

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6278301号
(P6278301)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 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

H O 1 M 10/058 (2010. 01)

H O 1 M 10/058

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

H O 1 M 4/36 C

請求項の数 7 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-223226 (P2013-223226)
 (22) 出願日 平成25年10月28日 (2013. 10. 28)
 (65) 公開番号 特開2015-88232 (P2015-88232A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)
 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 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 播磨事業所内
 (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 播磨事業所内
 審査官 宮田 透

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法、薄膜硫黄被覆活性炭、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】

硫黄溶液に B E T 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程 (a)、及び、

工程 (a) で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程 (b) を含む、膜厚 $0.2 \sim 1.4 \text{ nm}$ の硫黄で被覆された、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材用薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法。

【請求項2】

工程 (b) において分離された、硫黄で被覆された活性炭を加熱処理する工程 (c) をさらに含む、

請求項1記載の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法。

【請求項3】

工程 (c) において、加熱処理の温度は 60 以上である、請求項2記載の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法。

【請求項4】

工程 (c) において、加熱処理の温度は 100 以上である、請求項3記載の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法。

【請求項5】

膜厚は $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法。

【請求項 6】

硫黄溶液に BET 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程 (a)、
工程 (a) で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程 (b)、及び、
工程 (b) で得られた膜厚 $0.2 \sim 1.4 \text{ nm}$ の硫黄で被覆された薄膜硫黄被覆活性炭及び固体電解質を混合し、正極合材を得る工程を含む、全固体型リチウム硫黄電池に用いる正極合材の製造方法。

【請求項 7】

硫黄溶液に BET 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程 (a)、
工程 (a) で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程 (b)、
工程 (b) で得られた膜厚 $0.2 \sim 1.4 \text{ nm}$ の硫黄で被覆された薄膜硫黄被覆活性炭及び固体電解質を混合し、正極合材を得る工程、及び、
得られた正極合材を固体電解質層の片面に堆積させる工程を含む、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の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法、薄膜硫黄被覆活性炭、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。

【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。この問題を改善するために、硫黄がコーティングされた多孔性導電材を含むカソード電極を用いた液体型リチウム硫黄電池が開示されている（特許文献 1）。

【0004】

一方、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からは、液体型リチウム硫黄電池よりも全固体型リチウム硫黄電池が好ましい。

【0005】

しかしながら、従来の全固体型リチウム硫黄電池では、正極活物質である硫黄が電気絶縁性であるため、硫黄粒子、あるいは硫黄膜の内部は、リチウムイオン伝導性及び電子伝導性が乏しく、十分に電池反応（酸化還元反応）が起こらないという課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2003 - 197196 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた放電容量とレート特性を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材に好適に用いることができる薄膜硫黄被覆活性炭

10

20

30

40

50

の製造方法を提供することを目的とする。また、当該製造方法により製造された薄膜硫黄被覆活性炭、薄膜硫黄被覆活性炭を含む正極合材、及び、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】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の末、BET比表面積が $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭を膜厚 $0.2\sim1.4\text{ nm}$ の硫黄で被覆した薄膜硫黄被覆活性炭が、優れた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に好適であることを突き止め、このような薄膜硫黄被覆活性炭を製造するのに適した方法を見出し、本発明を完成した。

【0009】

本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法は、硫黄溶液にBET比表面積が $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程(a)、及び、工程(a)で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程(b)を含む、膜厚 $0.2\sim1.4\text{ nm}$ の硫黄で被覆された、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材用薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法である。

【0010】

薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法は、工程(b)において分離された、硫黄で被覆された活性炭を加熱処理する工程(c)をさらに含むことが好ましい。

【0011】

薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法において、工程(c)における加熱処理の温度は、 60 以上であることが好ましく、 100 以上であることがより好ましい。

【0012】

薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法において、膜厚は $0.5\sim1.0\text{ nm}$ であることが好ましい。

【0013】

本発明の薄膜硫黄被覆活性炭は、本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法により製造されたものであることを特徴とする。

【0014】

本発明の正極合材は、全固体型リチウム硫黄電池に用いるものであり、本発明の薄膜硫黄被覆活性炭及び固体電解質を含むことを特徴とする。

【0015】

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】

【0016】

本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法は、BET比表面積が $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭を所定の工程を経て硫黄で被覆するため、活性炭が、膜厚 $0.2\sim1.4\text{ nm}$ の硫黄で均一に被覆された薄膜硫黄被覆活性炭を簡便に製造することができる。

また、本発明の製造方法で製造された本発明の薄膜硫黄被覆活性炭は、その硫黄内部において電子及びリチウムイオンの拡散が起こりやすいとの特性を有する。そのため、薄膜硫黄被覆活性炭を全固体型リチウム硫黄電池の正極合材に用いることにより、正極合材層当たりの放電容量が大きく、レート特性に優れる全固体型リチウム硫黄電池を提供することができる。

また、本発明の正極合材は、薄膜硫黄被覆活性炭を用いているため、放電容量が大きく、レート特性に優れる正極合材層を形成するのに好適である。

更に、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用いた正極合材層を備えるため、放電容量及びレート特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

10

20

30

40

50

【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】

【0018】

<< 薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法 >>

まず、本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法について説明する。

本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法は、

硫黄溶液に B E T 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程 (a)、及び、

工程 (a) で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程 (b) を含む、

膜厚 $0.2 \sim 1.4 \text{ nm}$ の硫黄で被覆された、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材用薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法である。

【0019】

< 工程 (a) >

本発明の製造方法では、まず、硫黄溶液に B E T 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する工程 (a) を行う。そのため、まずは硫黄溶液を調製する。硫黄溶液としては、硫黄が溶媒に溶解したものであれば特に限定されず、溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、二硫化炭素等を用いることができる。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。

【0020】

これらの溶媒のうち、使用温度における硫黄の溶解度が、 $1 \sim 10$ 重量%であるものを用いることが好ましい。溶解度が 1 重量%未満である溶媒では、活性炭を被覆する硫黄の量が少なくなる場合があり、一方、溶解度が 10 重量%を超える溶媒では、硫黄が溶媒に極めて溶解しやすく、相対的に活性炭に吸着しにくくなるため、かえって活性炭を被覆する硫黄の量が少なくなる場合があるからである。これらのことを考慮すると、硫黄 (単体硫黄又は硫黄含有化合物) の種類により使用温度における硫黄の溶解度が異なるため一概には言えないが、溶媒としてシクロヘキサンを用いることが好ましい。また、硫黄溶液としては、硫黄の溶解度を上げるために加温した溶媒に硫黄を溶解させて得た硫黄溶液を用いても良いし、溶媒に硫黄を溶解させて得た硫黄溶液を加温したものを用いても良い。

【0021】

また、硫黄溶液の調製に用いる硫黄としては、単体の硫黄を用いてもよいし、硫黄含有化合物を用いてもよい。

硫黄含有化合物としては、特に限定されないが、例えば、 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 などの多硫化リチウム、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よい。

【0022】

工程 (a) では、硫黄溶液に B E T 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の活性炭を浸漬し、活性炭を硫黄で被覆する。活性炭は、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材において電子伝導体として機能するものである。

活性炭の B E T 比表面積は $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。B E T 比表面積が $1800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、活性炭の表面を被覆する硫黄の量が少なく、その結果、正極合材に用いた際に、正極合材中の硫黄の充填率が低くなるからである。B E T 比表面積は、 $2400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上が好ましく、 2900 以上がより好ましい。なお、B E T 比表面積の上限は、特に限定されないが、例えば、 $3500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

【0023】

本明細書において、B E T 比表面積とは、Brenauer - Emmet - Telle (B E T) 法により求めた比表面積をいい、具体的には、活性炭のサンプルを液体窒素温度

10

20

30

40

50

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。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。

【0024】

工程（a）において、活性炭を浸漬する際の活性炭と硫黄溶液との重量比は、硫黄溶液の溶媒として、上述したような使用温度における硫黄の溶解度が1～10重量％である溶媒を使用した場合には、1：10～1：1000が好ましい。その理由は、1：10より硫黄溶液が少ないと硫黄の吸着量が不十分になる場合があるためである。一方、1：1000より硫黄溶液を多くしても硫黄の吸着量は殆ど変わらず、硫黄溶液が無駄になるからである。

10

【0025】

工程（a）において、活性炭を浸漬する際の硫黄溶液の液温度や、浸漬時間は特に限定されないが、液温度は使用する溶媒の融点より高く、沸点以下の範囲であり、浸漬時間は10分間～500時間であることが好ましい。液温度が溶媒の融点以下では、凍ってしまう場合があり、一方、溶媒沸点より高い温度では、それ以上硫黄の溶解度が上がるなどの利点がない。また、浸漬時間が10分間未満では、硫黄の被覆量が不十分となることがあり、一方、500時間を超えてもそれ以上硫黄の被覆量は上がらない。

【0026】

また、工程（a）では、活性炭を浸漬しつつ、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。これにより、活性炭全体をより確実かつ均一に硫黄で被覆することができるからである。超音波処理の条件は、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。

20

【0027】

また、硫黄の被覆量を増やすためには、工程（a）では、初めは温度を高くして硫黄溶液の濃度を高めておき、活性炭への硫黄の吸着に伴い硫黄溶液の濃度が低下するに従い、硫黄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よい。

30

【0028】

本発明において、「被覆する」とは、BET法により比表面積を測定する際に、窒素ガスが吸着する部分に硫黄が付着することをいう。

【0029】

<工程（b）>

本発明の製造方法では、次に、工程（a）で得られた硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離する工程（b）を行う。工程（b）において、硫黄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、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。工程（b）を経ることで、硫黄で被覆された活性炭（薄膜硫黄被覆活性炭）を得ることができる。

40

【0030】

<工程（c）>

本発明の製造方法では、工程（b）において分離された、硫黄で被覆された活性炭を加熱処理する工程（c）を行うことが好ましい。工程（c）を行うことにより、硫黄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からである。また、活性炭を被覆する硫黄を活性炭により強固に密着させることができ、固体界面の抵抗（硫黄と活性炭との間の抵抗）を低減できる。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。

50

【0031】

工程(c)における、硫黄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～50時間行うことができる。また、硫黄が昇華しない条件で、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℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。温度が60℃未満であると、上述の界面抵抗低減効果を享受することができない場合がある。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。その理由は、温度を250℃より高くしても、上述の界面抵抗低減効果はそれ以上向上しないため、加熱に要するエネルギーが無駄になるからである。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。

10

【0032】

薄膜硫黄被覆活性炭において、硫黄の膜厚は0.2～1.4nmである。膜厚が0.2nmより薄いと、薄膜硫黄被覆活性炭中の硫黄の量が少なくなり正極合材に対する硫黄の充填率が低くなる。また、膜厚が1.4nmを超えると、硫黄内部の拡散抵抗が増大し、放電容量が低下したり、レート特性が悪化したりする場合がある。膜厚は0.5～1.0nmであることが好ましい。なお、硫黄の膜厚は、薄膜硫黄被覆活性炭中に占める活性炭及び硫黄のそれぞれの重量、並びに、活性炭のBET比表面積と硫黄の比重に基づいて算出すればよい。

20

【0033】

本発明の製造方法において、硫黄の膜厚は、活性炭の種類と量、溶媒の種類と量、硫黄溶液の濃度と温度、活性炭の硫黄溶液への浸漬時間、攪拌条件等を調整することにより制御することができる。

【0034】

薄膜硫黄被覆活性炭において、硫黄の含有量は、薄膜硫黄被覆活性炭中、50～93重量%であることが好ましく、70～90重量%であることがより好ましい。含有量が93重量%を超えると、硫黄の膜厚が厚くなり硫黄内部の拡散抵抗が高くなりすぎる場合があり、一方、含有量が50重量%未満では、硫黄の量が少なくなり正極合材中の硫黄の充填率が低くなる場合があるからである。

30

【0035】

本発明の製造方法によれば、BET比表面積が1800m²/g以上の活性炭が、膜厚0.2～1.4nmの硫黄で均一に被覆された薄膜硫黄被覆活性炭を製造することができる。また、本発明の製造方法により製造された薄膜硫黄被覆活性炭も本発明の1つである。薄膜硫黄被覆活性炭は、硫黄内部の電子及びリチウムイオンの拡散が起こりやすいとの特性を有するため、薄膜硫黄被覆活性炭を全固体型リチウム硫黄電池の正極合材に用いることにより、正極合材層当たりの放電容量が大きく、レート特性に優れる全固体型リチウム硫黄電池を提供することができる。

【0036】

<<正極合材>>

40

次に、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、本発明の製造方法により製造された薄膜硫黄被覆活性炭及び固体電解質を含む、全固体型リチウム硫黄電池に用いるものであり、正極合材層を形成するための材料である。

【0037】

正極合材において、薄膜硫黄被覆活性炭の含有量は、特に限定されないが、正極合材中、40～80重量%であることが好ましい。含有量が40重量%未満であると、正極合材中の硫黄の充填率が低くなり、正極合材層当たりの放電容量が小さくなる場合があり、一方、含有量が80重量%を超えると、固体電解質の充填率が下がることにより正極合材層のイオン伝導率が低下し、正極合材層当たりの放電容量が小さくなる場合がある。

50

【0038】

<固体電解質>

固体電解質としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種を含む高分子化合物等の高分子固体電解質等を用いることができる。また、硫化物系固体電解質及び/又は酸化物系固体電解質等の無機固体電解質を用いることができる。

酸化物系固体電解質としては、例えば、リン及び酸素の少なくとも1種とリチウムとを含む無機固体電解質を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ 等を用いることができる。

硫化物系固体電解質としては、例えば、リン及び硫黄の少なくとも1種とリチウムとを含む無機固体電解質を好適に用いることができる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiSiO}_4$ 等を用いることができる。

これらの固体電解質は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0039】

固体電解質の含有量は、特に限定されないが、正極合材中、20～60重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満であると、正極合材層中のリチウムイオン伝導率が低下し、正極合材層当たりの放電容量が小さくなったり、レート特性が悪くなったりする場合があり、一方、含有量が60重量%を超えると、正極合材中の硫黄の充填率が低くなり、正極合材層当たりの放電容量が小さくなる場合がある。

【0040】

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。

【0041】

<バインダー>

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。バインダーの含有量は、特に限定されないが、正極合材中、0.01～10重量%であることが好ましい。

【0042】

<溶媒>

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。溶媒の含有量は、特に限定されないが、正極合材中、10～99重量%であることが好ましい。溶媒を含有する正極合材を用いることによ

10

20

30

40

50

り、正極合材層を作製しやすくすることができる。溶媒は、正極合材層の作製後、乾燥により除去される。

【0043】

<正極合材の作製方法>

正極合材は、薄膜硫黄被覆活性炭及び固体電解質、更には、必要に応じてバインダーや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）、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SPA（浅田鉄工所社製）、プラネタリミキサ（浅田鉄工所社製）等を用いて混合する方法が挙げられる。

10

【0044】

正極合材の作製においては、各成分を混合した後、加熱処理を行うことが好ましい。正極合材に含まれる硫黄、活性炭及び固体電解質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。加熱処理は、本発明の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法における工程（c）の加熱処理条件と同様の条件で行えばよい。

【0045】

このような加熱処理は、正極合材の作製に用いた薄膜硫黄被覆活性炭として、上述の薄膜硫黄被覆活性炭の製造方法において工程（c）を行うことなく製造した薄膜硫黄被覆活性炭を用いる場合に行うのが特に好適である。正極合材の作製時に加熱処理を行う効果、即ち、正極合材に含まれる硫黄、活性炭及び固体電解質の界面抵抗低減の効果を特に顕著に享受することができるからである。

20

【0046】

<<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。

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た全固体型リチウム硫黄電池である。

【0047】

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。また、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。

30

【0048】

図1は、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。

40

【0049】

<集電体>

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。

【0050】

<負極>

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

50

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。

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が挙げられる。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。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。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。

【0051】

負極を得る方法としては、特に限定されないが、リチウムイオンを吸蔵放出する材料をプレスする方法、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。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。

【0052】

<固体電解質層>

固体電解質層は、固体電解質を加圧成形する方法、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。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。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。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。

【0053】

<正極合材層>

正極合材層は、例えば、正極集電体に正極合材を担持させる方法、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、加圧成型する方法、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。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、負極集電体及び固体電解質層と、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。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。

【0054】

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。

【0055】

<全固体型リチウム硫黄電池の作製方法>

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、一旦、正極集電体を取り除き、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

10

20

30

40

50

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。

【0056】

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。

【0057】

<全固体型リチウム硫黄電池の用途>

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】

【0058】

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。

【0059】

1. 使用原料

以下の実施例及び比較例においては、以下の材料を使用した。

1-1. 正極活物質

硫黄 (Aldrich社製、比重 2 g / cm^3)

1-2. 活性炭

活性炭A (関西熱化学社製、BET比表面積: $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$)

活性炭B (関西熱化学社製、BET比表面積: $2500 \text{ m}^2 / \text{g}$)

活性炭C (クラレケミカル社製YP-80F、BET比表面積: $1900 \text{ m}^2 / \text{g}$)

活性炭D (関西熱化学社製、BET比表面積: $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$)

1-3. 負極材料

リチウムシート (フルウチ化学社製、厚さ 0.25 mm)

インジウムシート (フルウチ化学社製、厚さ 0.30 mm)

1-4. 薄膜硫黄被覆活性炭作製用の有機溶媒

シクロヘキサン (和光純薬工業社製、試薬特級)

1-5. 固体電解質作製用の原料

硫化リチウム (フルウチ化学社製、 Li_2S)

五硫化二りん (Aldrich社製、 P_2S_5)

【0060】

2. 固体電解質の作製

(合成例1) 固体電解質Aの作製

露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス (美和製作所社製、MDB-1KP型) 内で、 Li_2S と P_2S_5 を $40:60$ のモル比で合計 2.0 g となるように秤量し、乳鉢で混合したものと 4 mm のジルコニアボール 180 g とを容量 80 ml のジルコニア製容器 (フリッチュ社製、Premium line P-7用) に入れ、遊星ボールミル (フリッチュ社製、Premium line P-7) で、自転速度 250 rpm 、公転速度 500 rpm (自転と逆回転) で 10 時間処理して、固体電解質Aを作製した。

【0061】

(合成例2) 固体電解質Bの作製

露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス (美和製作所社製、MDB-1KP型) 内で、 Li_2S と P_2S_5 を $80:20$ のモル比で合計 2.0 g となるよう

10

20

30

40

50

に秤量し、乳鉢で混合したものと4 mm のジルコニアボール180 gとを容量80 mlのジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度250 rpm、公転速度500 rpm（自転と逆回転）で10時間処理して、固体電解質Bを作製した。

【0062】

3．全固体型リチウム硫黄電池の作製方法

下記の電池作製は、露点温度が-70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

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）の下側から負極集電体としてSUS304製の円筒治具（10 mm、高さ10 mm）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A又はB70.0 mgを入れて、さらに正極集電体としてSUS304製の円筒治具（10 mm、高さ15 mm）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A又はBを挟み込み、200 MPaの圧力で1分間プレスすることにより直径10 mm、厚さ約0.6 mmの固体電解質層を作製した。

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正極合材7.5 mgを入れ、再び上側からSUS304製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、200 MPaの圧力で3分間プレスすることで、直径10 mm、厚さ約0.1 mm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、負極としてリチウムシートを穴あけポンチで直径8 mmに打ち抜いたものとインジウムシートを穴あけポンチで直径9 mm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、80 MPa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。

【0063】

4．評価方法

下記の実施例及び比較例においては、以下の評価を実施した。

（a）BET比表面積

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 I）を用いて測定し、BET法により測定した。

（b）放電容量

充放電試験装置（アスカ電子社製、ACD-M01A）を用いて、0.20 mA（0.25 mA/cm²）の電流値で、カットオフ電圧を0.5～2.5 Vとして充放電を繰り返し、2サイクル目の放電容量を測定した。

測定した放電容量を、正極合材中の薄膜硫黄被覆活性炭（比較例2～4、6、7、9～11にあっては、硫黄と活性炭の混合物）に含まれる硫黄の重量（g）で除して得た数値を硫黄当たりの放電容量とし、正極合材層の重量（0.015 g）で除して得た数値を正極合材層当たりの放電容量とした。

なお、下記表1において、硫黄当たりの放電容量が、理論容量である約1672 mAh/gよりも高くなっている実施例がいくつか存在するが、これは、正極合材中の固体電解質A又はBに残存する硫化リチウム（Li₂S）の一部も正極活物質として働いているためと考えられる。

【0064】

（比較例1）

硫黄1000 mgとシクロヘキサン20 gを50 mlのスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄の

シクロヘキサン溶液に活性炭 A 1000 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、0.990 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、800 mg の硫黄が 1000 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 44.4 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.13 nm となっている。

10

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、1589 mg（収率 88.3 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、148 mg（収率 74.0 %）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

20

【0065】

（実施例 1）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 A 600 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、0.892 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、820 mg の硫黄が 600 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 57.7 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.23 nm となっている。

30

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、1257 mg（収率 88.5 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、143 mg（収率 71.5 %）の正極合材を得た。

40

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0066】

（実施例 2）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄の

50

シクロヘキサン溶液に活性炭 A 400 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.220 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、753 mg の硫黄が 400 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 65.3 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.31 nm となっている。

10

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、1005 mg（収率 87.2 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、146 mg（収率 73.0 %）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

20

【0067】

（実施例 3）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 A 300 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、0.951 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、781 mg の硫黄が 300 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 72.2 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.43 nm となっている。

30

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、951 mg（収率 88.0 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、145 mg（収率 72.5 %）の正極合材を得た。

40

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0068】

（実施例 4）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄の

50

シクロヘキサン溶液に活性炭 A 200 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25℃ で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.196 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、758 mg の硫黄が 200 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 79.1 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.63 nm となっている。

10

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160℃ で 1 時間加熱処理することにより、839 mg（収率 87.6 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70℃ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、147 mg（収率 73.5 %）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

20

【0069】

（実施例 5）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60℃ に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 A 150 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25℃ で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.283 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、740 mg の硫黄が 150 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 83.1 wt %（表 1）になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 0.82 nm となっている。

30

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160℃ で 1 時間加熱処理することにより、777 mg（収率 87.3 %）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70℃ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、144 mg（収率 72.0 %）の正極合材を得た。

40

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0070】

（比較例 2）

露点温度が -70℃ 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と硫黄 99.8 mg と活性炭 A 20.2 mg を容量 45 ml のジルコニア

50

製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で1時間処理し、その後25℃で1時間加熱処理し、続いて合成例1で作製した固体電解質A80.0mgを加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で2時間処理することにより、146mg（収率73.0%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0071】

（実施例6）

硫黄1000mgとシクロヘキサン20gを50mlのスクリー管に入れて、60℃に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭A120mgを浸漬し、超音波処理（出力100W、発振周波数28Hz、40分間）を行い、活性炭Aを分散させた。続いて、25℃で7日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭Aに硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭Aを被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約2gを抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.142wt%であった。もとの硫黄溶液の濃度は4.762wt%であるので、769mgの硫黄が120mgの活性炭Aを被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は86.5wt%（表1）になる。用いた活性炭AのBET比表面積は3000m²/gなので、比重2g/cm³の硫黄は膜厚1.07nmとなっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約2g以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160℃で1時間加熱処理することにより、783mg（収率88.1%）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5mmのジルコニアボール40gと薄膜硫黄被覆活性炭120.0mgと合成例1で作製した固体電解質A80.0mgを容量45mlのジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で2時間処理することにより、148mg（収率74.0%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0072】

（比較例3）

露点温度が-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5mmのジルコニアボール40gと硫黄103.8mgと活性炭A16.2mgを容量45mlのジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で1時間処理し、その後25℃で1時間加熱処理し、続いて合成例1で作製した固体電解質A80.0mgを加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で2時間処理することにより、143mg（収率71.5%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0073】

（実施例7）

硫黄1000mgとシクロヘキサン20gを50mlのスクリー管に入れて、60℃に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭A100mgを浸漬し、超音波処理（出力100W、発振周

10

20

30

40

50

波数 28 Hz、40 分間)を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.200 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、757 mg の硫黄が 100 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 88.3 wt % (表 1) になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 1.26 nm となっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、759 mg (収率 88.6 %) の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器 (フリッチュ社製、Premium line P-7 用) に入れ、遊星ボールミル (フリッチュ社製、Premium line P-7) で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm (自転と逆回転) で 2 時間処理することにより、146 mg (収率 73.0 %) の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0074】

(比較例 4)

露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と硫黄 106.0 mg と活性炭 A 14.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器 (フリッチュ社製、Premium line P-7 用) に入れ、遊星ボールミル (フリッチュ社製、Premium line P-7) で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm (自転と逆回転) で 1 時間処理し、その後 25 で 1 時間加熱処理し、続いて合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm (自転と逆回転) で 2 時間処理することにより、145 mg (収率 72.5 %) の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0075】

(比較例 5)

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 A 50 mg を浸漬し、超音波処理 (出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間) を行い、活性炭 A を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 A に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 A を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.166 wt % であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt % であるので、764 mg の硫黄が 50 mg の活性炭 A を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 93.9 wt % (表 1) になる。用いた活性炭 A の BET 比表面積は $3000 \text{ m}^2 / \text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 2.55 nm となっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、716 mg (収率 87.9 %) の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジ

10

20

30

40

50

ルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、143 mg（収率 71.5%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0076】

（実施例 8）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 B 150 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 B を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭 B に硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭 B を被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約 2 g を抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.051 wt% であった。もとの硫黄溶液の濃度は 4.762 wt% であるので、788 mg の硫黄が 150 mg の活性炭 B を被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は 84.0 wt%（表 1）になる。用いた活性炭 B の BET 比表面積は $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ なので、比重 $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の硫黄は膜厚 1.05 nm となっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約 2 g 以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160 で 1 時間加熱処理することにより、822 mg（収率 87.7%）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.0 mg と合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、144 mg（収率 72.0%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0077】

（比較例 6）

露点温度が -70 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 mm のジルコニアボール 40 g と硫黄 100.8 mg と活性炭 B 19.2 mg を容量 45 ml のジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 1 時間処理し、その後 25 で 1 時間加熱処理し、続いて合成例 1 で作製した固体電解質 A 80.0 mg を加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度 185 rpm、公転速度 370 rpm（自転と逆回転）で 2 時間処理することにより、143 mg（収率 71.5%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0078】

（実施例 9）

硫黄 1000 mg とシクロヘキサン 20 g を 50 ml のスクリー管に入れて、60 に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭 C 150 mg を浸漬し、超音波処理（出力 100 W、発振周波数 28 Hz、40 分間）を行い、活性炭 C を分散させた。続いて、25 で 7 日間、マ

グネチックスターラーで攪拌して活性炭Cに硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭Cを被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約2gを抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.108wt%であった。もとの硫黄溶液の濃度は4.762wt%であるので、776mgの硫黄が150mgの活性炭Cを被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は83.8wt%（表1）になる。用いた活性炭CのBET比表面積は1900m²/gなので、比重2g/cm³の硫黄は膜厚1.36nmとなっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約2g以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160℃で1時間加熱処理することにより、811mg（収率87.6%）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5mmのジルコニアボール40gと薄膜硫黄被覆活性炭120.0mgと合成例1で作製した固体電解質A80.0mgを容量45mlのジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で2時間処理することにより、148mg（収率74.0%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0079】

（比較例7）

露点温度が-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5mmのジルコニアボール40gと硫黄100.6mgと活性炭C19.4mgを容量45mlのジルコニア製容器（フリッチュ社製、Premium line P-7用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、Premium line P-7）で、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で1時間処理し、その後25℃で1時間加熱処理し、続いて合成例1で作製した固体電解質A80.0mgを加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度185rpm、公転速度370rpm（自転と逆回転）で2時間処理することにより、146mg（収率73.0%）の正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0080】

（比較例8）

硫黄1000mgとシクロヘキサン20gを50mlのスクリー管に入れて、60℃に加熱しながら、マグネチックスターラーで攪拌して硫黄を溶解させた。次に、この硫黄のシクロヘキサン溶液に活性炭D150mgを浸漬し、超音波処理（出力100W、発振周波数28Hz、40分間）を行い、活性炭Dを分散させた。続いて、25℃で7日間、マグネチックスターラーで攪拌して活性炭Dに硫黄を吸着させることにより、硫黄で活性炭Dを被覆した。

硫黄被覆後の分散液の内、約2gを抜き取り遠心分離により硫黄で被覆された活性炭を沈降させ、上澄みの硫黄溶液の固形分含有率を測定したところ、1.022wt%であった。もとの硫黄溶液の濃度は4.762wt%であるので、793mgの硫黄が150mgの活性炭Dを被覆したことになる。従って、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄は84.1wt%（表1）になる。用いた活性炭DのBET比表面積は1500m²/gなので、比重2g/cm³の硫黄は膜厚1.76nmとなっている。

硫黄の被覆量及び膜厚計算のために抜き取った約2g以外の残り全量を吸引ろ過することにより、硫黄で被覆された活性炭を硫黄溶液から分離し、160℃で1時間加熱処理することにより、831mg（収率88.1%）の薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が-70℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5mmのジルコニアボール40gと薄膜硫黄被覆活性炭119.9mgと合成例1で作製した固体電

10

20

30

40

50

解質 A 80 . 1 m g を容量 4 5 m l のジルコニア製容器（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 ）で、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 2 時間処理することにより、1 4 3 m g （収率 7 1 . 5 % ）の正極合材を得た。
この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【 0 0 8 1 】

（比較例 9 ）

露点温度が - 7 0 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 m m のジルコニアボール 4 0 g と硫黄 1 0 0 . 8 m g と活性炭 D 1 9 . 1 m g を容量 4 5 m l のジルコニア製容器（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 ）で、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 1 時間処理し、その後 2 5 で 1 時間加熱処理し、続いて合成例 1 で作製した固体電解質 A 8 0 . 1 m g を加えて、さらに遊星ボールミルで、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 2 時間処理することにより、1 4 2 m g （収率 7 1 . 0 % ）の正極合材を得た。
この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【 0 0 8 2 】

（実施例 1 0 ）

実施例 2 と同様の方法により薄膜硫黄被覆活性炭を得た。
次に、露点温度が - 7 0 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 m m のジルコニアボール 4 0 g と薄膜硫黄被覆活性炭 1 2 0 . 4 m g と合成例 2 で作製した固体電解質 B 7 9 . 6 m g を容量 4 5 m l のジルコニア製容器（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 ）で、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 2 時間処理することにより、1 4 7 m g （収率 7 3 . 5 % ）の正極合材を得た。
この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【 0 0 8 3 】

（実施例 1 1 ）

実施例 3 と同様の方法により薄膜硫黄被覆活性炭を得た。
次に、露点温度が - 7 0 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 m m のジルコニアボール 4 0 g と薄膜硫黄被覆活性炭 1 2 0 . 4 m g と合成例 2 で作製した固体電解質 B 7 9 . 6 m g を容量 4 5 m l のジルコニア製容器（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 ）で、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 2 時間処理することにより、1 4 5 m g （収率 7 2 . 5 % ）の正極合材を得た。
この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【 0 0 8 4 】

（実施例 1 2 ）

実施例 4 と同様の方法により薄膜硫黄被覆活性炭を得た。
次に、露点温度が - 7 0 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、5 m m のジルコニアボール 4 0 g と薄膜硫黄被覆活性炭 1 2 0 . 3 m g と合成例 2 で作製した固体電解質 B 7 9 . 7 m g を容量 4 5 m l のジルコニア製容器（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 用）に入れ、遊星ボールミル（フリッチュ社製、P r e m i u m l i n e P - 7 ）で、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 2 時間処理することにより、1 4 6 m g （収率 7 3 . 0 % ）の正極合材を得た。
この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

10

20

30

40

50

。

【0085】

(実施例13)

実施例5と同様の方法により薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、 5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.3 mg と合成例2で作製した固体電解質 $B79.7\text{ mg}$ を容量 45 ml のジルコニア製容器(フリッチュ社製、Premium line P-7用)に入れ、遊星ボールミル(フリッチュ社製、Premium line P-7)で、自転速度 185 rpm 、公転速度 370 rpm (自転と逆回転)で2時間処理することにより、 143 mg (収率 71.5%)の正極合材を得た。

10

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0086】

(実施例14)

実施例7と同様の方法により薄膜硫黄被覆活性炭を得た。

次に、露点温度が -70°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、 5 mm のジルコニアボール 40 g と薄膜硫黄被覆活性炭 120.2 mg と合成例2で作製した固体電解質 $B79.8\text{ mg}$ を容量 45 ml のジルコニア製容器(フリッチュ社製、Premium line P-7用)に入れ、遊星ボールミル(フリッチュ社製、Premium line P-7)で、自転速度 185 rpm 、公転速度 370 rpm (自転と逆回転)で2時間処理することにより、 145 mg (収率 72.5%)の正極合材を得た。

20

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0087】

(実施例15~19)

硫黄溶液から分離した、硫黄で被覆された活性炭の加熱処理温度を、それぞれ 25°C 、 40°C 、 60°C 、 100°C 、 250°C とした点を除き、実施例6と同様にして正極合材を得た。

これらの正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

30

【0088】

(比較例10)

露点温度が -70°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、 5 mm のジルコニアボール 40 g と硫黄 103.8 mg と活性炭 $A16.2\text{ mg}$ を容量 45 ml のジルコニア製容器(フリッチュ社製、Premium line P-7用)に入れ、遊星ボールミル(フリッチュ社製、Premium line P-7)で、自転速度 185 rpm 、公転速度 370 rpm (自転と逆回転)で1時間処理し、その後 25°C で1時間加熱処理し、続いて合成例1で作製した固体電解質 $A80.0\text{ mg}$ を加えて、さらに遊星ボールミルで、自転速度 185 rpm 、公転速度 370 rpm (自転と逆回転)で2時間処理することにより、 148 mg (収率 74.0%)の正極合材を得た。

40

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

【0089】

(比較例11)

加熱処理温度を 160°C とした点を除き、比較例10と同様にして正極合材を得た。

この正極合材を用いて、上述した電池作製方法に従い電池を作製し、放電容量を測定した。

。

【0090】

比較例1~11及び実施例1~19における、活性炭の種類及びBET比表面積、硫黄被覆の有無、膜厚、硫黄で被覆された活性炭中の硫黄及び活性炭の重量比(比較例2~4、

50

6、7、9～11を除く)、加熱処理温度、固体電解質の種類、正極合材組成、並びに、硫黄1g当たりの放電容量及び正極合材層1g当たりの放電容量を表1に示す。

【0091】

【表 1】

	活性炭 種類	活性炭 BET比表面積 (m^2/g)	硫黄被覆の 有無	膜厚 (nm)	表面が硫黄で被覆された 活性炭中の重量比		加熱処理 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	固体電解質 種類	正極合材組成			放電容量	
					S(wt%)	AC(wt%)			硫黄 (wt%)	活性炭 (wt%)	固体電解質 (wt%)	硫黄当たり ($\text{mAh}/\text{g-S}$)	正極合材層当たり ($\text{mAh}/\text{g-合材}$)
比較例1	活性炭A	3,000	○	0.13	44.4	55.6	160	固体電解質A	26.7	33.3	40.0	1,143	305
実施例1	活性炭A	3,000	○	0.23	57.7	42.3	160	固体電解質A	34.6	25.4	40.0	1,650	571
実施例2	活性炭A	3,000	○	0.31	65.3	34.7	160	固体電解質A	39.2	20.8	40.0	1,674	656
実施例3	活性炭A	3,000	○	0.43	72.2	27.8	160	固体電解質A	43.3	16.7	40.0	1,677	727
実施例4	活性炭A	3,000	○	0.63	79.1	20.9	160	固体電解質A	47.5	12.5	40.0	1,830	869
実施例5	活性炭A	3,000	○	0.82	83.1	16.9	160	固体電解質A	49.9	10.1	40.0	1,758	877
比較例2	活性炭A	3,000	×	—	—	—	25	固体電解質A	49.9	10.1	40.0	1,521	759
実施例6	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	160	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	1,365	708
比較例3	活性炭A	3,000	×	—	—	—	25	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	821	426
実施例7	活性炭A	3,000	○	1.26	88.3	11.7	160	固体電解質A	53.0	7.0	40.0	1,092	579
比較例4	活性炭A	3,000	×	—	—	—	25	固体電解質A	53.0	7.0	40.0	229	121
比較例5	活性炭A	3,000	○	2.55	93.9	6.1	160	固体電解質A	56.3	3.7	40.0	0	0
実施例8	活性炭B	2,500	○	1.05	84.0	16.0	160	固体電解質A	50.4	9.6	40.0	1,461	736
比較例6	活性炭B	2,500	×	—	—	—	25	固体電解質A	50.4	9.6	40.0	1,306	658
実施例9	活性炭C	1,900	○	1.36	83.8	16.2	160	固体電解質A	50.3	9.7	40.0	1,329	668
比較例7	活性炭C	1,900	×	—	—	—	25	固体電解質A	50.3	9.7	40.0	1,238	623
比較例8	活性炭D	1,500	○	1.76	84.1	15.9	160	固体電解質A	50.4	9.5	40.1	0	0
比較例9	活性炭D	1,500	×	—	—	—	25	固体電解質A	50.4	9.5	40.1	0	0
実施例10	活性炭A	3,000	○	0.31	65.3	34.7	160	固体電解質B	39.3	20.9	39.8	1,265	497
実施例11	活性炭A	3,000	○	0.43	72.2	27.8	160	固体電解質B	43.5	16.7	39.8	1,230	535
実施例12	活性炭A	3,000	○	0.63	79.1	20.9	160	固体電解質B	47.6	12.6	39.8	1,553	739
実施例13	活性炭A	3,000	○	0.82	83.1	16.9	160	固体電解質B	50.0	10.1	39.9	1,446	723
実施例14	活性炭A	3,000	○	1.26	88.3	11.7	160	固体電解質B	53.1	7.0	39.9	1,020	542
実施例15	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	25	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	987	512
実施例16	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	40	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	1,023	531
実施例17	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	60	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	1,176	610
実施例18	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	100	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	1,310	680
実施例19	活性炭A	3,000	○	1.07	86.5	13.5	250	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	1,370	711
比較例10	活性炭A	3,000	×	—	—	—	25	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	821	426
比較例11	活性炭A	3,000	×	—	—	—	160	固体電解質A	51.9	8.1	40.0	810	420

【0092】

以上の結果から、本発明の製造方法により所定の膜厚の硫黄で均一に被覆された薄膜硫黄

10

20

30

40

50

被覆活性炭を簡便に得ることができ、また、この薄膜硫黄被覆活性炭を全固体型リチウム硫黄電池の正極合材に用いることにより、正極合材層当たりの放電容量が大きく、レート特性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。

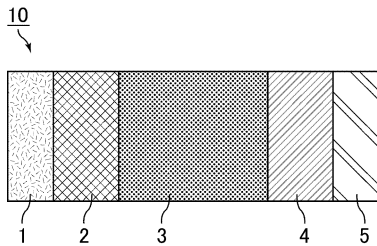
【符号の説明】

【 0 0 9 3 】

- 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
- 1 0 全固体型リチウム硫黄電池

10

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/139	

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