

20

C₁～C₄のアルキル基、及び、C₁～C₄のアルキレン基は、その水素の一部が置換されていても良い。C₁～C₄のアルキレン基を有するポリチオフエンとしては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)が特に好ましい。

【0033】

上述のポリ(3,4-二置換チオフエン)やポリ(3,4-二置換チオフエン)としては、導電性や溶媒中での分散安定性を向上させる目的で、ポリ陰イオンとの複合体を形成させたものを用いても良い。

ポリ陰イオンとしては、特に限定されないが、例えば、カルボン酸ポリマー類(例えば、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリメタクリル酸等)、スルホン酸ポリマー類(例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリイソプレンスルホン酸等)等が挙げられる。これらのカルボン酸ポリマー類及びスルホン酸ポリマー類はまた、ビニルカルボン酸類及びビニルスルホン酸類と他の重合可能なモノマー類、例えば、アクリレート類、スチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物との共重合体であっても良い。これらの中では、ポリスチレンスルホン酸が特に好ましい。

30

【0034】

上記導電材〔C〕は、例えば、1S/cm以上の導電率を有する導電材料を含む溶液又は分散液に活性炭を浸漬し、活性炭を上記導電材料で被覆する工程(a)、及び、工程(a)で得られた1S/cm以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭を溶液又は分散液から分離する工程(b)を経て得ることができる。

【0035】

1S/cm以上の導電率を有する導電材料を溶解又は分散させる溶媒又は分散媒としては、上記導電材料を溶解又は分散させるために通常使用されるものを使用すれば良い。

40

【0036】

工程(a)では、必要に応じて、超音波処理、攪拌処理等の処理を行っても良い。

超音波処理は、活性炭の二次粒子の分散を目的に行うものであり、その条件は特に限定されないが、例えば、発振周波数20～50Hzの条件下、1～500分間行うことができる。

攪拌処理は、特に限定されないが、例えば、マグネチックスターラー、メカニカルスターラー、振とう機等を用いて、使用する溶媒の融点より高く、沸点以下の温度範囲で10分間～500時間の条件で行うことができる。

50

これらの処理を行うことより、活性炭をより均一に上記導電材料で被覆することができる。

【0037】

工程(b)における、工程(a)で得られた 1 S/cm 以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する方法としては、特に限定されないが、溶媒留去、濾過、遠心分離、デカンテーション等の公知の方法を用いることができる。濾過としては、特に限定されないが、例えば、自然濾過、吸引濾過(減圧濾過)、加圧濾過、遠心濾過等を採用することができる。

【0038】

工程(a)及び工程(b)に加えて、工程(b)において分離された活性炭を加熱処理する工程(c)を行っても良い。工程(c)を行うことにより、上記導電材料で被覆された活性炭に残存する溶媒をより確実に除去することができる。

なお、工程(c)においては、複数回の加熱処理を、温度条件を変えながら段階的に行っても良い。

【0039】

工程(c)における、上記導電材料で被覆された活性炭の加熱処理は、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、1秒間~100時間行うことができる。また、導電性高分子といった導電材料が分解しない条件で、減圧して行っても良い。加熱処理(工程(c)において、複数回の加熱処理を温度条件を変えながら段階的に行う場合には、最後の加熱処理)の温度は、特に限定されないが、60以上とすることが好ましく、100以上とすることがより好ましい。温度が60未満であると、溶媒が残存する場合がある。加熱処理の温度の上限は特に限定されないが、250とすることが好ましい。

なお、加熱処理は、従来公知の乾燥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。

【0040】

本製造方法において、導電材料の種類と量、溶媒・分散媒の種類と量、活性炭の導電材料溶液・分散液への浸漬時間、攪拌条件、各工程における温度等を調整することにより活性炭を被覆する導電材料の膜厚を制御することができる。例えば、導電材料の膜厚を厚くするためには、初めは温度を高くして導電材料溶液の濃度を高めておき、活性炭の被覆に伴い導電材料溶液の濃度が低下するに従い、導電材料の飽和濃度を超えないように注意しながら、徐々に温度を下げて行くと良い。

本発明の正極合材において、導電材[C]は、活性炭が 1 S/cm 以上の導電率を有する導電材料によって $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚で被覆されたものであることが好ましい。

また、本発明の正極合材において、導電材[C]における 1 S/cm 以上の導電率を有する導電材料の含有量は、0.5重量%以上であることが好ましい。

【0041】

本発明の正極合材において、硫黄及び/又はその放電生成物[A]の含有量は、硫黄及び/又はその放電生成物[A]、イオン伝導性物質[B]、並びに、導電材[C]の合計量の40重量%以上であることが好ましい。

硫黄及び/又はその放電生成物[A]成分の含有量が硫黄及び/又はその放電生成物[A]、イオン伝導性物質[B]、並びに、導電材[C]の合計量の40重量%未満では、硫黄当たりの充放電容量は大きくなるものの、正極合材当たりの充放電容量には限界があり、電池とした際に十分な性能に達しない可能性がある。

また、イオン伝導性物質[A]成分の含有量は、硫黄及び/又はその放電生成物[A]、イオン伝導性物質[B]、並びに、導電材[C]の合計量の70重量%以下であることが好ましい。硫黄及び/又はその放電生成物[A]成分の含有量が硫黄及び/又はその放電生成物[A]、イオン伝導性物質[B]、並びに、導電材[C]の合計量の70重量%を超えると、イオン伝導性物質[B]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。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

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

イオン伝導性物質〔 B 〕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もある。

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〔 B 〕の正極合材に占める割合が小さくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることもある。

10

【 0 0 4 3 】

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。

【 0 0 4 4 】

< 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（ P T F E ）、ポリフッ化ビニリデン（ P V D F ）、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（ F E P ）、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（ P F A ）、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（ E T F E 樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ P C T F E ）、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（ 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、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸リチウム等が挙げられる。

20

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良い。

30

【 0 0 4 5 】

本発明の正極合材が上記バインダーを混合して得られたものである場合、その含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中0.01～10重量％であることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

< 溶媒 >

上記溶媒を混合して得られた正極合材では、正極合材層を作製しやすくなる。上記溶媒は、正極合材層を作製する際、乾燥により除去される。

40

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。

【 0 0 4 7 】

本発明の正極合材が上記溶媒を混合して得られたものである場合、その含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中10～99重量％であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

50

< 正極合材の作製方法 >

本発明の正極合材は、上記硫黄及び／又はその放電生成物〔Ａ〕、上記イオン伝導性物質〔Ｂ〕、並びに、上記導電材〔Ｃ〕、更には、必要に応じてバインダー、溶媒等の任意成分を混合することにより得ることができる。

これらを混合する方法としては、特に限定されず従来公知の方法を用いることができるが、例えば、遊星ボールミル（フリッチュ社製）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、コスモス（川崎重工業社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ノビルタNOB（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）、シートコンポーザ（徳寿工作所社製）、ナノソニックミル（井上製作所社製）、ニーダー（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）、振動ミル（マツボー社製）等を用いて混合する方法等が挙げられる。

10

【 0 0 4 9 】

上記正極合材の作製においては、各成分を混合した後、加熱処理を行っても良い。

この理由は、正極合材が含有する硫黄及び／又はその放電生成物〔Ａ〕、イオン伝導性物質〔Ｂ〕、並びに、導電材〔Ｃ〕の接触界面を強固にすることができ、界面抵抗を低減することができるからである。

上記加熱処理は、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、空気等の雰囲気下、80～250、好ましくは100～200の条件で、1秒間～10時間行うことができる。

20

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良い。

【 0 0 5 0 】

< 全固体型リチウム硫黄電池 >

次に、本発明の全固体型リチウム硫黄電池について説明する。

本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備える。

【 0 0 5 1 】

本明細書において、「全固体型」とは、電解質として高分子固体電解質及び／又は無機固体電解質を用いたものであり、負極、固体電解質層及び正極合材層に実質的に溶媒を含有しないものをいう。

30

なお、本明細書において、「実質的に溶媒を含有しない」とは、溶媒が微量に残存しても良いことを意味する。

【 0 0 5 2 】

本発明の全固体型リチウム硫黄電池は、例えば、負極、固体電解質層、正極合材層が順に積層され、その両側に集電体（負極集電体、正極集電体）が配置された構造とすることが出来る。

以下、集電体（負極集電体、正極集電体）、負極、固体電解質層、正極合材層のそれぞれについて順に説明する。

40

【 0 0 5 3 】

< 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 5 4 】

< 負極 >

50

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。

10

【0055】

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。

【0056】

20

<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良い。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。

【0057】

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。

30

【0058】

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。

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。

40

【0059】

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良い。

50

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。

【0060】

<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。

【0061】

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。

【0062】

<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。

【0063】

<全固体型リチウム硫黄電池の用途>

上記全固体型リチウム硫黄電池の用途としては、特に限定されないが、例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車等、高いエネルギー密度が要求される電気製品に好適に用いることができる。

【実施例】

【0064】

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。

【0065】

1. イオン伝導性物質 [B] の調製

(合成例 1)

Li₂S と P₂S₅ を 60 : 40 のモル比となるように Li₂S (フルウチ化学社製) を 284 mg、P₂S₅ (アルドリッチ社製) を 916 mg 秤量し、乳鉢で混合したものを遊星ボールミル (Frisch社製 premium line P-7、公転半径 0.07 m、自転半径 0.0235 m、自転と公転の比 = -2) にて 5 mm のジルコニアボール約 180 g とともに 90 ml のポットにて自転速度 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 [B] を得た。得られたイオン伝導性物質 [B] の導電率は、0.025 mS / cm であった。

10

【0066】

2. 導電材 [C] の調製

活性炭として活性炭 A (関西熱化学社製、比表面積 3000 m² / g)、及び、活性炭 B (クラレ社製、比表面積 2000 m² / g) の炭素材料を使用した。

活性炭を被覆するための導電材料 C として、ポリ 3,4-エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホネート (PEDOT / PSS) の水分散液である Clevis & #8482; PH500 (ヘレウス社製、1% PEDOT / PSS 水分散液)、及び、導電材料 D としてポリアニリン (PAN、三陽色素社製) を N-メチルホルムアミドに 1% 溶解した溶液を用いた。

20

【0067】

(合成例 2)

425 mg の活性炭 A と 7.5 g の導電材料 C (固形分 75 mg)、2.0 g の水及び 0.5 g の N-メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 15%)。

【0068】

(合成例 3)

475 mg の活性炭 A と 2.5 g の導電材料 C (固形分 25 mg)、7.0 g の水及び 0.5 g の N-メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 5%)。

30

【0069】

(合成例 4)

495 mg の活性炭 A と 0.5 g の導電材料 C (固形分 5 mg)、9.0 g の水及び 0.5 g の N-メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 1%)。

【0070】

(合成例 5)

497.5 mg の活性炭 A と 0.25 g の導電材料 C (固形分 2.5 mg)、9.25 g の水及び 0.5 g の N-メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 0.5%)。

40

【0071】

(合成例 6)

450 mg の活性炭 B と 5.0 g の導電材料 C (固形分 50 mg)、4.5 g の水及び 0.5 g の N-メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 10%)。

【0072】

50

(合成例 7)

475 mg の活性炭 B と 2.5 g の導電材料 C (固形分 25 mg)、7.0 g の水及び 0.5 g の N - メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PEDOT / PSS は固形分の 5%)。

【0073】

(合成例 8)

485 mg の活性炭 B と 1.5 g の導電材料 C (固形分 15 mg)、8.0 g の水及び 0.5 g の N - メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た。(PEDOT / PSS は固形分の 3%)

10

【0074】

(合成例 9)

475 mg の活性炭 B と 2.5 g の導電材料 D (固形分 25 mg)、7.0 g の水及び 0.5 g の N - メチルホルミアミドをスターラーで 3 日間攪拌し、その後、減圧にて溶媒を留去し、得られた粉末を水洗いし、120 で 3 日間減圧乾燥することで導電材料 [C] を得た (PAN は固形分の 5%)。

3. 正極合材の作製

(比較例 1)

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

20

【0075】

(実施例 1)

硫黄及び / 又はその放電生成物 [A] としての硫黄 (アルドリッチ社製)、イオン伝導性物質 [B] として合成例 1 で得たイオン伝導性物質、及び、導電材 [C] として合成例 2 の導電材を用いたこと以外、比較例 1 と同様の混合処理により正極合材を得た。

30

【0076】

(比較例 2)

導電材 [C] として活性炭 B を用いたこと以外、比較例 1 と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0077】

(実施例 2)

導電材 [C] として合成例 3 の導電材を用いたこと以外、比較例 1 と同様の混合処理により正極合材を得た。

40

【0078】

(実施例 3)

導電材 [C] として合成例 4 の導電材を用いたこと以外、比較例 1 と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0079】

(実施例 4)

導電材 [C] として合成例 5 の導電材を用いたこと以外、比較例 1 と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0080】

(実施例 5)

50

導電材〔C〕として合成例6の導電材を用いたこと以外、比較例1と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0081】

（実施例6）

導電材〔C〕として合成例7の導電材を用いたこと以外、比較例1と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0082】

（実施例7）

導電材〔C〕として合成例8の導電材を用いたこと以外、比較例1と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0083】

（実施例8）

導電材〔C〕として合成例9の導電材を用いたこと以外、比較例1と同様の混合処理により正極合材を得た。

【0084】

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1～8及び比較例1～2で作製した正極合材を6.3mgとなるようにそれぞれ入れ、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。

【0085】

4．評価方法

（充放電試験）

作製した全固体型リチウム硫黄電池を用い、充放電装置（ACD-M01A、アスカ電子株式会社製）にて、カットオフ電圧をそれぞれ0.5V（放電）、2.5V（充電）とし、 $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で充放電を5サイクル繰り返し、5サイクル目の正極合材重量当たりの放電容量を測定し、表1に示す。

なお、表1には特に示していないが、5サイクル目の正極合材重量当たりの充電容量は、5サイクル目の正極合材重量当たりの放電容量とほぼ同じであった。

表1において、〔A〕、〔B〕及び〔C〕はそれぞれ硫黄及び/又はその放電生成物〔A〕、イオン伝導性物質〔B〕及び導電材〔C〕を意味する。

【0086】

10

20

30

40

【表 1】

活性炭	1S/cm以上の導電率を有する導電材料	[C]における導電材料の含有量(重量%)	[A]+[B]、及び[C]の配合比(重量比)	
			[A]:[B]:[C]=60:30:10	
			1.6mA/cm ² 充放電時の5サイクル目の正極合材当たりの放電容量(mAh/g)	
A	C	15	実施例1	433
		5	実施例2	457
		1	実施例3	433
		0.5	実施例4	427
	-	0	比較例1	382
B	C	10	実施例5	415
		5	実施例6	395
		3	実施例7	452
	D	5	実施例8	390
	-	0	比較例2	367

10

【0087】

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、電子伝導体として1S/cm以上の導電率を有する導電材料で被覆された活性炭に用いることにより、実用的な高電流を流した際の正極合材当たりの充放電容量に優れた全固体型リチウム硫黄電池を得ることができ

20

ることが明らかとなった。
 なお、本発明では、正極合材当たりの充放電容量が390mAh/g以上であれば良好な正極合材であると考えている。

フロントページの続き

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

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