



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201526366 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103134834

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M4/139 (2010.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/10/16 日本

JP2013-215657

(71)申請人：長瀨化成股份有限公司 (日本) NAGASE CHEMTEX CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：永田裕 NAGATA, HIROSHI (JP)；千種康男 CHIKUSA, YASUO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 41 頁

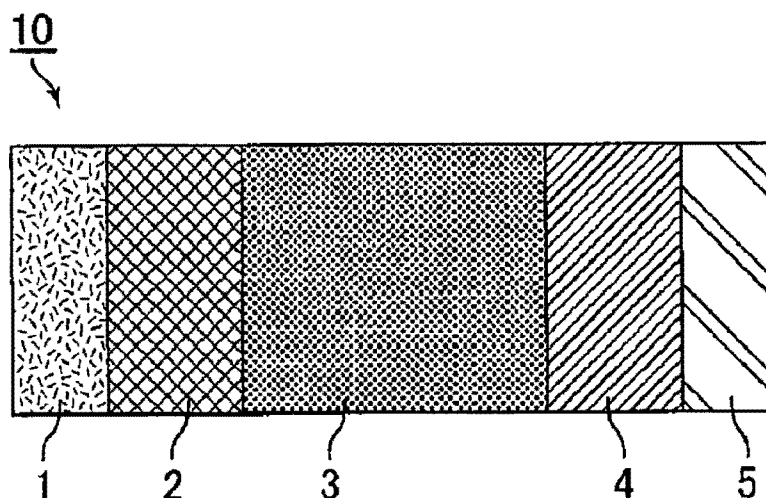
(54)名稱

正極混合物及其製造方法以及全固體型鋰硫電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種最大限度地有效利用硫所具有之優異之物性，可較佳地用於具有優異之充放電電容之全固體型鋰硫電池之正極混合物層的正極混合物。又，其目的在於提供一種具備有含上述正極混合物之正極混合物層之全固體型鋰硫電池。

本發明之正極混合物之特徵在於包含下述(A)~(D)成分：(A)硫及/或其放電產物、(B)單質磷及/或 P_xS_y (此處，x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數)、(C)離子傳導性物質、以及(D)導電材；且用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層。



- 1 . . . 負極集電體
- 2 . . . 負極
- 3 . . . 固體電解質層
- 4 . . . 正極混合物層
- 5 . . . 正極集電體
- 10 . . . 全固體型鋰硫電池

圖1

201526366

發明摘要

※ 申請案號：103134834

※ 申請日：103 10 7

※IPC 分類：

H01m 4/39 (2010.07)

H01m 4/36 (2006.01)

H01m 10/052 (2020.01)

【發明名稱】(中文/英文)

正極混合物及其製造方法以及全固體型鋰硫電池

【中文】

本發明之目的在於提供一種最大限度地有效利用硫所具有之優異之特性，可較佳地用於具有優異之充放電電容之全固體型鋰硫電池之正極混合物層的正極混合物。又，其目的在於提供一種具備有含上述正極混合物之正極混合物層之全固體型鋰硫電池。

本發明之正極混合物之特徵在於包含下述 (A) ~ (D) 成分：(A) 硫及/或其放電產物、(B) 單質磷及/或 P_xS_y (此處， x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數)、(C) 離子傳導性物質、以及 (D) 導電材；且用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：負極集電體

2：負極

3：固體電解質層

4：正極混合物層

5：正極集電體

10：全固體型鋰硫電池

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

正極混合物及其製造方法以及全固體型鋰硫電池

【技術領域】

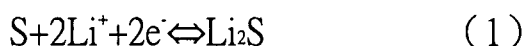
【0001】 本發明係關於一種正極混合物及其製造方法以及全固體型鋰硫電池。

【先前技術】

【0002】 已知硫之理論電容非常高，約為 1672mAh/g，使用硫作為正極活性物質之鋰硫電池之研究正在積極進行。鋰硫電池大致分為使用液體電解質作為電解質之液體型鋰硫電池、及使用固體電解質作為電解質之全固體型鋰硫電池。

【0003】 於液體型鋰硫電池中，由鋰離子與硫之反應所生成之多硫化鋰溶出於電解質溶液中，對電池之充放電電容或壽命產生不良影響成為問題。

【0004】 相對於此，全固體型鋰硫電池由於不產生多硫化鋰溶出於電解質溶液之問題，故而適於電池之充放電電容之維持或長壽命化。又，由於不含可燃性之有機溶劑，故而無液體滲出或著火之虞而可確保安全性之方面、或無需隔片之方面等全固體型鋰硫電池所具有之優異之特性受到關注。於全固體型鋰硫電池之正極混合物層中，下述式(1)所示之可逆反應之中，於放電時會優先進行向右之反應，於充電時會優先進行向左之反應。



【0005】 然而，全固體型鋰硫電池中，由於負極、固體電解質層及正極混合物層實質上不含溶劑，又，作為正極活性物質而被含有於正極混合物層之硫為電氣絕緣性，故而正極混合物層之電子傳導性及鋰離子傳導性非常低。因此，存在如下課題：於充放電時上述式（1）所示之反應之反應性不足，無法確保足夠之充放電電容。

【0006】 專利文獻 1 中，作為全固體鋰二次電池用正極，記載有如下全固體鋰二次電池用正極：其由藉由對含有硫、100nm 以下之平均粒徑之碳材料、及以 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_x\text{S}_y$ （ x 及 y 為賦予化學計量比之整數）表示之電解質之原料混合物實施機械研磨處理而獲得之複合體之成形體所構成。該文獻中，由上述成形體所構成之全固體鋰二次電池用正極具有較高之充放電電容，且即便於高電流密度下亦可進行充放電。

【0007】 專利文獻 1：日本特開 2011-181260 號公報

【發明內容】

【0008】 然而，實際上，就專利文獻 1 所記載之全固體鋰二次電池用正極而言，即使假定為智慧型手機或電腦等低輸出用途，亦存在如下情況：於非實用性低電流下使用之情形時尚可，於實用性電流下使用之情形時難以確保充分之充放電電容。例如，於如專利文獻 1 之實施例所記載般將以硫、導電材及 $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 作為原料之正極用於全固體型鋰硫電池之正極之情形時，存在流通較大之電流時之充放電電容變得不充分之情況。

即，就具備習知之正極混合物層之全固體型鋰硫電池而言，充放電電

容仍必須改善，現狀為存在如下課題：於實現亦能夠承受實用性高電流下使用之全固體型鋰硫電池方面而言，無法充分有效利用硫所具有之優異之物性。

【0009】 本發明之目的在於提供一種最大限度地有效利用硫所具有之優異之物性，可較佳地用於具有優異之充放電電容之全固體型鋰硫電池之正極混合物層的正極混合物。又，其目的在於提供一種具備有含上述正極混合物之正極混合物層之全固體型鋰硫電池。

【0010】 本發明人等針對全固體型鋰硫電池所使用之正極混合物進行了各種研究，結果發現，藉由將硫及/或其放電產物以及單質磷或磷之硫化物一起用作正極活性物質，全固體型鋰硫電池之充放電電容特別是流通高電流時之充放電電容會提昇，從而完成本發明。

【0011】 本發明之正極混合物之特徵在於含有下述（A）～（D）成分：

（A）硫及/或其放電產物、

（B）單質磷及/或 P_xS_y （此處， x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數）、

（C）離子傳導性物質、及

（D）導電材；

該正極混合物被用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層。

【0012】 於本發明之正極混合物中，較佳為上述（C）成分為含有 Li、S 及 P 之複化合物，亦較佳為 P 之重量比為 0.15～0.55。

又，更佳為上述含 Li、S 及 P 之複化合物係藉由至少將 Li_2S 、S 及 P 或至少將 Li_2S 及 P_xS_y （此處， x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數）進行

機械研磨處理而獲得者。

【0013】 本發明之正極混合物較佳為將上述（A）成分及上述（B）成分先進行混合，並將所獲得之混合物與上述（C）成分及上述（D）成分進行混合而成者。

【0014】 於本發明之正極混合物中，上述（B）成分之含量較佳為上述（A）成分之含量之 1~35 重量%。

【0015】 於本發明之正極混合物中，上述（D）成分較佳為含有由具有 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積之碳材料所構成之導電成分（D1），亦可進而含有選自由石墨、乙炔黑、奈米碳管及碳纖維所組成之群中之至少 1 種導電成分（D2）。

【0016】 於本發明之正極混合物中，上述（A）成分及上述（B）成分之含量之合計較佳為正極混合物整體之 40 重量%以上。

【0017】 上述含 Li、S 及 P 之複化合物亦可藉由進而將選自由 M_zS （此處，M 表示 Si、Ge、B 或 Al，Z 表示賦予化學計量比之整數）、氧化磷、氧化鋰及碘化鋰所組成之群中之至少一者與 Li_2S 、S 及 P 或與 Li_2S 及 P_xS_y 一併進行機械研磨處理而獲得。

【0018】 本發明之全固體型鋰硫電池之特徵在於具備：含本發明之正極混合物之正極混合物層、固體電解質層、負極及集電體。

【0019】 本發明之正極混合物之製造方法係製造本發明之正極混合物之方法，其特徵在於至少進行下述步驟（1）及（2）：

步驟（1）：將上述（A）成分及上述（B）成分進行混合之步驟；

步驟（2）：將上述（C）成分及上述（D）成分同時或分別地混合於利

用上述步驟（1）所獲得之混合物中之步驟。

[發明之效果]

【0020】 本發明之正極混合物含有（A）硫及/或其放電產物、（C）離子傳導性物質、以及（D）導電材，並且含有（B）單質磷及/或 P_xS_y ，該（B）成分與上述（A）成分一起於正極混合物中發揮作為正極活性物質之功能。此時，藉由自（B）成分中之 P 向（A）成分中之 S 供應電子，使上述式（1）所示之反應之反應性提昇，其結果為，於作為全固體型鋰硫電池之正極混合物層而使用時，硫、電子及鋰離子於反應界面進行反應時之電阻較小，可提供充放電特性優異之全固體型鋰硫電池。特別是於低電流（例如， $0.5 \sim 1.0 \text{ mA/cm}^2$ 左右）使用之情形時自不必說，就於高電流（例如， 5 mA/cm^2 以上）使用之情形時亦具有高之充放電電容之方面而言，本發明優異。

【0021】 又，本發明之全固體型鋰硫電池由於具備包含本發明之正極混合物之正極混合物層，故而充放電特性優異。

又，根據本發明之正極混合物之製造方法，由於將（A）成分與（B）成分先進行混合之後，混合（C）成分及（D）成分，故而所獲得之正極混合物於正極活性物質中自（B）成分中之 P 向（A）成分中之 S 供應電子會變得更容易確實地產生，可製造用以提供充放電特性優異之全固體型鋰硫電池之正極混合物。

而且，由於此種正極混合物及使用有該正極混合物之全固體型鋰硫電池可用於例如電動汽車或油電混合車，故而根據本發明可對減少 CO_2 做出貢獻。

【圖式簡單說明】

【0022】 圖 1 係示意性地表示本發明之全固體型鋰硫電池之實施形態之一例的剖面圖。

【實施方式】

【0023】 《正極混合物》

首先，針對本發明之正極混合物進行說明。

本發明之正極混合物之特徵在於含有下述（A）～（D）成分：

（A）硫及/或其放電產物、

（B）單質磷及/或 P_xS_y （此處， x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數）、

（C）離子傳導性物質、以及

（D）導電材；且

用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層。

【0024】 <（A）成分：硫及/或其放電產物>

本發明之正極混合物含有（A）硫及/或其放電產物作為正極活性物質。作為上述硫，可使用單質之硫等。作為上述硫之放電產物並無特別限定，例如可使用 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 等多硫化鋰或硫化鋰（ Li_2S ）等。該等化合物可單獨使用，亦可併用 2 種以上，進而亦可與單質之硫併用。

【0025】 <（B）成分：單質磷及/或 P_xS_y >

本發明之正極混合物含有（B）單質磷及/或 P_xS_y （此處， x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數）。此處，作為 P_xS_y 之具體例，可例示 P_2S_3 、 P_2S_5 、

P_4S_3 、 P_4S_7 等。上述(B)成分於正極混合物中可僅含有1種，亦可併用2種以上。

【0026】 本發明之正極混合物中含有上述(A)成分及(B)成分作為正極活性物質。由於上述正極混合物中含有此種特定之2種成分作為正極活性物質，故而如上所述，藉由自(B)成分中之P向(A)成分中之S供應電子，使上述式(1)所示之反應之反應性提昇，其結果為，於作為全固體型鋰硫電池之正極混合物層而使用之情形時，硫、電子及鋰離子於反應界面進行反應時之電阻變小，可提供充放電特性優異之全固體型鋰硫電池。

【0027】 較佳為上述(B)成分之含量為上述(A)成分之含量之1～35重量%。若上述(B)成分相對於上述(A)成分之含量未達1重量%，則存在由磷所產生之硫之反應性提昇效果不充分，無法獲得較大之放電電容之情況，另一方面，若超過35重量%，則存在由於正極混合物中之上述(A)成分之含量變小故而使放電電容降低之情況。

【0028】 <(C)成分：離子傳導性物質>

上述(C)離子傳導性物質係作為固體電解質而被含有於本發明之正極混合物中者。作為上述(C)離子傳導性物質並無特別限定，可使用本案技術領域中使用之離子傳導性物質。作為上述(C)離子傳導性物質，較佳為含有磷者，作為其具體例，例如可列舉包含Li、S及P之複合化合物等。又，於上述(C)離子傳導性物質含有磷之情形時，較佳為磷之重量比為0.15～0.55。

【0029】 藉由使用此種含有特定量之磷之離子傳導性物質，可使正極

混合物層中硫、電子及鋰離子於反應界面進行反應時之電阻變小，可使全固體型鋰硫電池之充放電電容提昇。另一方面，於上述（C）離子傳導性物質中磷之重量比未達 0.15 之情形或超過 0.55 之情形時，在用於全固體型鋰硫電池時，根據充電時流通、或放電時流通之電流值之大小不同，存在無法確保充分之充放電電容之情況，推測其原因在於：由於在磷之重量比超過 0.55 之情形時自磷向硫之相互作用過大，故而硫之失活之影響變大，使充放電電容降低。

【0030】 作為上述含 Li、S 及 P 之複合化物，較佳為藉由將 Li_2S 、S 及 P 進行機械研磨處理而獲得之複合化物（以下，簡稱為 Li_2S 、S 與 P 之複合化物）、或藉由將 Li_2S 及 P_xS_y （此處，x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數）進行機械研磨處理而獲得之複合化物（以下，簡稱為 Li_2S 與 P_xS_y 之複合化物）。其原因在於藉由進行機械研磨處理可簡便地將鍵進行再排列，且可獲得非晶狀之離子傳導性物質。

【0031】 於本發明中，所謂「複合化物」，並非指僅將特定之成分混合而成者，而係指對將特定之成分混合而成者施加機械、熱或化學能量，而於特定之成分之全部或一部分產生化學反應而成者。又，於本說明書中，所謂「進行複合化」，並非指僅混合特定之成分，而係指藉由對混合特定之成分而成者施加機械、熱或化學能量，而使特定之成分之全部或一部分產生化學反應。

【0032】 於上述離子傳導性物質為上述 Li_2S 、S 與 P 之複合化物及上述 Li_2S 與 P_xS_y 之複合化物之任一者之情形時，較佳為於各個複合化物中， Li_2S 所占之莫耳比為任意，複合化物中所含之磷之含量為以重量比計成為

0.15~0.55 之量。

【0033】 作為上述機械研磨處理，可使用習知公知之方法，作為其具體例，例如可列舉使用行星型球磨機，於自轉速度 225~500rpm、公轉速度 450~1000rpm（自轉及逆旋轉）下處理 0.5~10 小時之方法等。

再者， Li_2S 及 P_xS_y 複合化而成者、或僅使 Li_2S 及 P_xS_y 混合而成者可藉由拉曼光譜法確認。

例如，為 Li_2S 與 P_2S_5 之複合化物之情形時，可根據來自作為複合化所使用之原料之 P_2S_5 的 300cm^{-1} 之波峰消失、或相對於 400cm^{-1} 附近之主波峰相對地變小來確認 Li_2S 與 P_2S_5 已進行複合化。

【0034】 上述包含 Li、S、及 P 之複合化物亦可藉由將選自由 M_xS_y （此處，M 表示 Si、Ge、B 或 Al，Z 表示賦予化學計量比之整數）、氧化磷、氧化鋰及碘化鋰所組成之群中之至少一者與 Li_2S 、S 及 P 或與 Li_2S 及 P_xS_y 一併進行機械研磨處理而獲得。其原因在於會有可使上述（C）成分之離子傳導性提昇之情況。

【0035】 又，由於相同之原因，上述 Li_2S 與 P_xS_y 之複合化物亦可進而含有鋰鹽或鋰氮化物。作為上述鋰鹽並無特別限定，例如可列舉 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 LiBH_4 等。又，作為上述鋰氮化物並無特別限定，例如可列舉 Li_3N 等。

【0036】 <（D）成分：導電材>

上述（D）導電材係作為電子傳導體而被含有於本發明之正極混合物中者。作為上述（D）導電材並無特別限定，例如可列舉乙炔黑、活性碳、爐黑、奈米碳管、石墨烯、碳纖維等。上述（D）成分可僅含有 1 種作為導電

成分，亦可含有 2 種以上。

【0037】 較佳為上述 (D) 成分含有由具有 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積之碳材料所構成之導電成分 (D1)。其原因在於：藉由含比表面積為 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上之導電成分，上述 (A) 成分與上述 (D) 成分之反應點增加，適於提供充放電電容優異之全固體型鋰硫電池。更佳為上述導電成分 (D1) 之比表面積為 $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上。作為上述導電成分 (D1)，較佳為活性碳或具有中空殼結構之爐黑（科琴黑（Ketjen black）（LION 公司製造））。

【0038】 於本發明中，所謂比表面積，係指藉由布厄特（BET，Brenauer-Emmet-Telle）法而求出之 BET 比表面積，具體而言，係指使用氮吸附等溫線求得之比表面積，該氮吸附等溫線係將導電材之樣品置於液氮溫度下，使氮氣吸附於樣品而獲得。作為用以求出上述 BET 比表面積之測定裝置，例如可使用自動比表面積/細孔分佈測定裝置（BEL JAPAN 股份有限公司製造，BELSORP-mini II）。

又，所謂上述具有中空殼結構之爐黑，係導電性爐黑之一種，係指空隙率為 60～80% 左右之具有中空殼狀之結構者。此處所謂「中空殼結構」，係指石墨結晶薄地聚集而形成粒子形態之外殼，並於外殼之內側具有空隙之結構。

【0039】 上述導電成分 (D1) 較佳為其形狀為粒子狀且平均粒徑為 $0.2\sim 200\mu\text{m}$ 。若上述平均粒徑未達 $0.2\mu\text{m}$ ，則存在容易飛散等變得難以操作之情況，另一方面，若超過 $200\mu\text{m}$ ，則存在正極混合物中之分散性變差而降低充放電電容之情況。於本說明書中，所謂平均粒徑，係指藉由雷射繞射法所測定出之體積平均粒徑。

【0040】 上述(D)成分亦可除上述導電成分(D1)以外，進而含有選自由石墨、乙炔黑、奈米碳管及碳纖維所組成之群中之至少1種導電成分(D2)。其原因在於：於上述導電成分(D1)之導電率低之情形時，藉由進而含有導電率較高之上述導電成分(D2)，正極混合物內之電子傳導性得到改善，其結果為，存在可使充放電電容進一步提昇之情況。

【0041】 當上述(D)成分為含有上述導電成分(D1)以及上述導電成分(D2)之情形時，較佳為兩者之重量比((D1):(D2))為9.5:0.5~5:5。其原因在於：藉由增大比表面積較大且可較多地獲取與上述(A)成分之反應點的上述導電成分(D1)之含有比，可進一步促進上述式(1)所示之反應。

【0042】 於本發明之正極混合物中，較佳為上述(A)成分及上述(B)成分之含量之合計(以下，亦稱為(A)及(B)成分之總含量)為正極混合物整體之40重量%以上。若上述(A)及(B)成分之總含量未達正極混合物整體之40重量%，則雖於流通低電流時可確保某種程度之充放電電容(例如，每正極混合物為200mAh/g以上)，但流通高電流時之充放電電容變得不充分之情況。

【0043】 又，較佳為上述(A)及(B)成分之總含量為正極混合物整體之65重量%以下。若上述(A)及(B)成分之總含量超過正極混合物整體之65重量%，則存在(C)離子傳導性物質及(D)導電材於正極混合物所占之比例變小，使充放電效率降低之情況。更佳為上述(A)及(B)成分之總含量為正極混合物整體之50~65重量%。

【0044】 於本發明之正極混合物中，較佳為上述(A)及(B)成分

之總含量、上述(C)成分之含量、以及上述(D)成分之含量之依據各成分之重量基準之含有比例((A)成分+(B)成分):(C)成分:(D)成分)爲 40~65:10~50:5~25。若(C)離子傳導性物質之含有比例小於上述範圍，則存在可向正極移動之鋰離子之量減少而無法獲得充分之充放電電容之情況，另一方面，若多於上述範圍，則存在(D)導電材於正極混合物所占之比例變小而每正極混合物之充放電電容變小之情況。又，若(D)導電材之含有比例小於上述範圍，則存在可向正極移動之電子之量減少而無法獲得充分之充放電電容之情況，另一方面，若多於上述範圍，則存在(C)離子傳導性物質於正極混合物中所占之比例變小而每正極混合物之充放電電容變小之情況。

【0045】 本發明之正極混合物較佳爲將上述(A)成分與上述(B)成分先進行混合，並將所獲得之混合物與上述(C)成分及上述(D)成分混合而成者。其原因在於：若爲此種正極混合物，則上述(A)成分與上述(B)成分更確實地存在於相互較近之位置，使自(B)成分中之P向(A)成分中之S供應電子更確實地產生。

【0046】 本發明之正極混合物亦可視需要含有黏合劑、溶劑等任意成分。

【0047】 <黏合劑>

作爲上述黏合劑，並無特別限定，可使用熱塑性樹脂或熱硬化性樹脂等，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡膠、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏二氟乙

烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE 樹脂）、聚三氟氯乙烯（PCTFE）、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物（ECTFE）、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物等。該等黏合劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。上述黏合劑之含量並無特別限定，較佳為於上述正極混合物中含有 0.01～10 重量%。

【0048】 <溶劑>

作為上述溶劑，並無特別限定，例如可列舉：N,N-二甲胺基丙基胺、二仲乙基三胺等胺系溶劑；四氫呋喃等醚系溶劑；甲基乙基酮等酮系溶劑；乙酸甲酯等酯系溶劑；二甲基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮等醯胺系溶劑；甲苯、二甲苯、正己烷、環己烷等烴系溶劑等。該等溶劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。上述溶劑之含量並無特別限定，較佳為於上述正極混合物中含有 10～99 重量%。藉由使用含有上述溶劑之正極混合物，可使製作正極混合物層變得容易。上述溶劑係藉由於製作正極混合物層時進行乾燥而被去除。

【0049】 <正極混合物之製造方法>

本發明之正極混合物可藉由將（A）硫及/或其放電產物、（B）單質磷及/或 P_xS_y 、（C）離子傳導性物質、以及（D）導電材、及進而視需要之黏合劑、溶劑等任意成分進行混合而獲得。

【0050】 作為本發明之正極混合物之製造方法，較佳為以至少進行下述步驟（1）及（2）為特徵之正極混合物之製造方法。

步驟(1)：將上述(A)成分及上述(B)成分進行混合之步驟。

步驟(2)：將上述(C)成分及上述(D)成分同時或分別地混合於利用上述步驟(1)而獲得之混合物中之步驟。

如此，由於藉由將於正極混合物中發揮作為正極活性物質之功能之上述(A)成分及上述(B)成分先進行混合後，將所獲得之混合物與其他成分進行混合而製造正極混合物，而使上述(A)成分與上述(B)成分於所獲得之正極混合物內位於彼此附近，故而以高機率進行自上述(B)成分中之P向上述(A)成分中之S之電子供應，藉由上述電子供應，上述式(1)所示之反應的反應性顯著提昇，其結果為，於將所獲得之正極混合物用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層之情形時，硫、電子及鋰離子於反應界面進行反應時之電阻小，而成為充放電特性優異之全固體型鋰硫電池。此種以進行步驟(1)及(2)為特徵之正極混合物之製造方法亦為本發明之一。

【0051】 於上述步驟(1)及(2)中，作為混合各成分之方法並無特別限定，例如可列舉使用行星型球磨機(FRITSCH 公司製造)、混合系統(Hybridization system)(奈良機械製作所公司製造)、COSMOS(川崎重工業公司製造)、機械融合系統(Mechanofusion system)(HOSOKAWA MICRON 公司製造)、NOBILTA NOB(HOSOKAWA MICRON 公司製造)、機械磨機(mechanomill)(岡田精工公司製造)、Theta Composer(德壽工作所公司製造)、奈米超音波磨機(Nanosonic Mill)(井上製作所公司製造)、捏合機(井上製作所公司製造)、超微粒粉碎機(Supermasscolloider)(增幸產業公司製造)、NANOMECH REACTOR(TECHNO-EYE 公司製造)、KONEL DESPA(淺

田鐵工所公司製造)、行星型混合器(planetary mixer)(淺田鐵工所公司製造)、MIRACLE KCK(淺田鐵工所公司製造)等進行混合之方法。作為混合條件,並無特別限定,可列舉於自轉速度 100~200rpm、公轉速度 200~400rpm(自轉及逆時針旋轉)下 0.5~10 小時等條件。

【0052】 於上述步驟(2)中,於將上述(A)成分及上述(B)成分之混合物與其以外之成分((C)成分、(D)成分及其他成分)進行混合之情形時,其混合順序並無特別限定,可將上述混合物與其以外之成分全部同時進行混合,亦可將(C)成分、(D)成分及其他成分各者於任意時間點分別添加於上述混合物中進行混合。

【0053】 上述正極混合物之製造方法中,於進行上述步驟(2)後,亦可進行加熱處理。其原因在於:可使正極混合物中所含之上述(A)~(D)之各成分之接觸界面堅固,可降低界面電阻。上述加熱處理並無特別限定,例如,可於氫氣、氮氣、空氣等環境下,以 80~250℃、較佳為以 100~200℃之條件進行 1 秒~10 小時。上述加熱處理使用以往公知之加熱裝置進行即可,具體而言,例如使用定溫乾燥機、送風乾燥機、減壓乾燥機、紅外線乾燥機等進行即可。

【0054】 《全固體型鋰硫電池》

繼而,一面參照圖式一面針對本發明之全固體型鋰硫電池進行說明。

上述全固體型鋰硫電池係具備含本發明之正極混合物之正極混合物層、固體電解質層、負極及集電體之全固體型鋰硫電池。

【0055】 於本說明書中,所謂「全固體型」,係指使用高分子固體電解質及/或無機固體電解質作為電解質,於負極、固體電解質層及正極混合

物層實質上不含溶劑。再者，於本說明書中，所謂「實質上不含溶劑」，意指溶劑可微量地殘留。

【0056】 圖 1 係示意性地表示本發明之全固體型鋰硫電池之實施形態之一例的剖面圖。如圖 1 所示，全固體型鋰硫電池 10 具備下述構造：依序積層有負極 2、固體電解質層 3、正極混合物層 4，於其兩側配置有集電體（負極集電體 1、正極集電體 5）。以下，依序針對集電體（負極集電體、正極集電體）、負極、固體電解質層、正極混合物層之各者進行說明。

【0057】 <集電體>

作為上述集電體並無特別限定，例如可使用 Al、Cu、Ni、不鏽鋼等。作為負極集電體，就不易與鋰製作合金之方面及容易加工為薄膜之方面而言，較佳為使用 Cu。作為正極集電體，就容易加工為薄膜且價廉之方面而言，較佳為使用 Al。

【0058】 <負極>

作為上述負極，只要為含有吸藏釋出鋰離子之材料作為負極活性物質者則並無特別限定。此處，作為吸藏釋出鋰離子之材料，例如可列舉金屬鋰、鋰合金、金屬氧化物、金屬硫化物、吸藏釋出鋰離子之碳質物質等。作為上述鋰合金，例如可列舉鋁、矽、錫、鎂、銮、鈣等與鋰之合金等。作為上述金屬氧化物，例如可列舉錫氧化物、矽氧化物、鋰鈦氧化物、鉬氧化物、鎢氧化物等。作為上述金屬硫化物，例如可列舉錫硫化物或鈦硫化物等。作為上述吸藏釋出鋰離子之碳質物質，例如可列舉石墨、焦炭、中間相瀝青（mesophase pitch）系碳纖維、球狀碳、樹脂焙燒碳等。

【0059】 作為獲得上述負極之方法，並無特別限定，可列舉將上述吸

藏釋出鋰離子之材料進行壓製之方法、及將含有上述吸藏釋出鋰離子之材料及溶劑之負極前驅物分散液塗佈於負極集電體並於乾燥後進行壓製之方法等。作為上述負極前驅物分散液中所含之溶劑，可使用與上述正極混合物中所使用者相同者。再者，溶劑係用於幫助負極前驅物分散液之塗佈，塗佈後藉由乾燥而被去除。

【0060】 <固體電解質層>

作為固體電解質層，可列舉由高分子固體電解質及/或無機固體電解質所構成者。作為上述無機固體電解質，例如可使用導電率為 0.1mS/cm 以上之固體電解質。作為上述固體電解質之具體例，只要為導電率為 0.1mS/cm 以上者則並無特別限定，可列舉鋰鹽、鋰硫化物、鋰氧化物、鋰氮化物等。

【0061】 上述固體電解質較佳為鋰鹽、鋰硫化物或該等之組合。其原因在於導電率較高，晶界電阻較小。

【0062】 作為上述鋰鹽，並無特別限定，例如可列舉 LiBH_4 、 LiI 等。作為上述鋰硫化物，並無特別限定，例如可列舉上述與 P_xS_y 進行複合化而成者，具體而言，可列舉上述 Li_2S 與 P_xS_y 之複合化物等，又，亦可為進而將 GeS_2 、 SiS_2 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 等與 Li_2S 及 P_xS_y 一併進行複合化而成者。作為上述鋰氧化物，並無特別限定，例如可列舉 Li_2O 、 Li_2O_2 等。作為上述鋰氮化物，並無特別限定，例如可列舉 Li_3N 等。該等固體電解質可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0063】 由上述由無機固體電解質所構成之固體電解質層例如可藉由下述方法而獲得：將上述固體電解質進行加壓成形之方法；使上述固體電解質分散於溶劑後進行塗佈並使其乾燥之方法等。作為將上述固體電解

質加壓成形之方法，並無特別限定，例如可列舉利用負極集電體與正極集電體夾住固體電解質進行壓製之方法、利用加壓成形機之治具進行壓製之方法等。於藉由使上述固體電解質分散於溶劑後進行塗佈並使其乾燥之方法而獲得固體電解質層時，可利用與上述相同之方法對乾燥後之固體電解質層進行壓製。作為使上述固體電解質分散之溶劑，可使用與上述正極混合物中所使用者相同者。於藉由該等方法而獲得固體電解質層時，以降低固體電解質層之界面電阻、及提昇緻密性為目的，亦可於任意時間點進行加熱處理。

又，作為上述由高分子固體電解質所構成之固體電解質層，例如可列舉含有過氯酸鋰或雙(三氟甲磺醯基)胺鋰等鋰鹽之聚環氧乙烷系聚合物等。

【0064】 <正極混合物層>

上述正極混合物層例如可藉由於正極集電體載持上述正極混合物之方法、將上述正極混合物加壓成形之方法等而獲得。作為於正極集電體載持上述正極混合物之方法，並無特別限定，例如可列舉將正極混合物加壓成形之方法、將使用有機溶劑等進行漿化而成之正極混合物塗佈於正極集電體並乾燥後進行壓製等而固著之方法等。作為將正極混合物加壓成形之方法，並無特別限定，例如可列舉將正極混合物夾入於固體電解質層與正極集電體之間而進行壓製之方法、利用加壓成形機之治具進行壓製之方法等。作為將正極混合物塗佈於正極集電體之方法，並無特別限定，例如可列舉狹縫模具塗佈法、網版塗佈法、簾幕式塗佈法、刮刀塗佈法、凹版塗佈法、靜電噴霧法等。於藉由該等方法獲得正極混合物層時，降低以正極混合物層之界面電阻、及提昇緻密性為目的，亦可於任意時間點進行加熱

處理。

【0065】 上述全固體型鋰硫電池除上述負極集電體、負極、固體電解質層、正極混合物層、正極集電體以外亦可具有隔片等。上述全固體型鋰硫電池之形狀並無特別限定，例如可列舉硬幣型、鈕扣型、薄片型、積層型、圓筒型、扁平型、方型等。

【0066】 <全固體型鋰硫電池之製作方法>

上述全固體型鋰硫電池之製作方法並無特別限定，例如可列舉以下方法等。

首先，利用負極集電體與正極集電體將固體電解質夾住進行壓製，製作固體電解質層。繼而，於固體電解質層之一側堆積正極混合物，利用集電體（於固體電解質層側用負極集電體，於正極混合物側用正極集電體）夾住其兩端進行壓製，而於固體電解質層之一面積層正極混合物層及正極集電體，且於固體電解質層之另一面積層負極集電體。最後，暫時取下負極集電體，於固體電解質層之與正極混合物層側相反之側放入負極，進而於負極側放入負極集電體進行壓製，而於固體電解質層之另一面積層負極及負極集電體。又，可如上述般逐層進行壓製，亦可使兩層以上堆積，將複數層集中進行壓製而積層。藉由此種方法，可製作全固體型鋰硫電池。

【0067】 <全固體型鋰硫電池之用途>

作為上述全固體型鋰硫電池之用途，並無特別限定，例如可較佳地用於油電混合車或電動汽車等要求高能量密度之電氣製品中。因此，本發明可對 CO₂ 減少等做出貢獻。

實施例

【0068】 以下，列舉實施例對本發明進行說明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

【0069】 1.正極活性物質 ((A) 成分/ (B) 成分) 之製備
(正極活性物質 P (0))

將硫 (Aldrich 公司製造) 設為正極活性物質 P (0)。

【0070】 (正極活性物質 P (3))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與單質磷 (Aldrich 公司製造) 以 97 : 3 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 3 重量%之單質磷的正極活性物質 P (3)。

【0071】 (正極活性物質 P (5))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與單質磷 (Aldrich 公司製造) 以 95 : 5 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 5 重量%之單質磷的正極活性物質 P (5)。

【0072】 (正極活性物質 P (6))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與單質磷 (Aldrich 公司製造) 以 94 : 6 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 6 重量%之單質磷的正極活性物質 P (6)。

【0073】 (正極活性物質 P (8))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與單質磷 (Aldrich 公司製造) 以 92 : 8 之重

量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm（自轉及逆旋轉）下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 8 重量%之單質磷的正極活性物質 P（8）。

【0074】 （正極活性物質 P（11））

將硫（Aldrich 公司製造）與單質磷（Aldrich 公司製造）以 89：11 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm（自轉及逆旋轉）下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 11 重量%之單質磷的正極活性物質 P（11）。

【0075】 （正極活性物質 P（14））

將硫（Aldrich 公司製造）與單質磷（Aldrich 公司製造）以 86：14 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm（自轉及逆旋轉）下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 14 重量%之單質磷的正極活性物質 P（14）。

【0076】 （正極活性物質 P（20））

將硫（Aldrich 公司製造）與單質磷（Aldrich 公司製造）以 80：20 之重量比率利用行星型球磨機於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm（自轉及逆旋轉）下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 20 重量%之單質磷的正極活性物質 P（20）。

【0077】 （正極活性物質 PS（5））

將硫（Aldrich 公司製造）與 P_2S_5 （Aldrich 公司製造）以 95：5 之重量比率利用行星型球磨機，於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm（自轉及逆旋轉）下進行 4 小時混合，藉此獲得硫含量中含有 5 重量%之 P_2S_5 的正極活

性物質 PS (5)。

【0078】 (正極活性物質 PS (10))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與 P_2S_5 (Aldrich 公司製造) 以 90 : 10 之重量比率利用行星型球磨機, 於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 4 小時混合, 藉此獲得硫含量中含有 10 重量%之 P_2S_5 的正極活性物質 PS (10)。

【0079】 (正極活性物質 PS (20))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與 P_2S_5 (Aldrich 公司製造) 以 80 : 20 之重量比率利用行星型球磨機, 於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆時針旋轉) 下進行 4 小時混合, 藉此獲得硫含量中含有 20 重量%之 P_2S_5 的正極活性物質 PS (20)。

【0080】 (正極活性物質 PS (25))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與 P_2S_5 (Aldrich 公司製造) 以 75 : 25 之重量比率利用行星型球磨機, 於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆時針旋轉) 下進行 4 小時混合, 藉此獲得硫含量中含有 25 重量%之 P_2S_5 的正極活性物質 PS (25)。

【0081】 (正極活性物質 PS (33))

將硫 (Aldrich 公司製造) 與 P_2S_5 (Aldrich 公司製造) 以 67 : 33 之重量比率利用行星型球磨機, 於自轉速度 185rpm、公轉速度 370rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 4 小時混合, 藉此獲得硫含量中含有 33 重量%之 P_2S_5 的正極活性物質 PS (33)。

【0082】 2.離子傳導性物質 ((C) 成分) 之製備

(離子傳導性物質 A)

將以成爲 80：20 之莫耳比之方式稱量 Li_2S (Furuuchi Chemical 股份有限公司製造) 及 P_2S_5 (Aldrich 公司製造) 並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.153 之離子傳導性物質 A。所獲得之離子傳導性物質 A 之導電率爲 0.4825mS/cm。

【0083】 再者，離子傳導性物質之導電率係利用以下方法進行測定。

自聚碳酸酯製之圓筒管治具 (內徑 10mm ϕ 、外徑 23mm ϕ 、高度 20mm) 之下側插入 SUS304 製之圓筒治具 (10mm ϕ 、高度 10mm) (以下，亦稱爲集電體 2)，並自聚碳酸酯製之圓筒管治具之上側投入離子傳導性物質 70mg，進而自聚碳酸酯製之圓筒管治具之上側插入 SUS304 製之圓筒治具 (10mm ϕ 、高度 15mm) (以下，亦稱爲集電體 1)，以夾住離子傳導性物質，並以 200MPa 之壓力壓製 3 分鐘，藉此形成直徑 10mm ϕ 、厚度約 0.5mm 之離子傳導性物質層，藉此製作出導電率測定用之試樣。對該試樣利用 Solartron 公司製造之 CellTest System 1400 藉由交流阻抗測定而測量電阻值，根據離子傳導性物質層之厚度及直徑算出導電率 (施加電壓 50mV、測定頻率 1~1,000,000Hz)。

【0084】 (離子傳導性物質 B)

將以成爲 65：35 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 及 P_2S_5 並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm (自轉及逆旋轉) 下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.201 之離子傳導性物質 B。所獲得之離子傳導性物質 B 之導電率爲 0.0584mS/cm。

【0085】 （離子傳導性物質 C）

將以成爲 60：40 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 及 P_2S_5 並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.213 之離子傳導性物質 C。所獲得之離子傳導性物質 C 之導電率爲 0.0209mS/cm。

【0086】 （離子傳導性物質 D）

將以成爲 40：60 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 及 P_2S_5 並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.245 之離子傳導性物質 D。所獲得之離子傳導性物質 D 之導電率爲 0.0003mS/cm。

【0087】 （離子傳導性物質 E）

將以成爲 1.8：2：3.2 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 、紅磷及硫並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.250 之離子傳導性物質 E。所獲得之離子傳導性物質 E 之導電率爲 0.1644mS/cm。

【0088】 （離子傳導性物質 F）

將以成爲 1.8：2：2.2 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 、紅磷及硫並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比爲 0.288 之離子傳導性物質 F。所獲得之離子傳導性物質 F 之導電率爲 0.0761mS/cm。

【0089】 （離子傳導性物質 G）

將以成爲 1.2：2：1.4 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 、紅磷及硫並利用研鉢

進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比為 0.382 之離子傳導性物質 G。所獲得之離子傳導性物質 G 之導電率為 0.0333mS/cm。

【0090】（離子傳導性物質 H）

將以成為 0.8：2：1.4 之莫耳比之方式稱量 Li_2S 、紅磷及硫並利用研鉢進行混合而成者，利用行星型球磨機於自轉速度 250rpm、公轉速度 500rpm（自轉及逆旋轉）下進行 10 小時處理，藉此獲得磷重量比為 0.431 之離子傳導性物質 H。所獲得之離子傳導性物質 H 之導電率為 0.0086mS/cm。

【0091】 3.導電材（(D) 成分）之準備

（導電材 A）

將爐黑（LION 股份有限公司製造、科琴黑 EC600JD、比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ ）設為導電材 A。

（導電材 B）

將活性碳（關西熱化學公司製造、比表面積 $3000\text{m}^2/\text{g}$ ）設為導電材 B。

【0092】（導電材 C）

將活性碳（關西熱化學公司製造、比表面積 $3000\text{m}^2/\text{g}$ ）9 重量份及爐黑（LION 股份有限公司製造、科琴黑 EC600JD、比表面積 $1200\text{m}^2/\text{g}$ ）1 重量份設為導電材 C。

【0093】（導電材 D）

將活性碳（關西熱化學公司製造、比表面積 $3000\text{m}^2/\text{g}$ ）9 重量份及石墨（和光純藥公司製造、比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ ）1 重量份設為導電材 D。

【0094】 4.正極混合物之製作

(實施例 1~3 及比較例 1)

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 A 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 50 : 40 : 10 之方式稱量正極活性物質 100mg、離子傳導性物質 80mg、導電材 20mg，利用行星型球磨機 (Frilsch 公司製造之 premium line P-7、公轉半徑 0.07m、自轉半徑 0.0235m、自轉與公轉之比 = -2) 與 5mm 之氧化鋯球約 40g 一起於 45ml 之坩堝 (pot) 中於公轉速度 370 rpm 下進行 4 小時混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0095】 (實施例 4、5)

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 50 : 40 : 10 之方式稱量正極活性物質 100mg、離子傳導性物質 80mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0096】 (實施例 6~9)

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 D 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 50 : 40 : 10 之方式稱量正極活性物質 100mg、離子傳導性物質 80mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正

極混合物。

【0097】（實施例 10）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 E 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 50 : 40 : 10 之方式稱量正極活性物質 100mg、離子傳導性物質 80mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0098】（比較例 2）

使用正極活性物質 P (0) 作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 A 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0099】（實施例 11、12）

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0100】（實施例 13~15）

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質（（A）成分+（B）成分），使用離子傳導性物質 D 作為離子傳導性物質（（C）成分），使用導電材 A 作為導電材（（D）成分），以其調配比（重量比）成為 60：30：10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0101】（實施例 16）

使用正極活性物質 PS（5）作為正極活性物質（（A）成分+（B）成分），使用離子傳導性物質 F 作為離子傳導性物質（（C）成分），使用導電材 A 作為導電材（（D）成分），以其調配比（重量比）成為 60：30：10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0102】（實施例 17）

使用正極活性物質 PS（10）作為正極活性物質（（A）成分+（B）成分），使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質（（C）成分），使用導電材 A 作為導電材（（D）成分），以其調配比（重量比）成為 63：27：10 之方式稱量正極活性物質 126mg、離子傳導性物質 54mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0103】（實施例 18）

使用正極活性物質 PS（5）作為正極活性物質（（A）成分+（B）成分），

使用離子傳導性物質 F 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 63 : 27 : 10 之方式稱量正極活性物質 126mg、離子傳導性物質 54mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0104】 (比較例 3)

使用正極活性物質 P (0) 作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 A 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 65 : 25 : 10 之方式稱量正極活性物質 130mg、離子傳導性物質 50mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0105】 (比較例 4)

使用正極活性物質 P (0) 作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 A 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 A 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 70 : 20 : 10 之方式稱量正極活性物質 140mg、離子傳導性物質 40mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0106】 (實施例 19)

使用正極活性物質 P (5) 作為正極活性物質 ((A) 成分+ (B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 40 : 50 : 10 之方式

稱量正極活性物質 80mg、離子傳導性物質 100mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0107】（實施例 20）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0108】（實施例 21~23）

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0109】（實施例 24）

使用正極活性物質 P (5) 作為正極活性物質 ((A) 成分 + (B) 成分)，使用離子傳導性物質 G 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實

施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0110】（實施例 25）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 H 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 60：30：10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0111】（實施例 26）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 65：25：10 之方式稱量正極活性物質 130mg、離子傳導性物質 50mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0112】（實施例 27）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 B 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 70：20：10 之方式稱量正極活性物質 140mg、離子傳導性物質 40mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合

物。

【0113】（實施例 28）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 C 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 60：30：10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0114】（實施例 29）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 C 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 65：25：10 之方式稱量正極活性物質 130mg、離子傳導性物質 50mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0115】（實施例 30、31）

使用表 1 所示之任一正極活性物質作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 B 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 D 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比（重量比）成為 60：30：10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0116】 （實施例 32）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 D 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 60 : 30 : 10 之方式稱量正極活性物質 120mg、離子傳導性物質 60mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0117】 （實施例 33）

使用正極活性物質 PS (10) 作為正極活性物質 ((A) 成分+(B) 成分)，使用離子傳導性物質 C 作為離子傳導性物質 ((C) 成分)，使用導電材 D 作為導電材 ((D) 成分)，以其調配比 (重量比) 成為 65 : 25 : 10 之方式稱量正極活性物質 130mg、離子傳導性物質 50mg、導電材 20mg，並於與實施例 1 相同之條件下進行混合，藉此獲得全固體型鋰硫電池用之正極混合物。

【0118】 5.全固體型鋰硫電池之製作

自聚碳酸酯製之圓筒管治具 (內徑 10mm ϕ 、外徑 23mm ϕ 、高度 20mm) 之下側插入 SUS304 製之圓筒治具 (10 mm ϕ 、高度 10 mm) 作為負極集電體，並自聚碳酸酯製之圓筒管治具之上側投入固體電解質 (將 5Li₂S-GeS₂-P₂S₅ 以 510°C 焙燒 8 小時而成之複合化物) 70mg，進而自聚碳酸酯製之圓筒管治具之上側插入 SUS304 製之圓筒治具 (10 mm ϕ 、高度 15 mm) 作為正極集電體而將固體電解質夾住，並以 200MPa 之壓力壓製 3 分鐘，藉此形成直徑 10mm ϕ 、厚度約 0.6mm 之固體電解質層。

繼而，將自上側插入之 SUS304 製之圓筒治具（正極集電體）暫時取下，將利用實施例及比較例所製作之正極混合物以成爲以正極活性物質重量計 3.75mg 之方式投入至聚碳酸酯製之圓筒管內之固體電解質層上，再次自上側插入 SUS304 製之圓筒治具（正極集電體），並以 200 MPa 之壓力壓製 3 分鐘，藉此形成直徑 10mm ϕ 、厚度約 0.1mm 之正極混合物層。

繼而，將自下側插入之 SUS304 製之圓筒治具（負極集電體）取下，作爲負極，將利用開孔打孔機將厚度 0.25mm 之鋰片（Furuuchi Chemical 公司製造）沖裁成直徑 8mm ϕ 而成者及利用開孔打孔機將厚度 0.3mm 之鈦片（Furuuchi Chemical 公司製造）沖裁成直徑 9mm ϕ 而成者重疊，並自聚碳酸酯製之圓筒管治具之下側放入，再次自下側插入 SUS304 製之圓筒治具（負極集電體），並以 80MPa 之壓力壓製 3 分鐘，藉此形成鋰-鈦合金負極。

以如上所述之方式製作自下側依序積層負極集電體、鋰-鈦合金負極、固體電解質層、正極混合物層、正極集電體而成之全固體型鋰硫電池。

【0119】 6.評價方法

（充放電試驗）

使用所製作之全固體型鋰硫電池，測定利用充放電裝置（ACD-M01A、ASKA ELECTRONIC 股份有限公司製造）使其以 0.64mA/cm² 之電流密度成爲充滿電狀態後，以 6.4mA/cm² 之電流密度放電時之每正極混合物之電容。將結果示於表 1。

【0120】 [表 1]

(C) 成分	(D)	(A) + (B) 成分、(C) 成分及 (D) 成分之調配比 (重量比)																	
		(A) + (B):(C):(D) = 40 : 50 : 10			(A) + (B):(C):(D) = 50 : 40 : 10			(A) + (B):(C):(D) = 60 : 30 : 10			(A) + (B):(C):(D) = 63 : 27 : 10			(A) + (B):(C):(D) = 65 : 25 : 10			(A) + (B):(C):(D) = 70 : 20 : 10		
	磷重量比	正極活性物質 ((A) + (B)) 之種類、及 6.4mA/cm ² 放電時之每正極混合物之電容 (mAh/g)																	
		實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容	實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容	實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容	實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容	實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容	實施例/ 比較例	正極活性 物質	電容
A	0.153				比較例 1	P (0)	133	比較例 2	P (0)	56				比較例 3	P (0)	28	比較例 4	P (0)	0
					實施例 1	PS (10)	204												
					實施例 2	P (14)	343												
					實施例 3	P (11)	330												
B	0.201							實施例 20	PS (10)	367				實施例 26	PS (10)	265	實施例 27	PS (10)	272
								實施例 28	PS (10)	401				實施例 29	PS (10)	350			
								實施例 30	PS (10)	323									
								實施例 31	P (5)	327									
C	0.213				實施例 4	PS (10)	361	實施例 11	PS (5)	278			實施例 17	PS (10)	292				
					實施例 5	PS (20)	361	實施例 12	PS (10)	278									
		實施例 19	P (5)	393				實施例 21	P (5)	378									
								實施例 22	PS (25)	456									
D								實施例 23	PS (33)	456									
								實施例 32	PS (10)	401			實施例 33	PS (10)	350				
					實施例 6	P (20)	223	實施例 13	P (11)	278									
					實施例 7	P (3)	378	實施例 14	P (8)	300									
E	0.245				實施例 8	P (14)	359	實施例 15	P (6)	278									
					實施例 9	P (11)	378												
					實施例 10	PS (10)	287												
F	0.288							實施例 16	PS (5)	300			實施例 18	PS (5)	245				
								實施例 24	P (5)	423									
								實施例 25	PS (10)	345									
G	0.382																		
H	0.431																		

【符號說明】

【0121】

1：負極集電體

2：負極

3：固體電解質層

4：正極混合物層

5：正極集電體

10：全固體型鋰硫電池

申請專利範圍

1. 一種正極混合物，其含有下述 (A) ~ (D) 成分：

(A) 硫及/或其放電產物、

(B) 單質磷及/或 P_xS_y (此處，x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數)、

(C) 離子傳導性物質、以及

(D) 導電材；

該正極混合物被用於全固體型鋰硫電池之正極混合物層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正極混合物，其中，該 (C) 成分為含有 Li、S、及 P 之複化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之正極混合物，其中，該 (C) 成分中 P 之重量比為 0.15~0.55。
4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之正極混合物，其中，該含 Li、S 及 P 之複化合物係藉由至少將 Li_2S 、S 及 P 或至少將 Li_2S 及 P_xS_y (此處，x 及 y 獨立地表示賦予化學計量比之整數) 進行機械研磨處理而獲得。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之正極混合物，其係將該 (A) 成分與該 (B) 成分先進行混合，將所獲得之混合物與該 (C) 成分及該 (D) 成分進行混合而成。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之正極混合物，其中，該 (B) 成分之含量為該 (A) 成分之含量的 1~35 重量%。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之正極混合物，其中，該 (D) 成分含有由具有 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積之碳材料所構成的導電成分

(D1)。

8. 如申請專利範圍第 7 項之正極混合物，其中，該 (D) 成分進而含有選自由石墨、乙炔黑、奈米碳管及碳纖維所組成之群中之至少 1 種導電成分 (D2)。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之正極混合物，其中，該 (A) 成分及該 (B) 成分之含量之合計為正極混合物整體之 40 重量%以上。
10. 如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之正極混合物，其中，該含有 Li、S 及 P 之複化合物係藉由進而將選自由 M_zS (此處，M 表示 Si、Ge、B 或 Al，Z 表示賦予化學計量比之整數)、氧化磷、氧化鋰及碘化鋰所組成之群中之至少一者與 Li_2S 、S 及 P 或與 Li_2S 及 P_xS_y 一併進行機械研磨處理而獲得。
11. 一種全固體型鋰硫電池，其具備含有申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之正極混合物之正極混合物層、固體電解質層、負極及集電體。
12. 一種正極混合物之製造方法，其係申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之正極混合物之製造方法，其至少進行下述步驟 (1) 及 (2)：
 - 步驟 (1)：將該 (A) 成分及該 (B) 成分進行混合之步驟；及
 - 步驟 (2)：將該 (C) 成分及該 (D) 成分同時或分別地混合於利用該步驟 (1) 所獲得之混合物中之步驟。

圖式

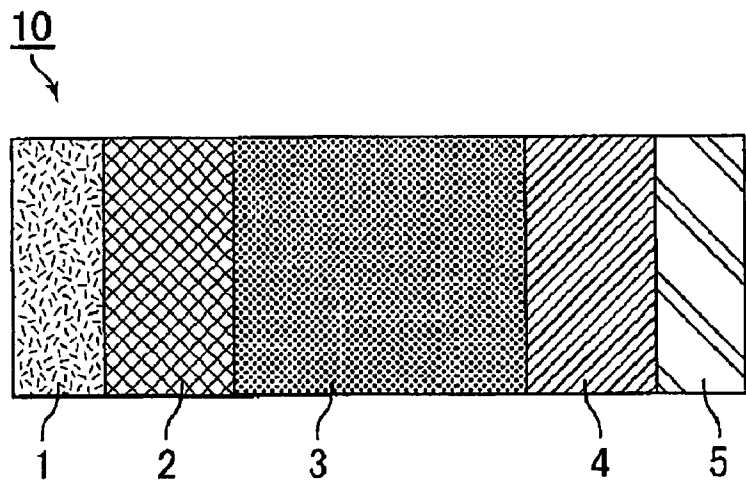


圖1