

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/014852 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/0561 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066876
- (22) 国際出願日: 2011年7月25日(25.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-167498 2010年7月26日(26.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アルバック (ULVAC, INC.) [JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚原 尚希 (TSUKAHARA, Naoki) [JP/JP]; 〒3002635 茨城県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP). 村上 裕彦 (MURAKAMI, Hirohiko) [JP/JP]; 〒3002635 茨城

県つくば市東光台5-9-6 株式会社アルバック 筑波超材料研究所内 Ibaraki (JP).

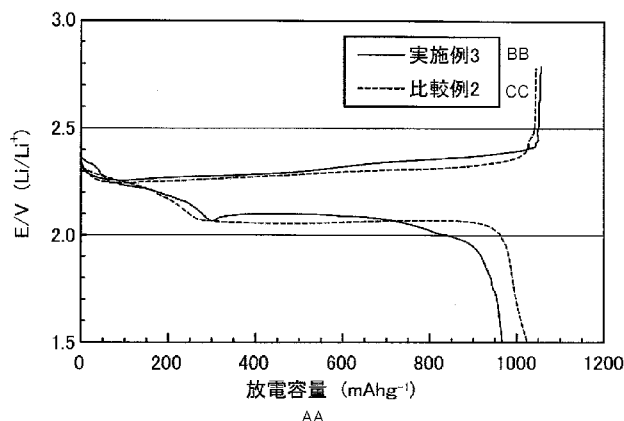
- (74) 代理人: 栗原 浩之, 外 (KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル6階 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE-MATERIAL ELECTROLYTE COMPOSITE, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND ALL-SOLID-STATE LITHIUM-SULFUR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 活物質-電解質複合体及びその作製方法、並びに全固体型リチウム-硫黄二次電池

[図2]



AA Discharge capacity
BB Working example 3
CC Comparative example 2

(57) Abstract: Disclosed is an active-material electrolyte composite prepared by: providing a gelled electrolyte on an electrode, the electrode including a charge collector and an electrode material provided thereon, the electrode material being prepared by mixing an active material, an electroconductive aid, and a binder at a predetermined mixing ratio and containing elemental sulfur or a lithium-containing sulfide as a positive-electrode active material, the gelled electrolyte containing an ether-based organic solvent and comprising a mixture of a lithium-ion-conductive electrolytic solution and a swellable layered clay mineral; and subjecting the electrode to a vibration having an intensity that will liquefy the gelled electrolyte. Also disclosed is an all-solid-state lithium-sulfur secondary battery produced by using said composite.

(57) 要約: 活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物である電極材料を集電体上に設けた電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるゲル化電解質を設け、この電極に対して、

このゲル化電解質が液状化する強さの振動を与えてなる活物質-電解質複合体。この複合体を用いてなる全固体型リチウム-硫黄二次電池。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

活物質－電解質複合体及びその作製方法、並びに全固体型リチウム－硫黄二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、活物質－電解質複合体及びその作製方法、並びに全固体型リチウム－硫黄二次電池に関し、特にエーテル系有機溶媒を用いたゲル化電解質を有する、電極活物質粒子と電解質との接触性を維持した活物質－電解質複合体及びその作製方法、並びにこの活物質－電解質複合体を用い、電極活物質粒子と電解質との接触性を維持したまま安全性を高め、放電生成物である多硫化リチウム及び低硫化リチウムの電解質中への溶出を抑制した全固体型リチウム－硫黄二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、他のタイプの電池と比べて高エネルギー密度、高出力といった特徴を持っており、携帯電話やノートパソコン等のバッテリーとして多く用いられている。また、近年、ハイブリット車や電気自動車への普及を目指し、盛んに研究が行われており、そのハイブリット車や電気自動車の研究に伴い、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化が求められている。そのような状況の下、高容量・低コスト・環境にやさしいと言われている単体硫黄を正極活物質に用いたリチウム－硫黄二次電池が注目されている。単体硫黄の理論容量は、 1675 mAh/g であり、一般的なりチウムイオン二次電池で使用されている正極活物質の容量（例えば、 LiCoO_2 ：約 140 mAh/g ）と比べて大きな容量を持っていることが知られている。

[0003] しかし、通常の有機系電解液を用いたリチウムイオン二次電池の正極活物質に単体硫黄を用いる場合、（１）単体硫黄（ S ）は絶縁体であるので、電極として使用するためには多量の導電助材が必要になり、（２）二次電池で

の放電反応により生じる中間生成物の多硫化リチウム (Li_2S_x : $x = 2 \sim 8$) が電解液に可溶であることから、正極活物質の利用効率が悪くなり、また、溶解した多硫化リチウムが負極の Li 金属と反応して自己放電を起こすことで充放電サイクル特性が悪くなり、(3) 過放電により生成する低硫化リチウム (Li_2S) は絶縁・不溶性であることから、正極上に堆積してしまい、それが不可逆容量の要因となることで、サイクル特性が悪くなるといった問題があった。さらに有機電解液を用いていることから、電解液の漏洩・発火が起こる可能性があり、安全性にも問題があった。

[0004] また、一般的なりチウムイオン電池に使用されているカーボネート系有機溶媒を用いると、多硫化リチウムが溶解しないため、放電は可能であるが、充電ができなくなってしまうとされている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] また、電極活物質を含む電極合剤として、電極合剤の機械的強度を高めて電解液の含浸性を向上させるために、スメクタイト等の粘土鉱物が電極合剤の全体重量を基準にして5重量%以下の範囲で含まれている電極合剤が知られている（例えば、特許文献2参照）。この場合、粘土鉱物は、電極合剤に含有させて、機械的強度の向上、電解液の含浸性に加えて、電解液の濡れ性を向上させるためにスラリーとして用いられている。

[0006] さらに、電解質を有機化合物に溶解した電解液と、該電解液との混合によりゲルを形成する高分子材料と、膨潤性を示す層状粘土化合物粒子との混合体からなる固体状電解質が知られている（例えば、特許文献3参照）。この技術では、ゲルを形成するために、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等の高分子材料を使用している。

[0007] さらにまた、有機系電解液を用いたリチウムイオン二次電池では、電池からの液漏れや電池の繰り返し使用による負極からの樹枝状リチウム（デンドライト）の析出によって生じる短絡による発火現象といったことが、安全面から指摘されている。リチウムイオン二次電池が種々の用途に用いられることを考慮すると、液漏れの抑制や安全性等をさらに重視しなくてはならない。そのため、電池自体の構造の検討、燃えない電解液の開発、無機固体電解

質の開発などのような、液漏れの抑制や安全性等を高めたリチウムイオン二次電池の開発が急務となっている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-32143号公報

特許文献2：特開2008-71757号公報

特許文献3：特開平10-269844号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、上述の従来技術の問題点を解決することにより、電解液の漏洩を防止することができるゲル化電解質を用い、かつ電極活物質の粒子と電解質との接触性を維持した活物質－電解質複合体及びその作製方法、並びにこの複合体を用いた安全性が高く、サイクル特性の向上が可能な全固体型リチウム－硫黄二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題に鑑み、本発明者らは、エーテル系有機溶媒を用いた電解液にスクメタイトのような膨潤性層状粘土鉱物を添加することで電解液のゲル化（固体化）についての検討を行い、ゲル化電解質を用いて活物質－電解質複合体の界面活性を維持しつつ、放電生成物である多硫化リチウム（ Li_2S_x ： $x = 2 \sim 8$ ）の電解質中への溶出を抑え、放電生成物を正極に保持したまま負極のLi金属との反応を抑制（すなわち、自己放電を抑制）することで充放電サイクル特性の向上を図ることに成功し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明の活物質－電解質複合体は、活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物である電極材料を集電体上に設けた電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合物から

なるゲル化電解質を設け、この電極に対して、このゲル化電解質が液状化する強さの振動を与えてなることを特徴とする。

[0012] 上記活物質－電解質複合体において、膨潤性層状粘土鉱物は、スメクタイト系層状粘土鉱物、又は雲母系層状粘土鉱物であることを特徴とする。

[0013] 上記活物質－電解質複合体において、リチウム含有硫化物が、硫化リチウム (Li_2S) であることを特徴とする。

[0014] 本発明の活物質－電解質複合体の作製方法は、活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物である電極材料を集電体上に設けてなる電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるゲル化電解質を塗布し、次いでゲル化電解質の塗布された電極に対して、このゲル化電解質が液状化する強さの振動を与え、ゲル化電解質を液状化して電極内へ浸透せしめ活物質－電解質複合体を作製することを特徴とする。

[0015] 上記活物質－電解質複合体の作製方法において、膨潤性層状粘土鉱物は、スメクタイト系層状粘土鉱物、又は雲母系層状粘土鉱物であることを特徴とする。

[0016] 上記活物質－電解質複合体の作製方法において、リチウム含有硫化物が、硫化リチウム (Li_2S) であることを特徴とする。

[0017] 本発明の全固体型リチウム－硫黄二次電池は、上記活物質－電解質複合体を用いたことを特徴とする。

[0018] 上記全固体型リチウム－硫黄二次電池において、活物質－電解質複合体が正極活物質－電解質複合体であることを特徴とする。

[0019] 上記全固体型リチウム－硫黄二次電池において、活物質－電解質複合体が負極活物質－電解質複合体であることを特徴とする。

[0020] 上記全固体型リチウム－硫黄二次電池において、活物質－電解質複合体が、正極活物質－電解質複合体及び負極活物質－電解質複合体であることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、エーテル系有機溶媒を用いた電解液をゲル化させてなるゲル化電解質を用いることにより、電解液の漏洩を抑制し、かつ電極活物質粒子と電解質との接触性を維持したまま、安全性を高め、放電生成物である多硫化リチウム及び低硫化リチウムの電解質中への溶出を抑制した全固体型リチウム－硫黄二次電池を提供できるという効果を奏することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の活物質－電解質複合体を用いた電極の状態を説明するための概略模式図であって、（a）は、本発明に従って振動を与えて作製した場合、（b）は、比較のために振動を与えずに作製した場合。

[図2]実施例3及び比較例2で作製したリチウム－硫黄二次電池のそれぞれの充放電曲線を示すグラフ。

[図3]実施例3及び比較例2で作製したリチウム－硫黄二次電池のそれぞれの繰り返しサイクル特性で得られた放電容量曲線を示すグラフ。

[図4]比較例3で作製したリチウム－硫黄二次電池の充放電曲線を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0024] 本発明に係る活物質－電解質複合体の実施の形態によれば、この活物質－電解質複合体は、活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物（例えば、硫化リチウム： Li_2S ）である電極材料を集電体上に設けた電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と、スメクタイト系層状粘土鉱物及び雲母系層状粘土鉱物から選ばれた所定量の膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるゲル化電解質を設け、この電極に対して、ゲル化電解質が液状化する強さの物理的振動を与えてなるものである。ゲル化電解質が液状化する程度の振動であれば、その振動の方法には特に制限はない。例えば、手に持って振動を与え、又は超音波等による振動を与えれば、ゲル化電

解質は液状化し、電極内へ浸透し、全ての活物質の周囲を覆うことができる。なお、この活物質－電解質複合体は、正極にも負極にも使用可能である。

[0025] 上記活物質には、単体硫黄（S）、硫化リチウム（ Li_2S ）等のリチウム含有硫化物から選ばれた既知正極活物質、また、カーボンやカーボンブラック等の炭素系物質、シリコン系物質、スズ系物質、シリコン－炭素系物質、リチウムチタン酸化物（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等）、Li金属、Li－Al合金等から選ばれた既知負極活物質が含まれる。

[0026] 導電助材としては、目的とするリチウム－硫黄二次電池に化学的変化を生じさせず、かつ導電性を有する物質であれば用いることができ、特に制限されない。例えば、黒鉛、各種カーボンブラック、導電性繊維や、銅粉末、鉄粉末等の金属粉末等を用いることができる。

[0027] 結着材としては、目的とするリチウム－硫黄二次電池に化学的変化を生じさせず、かつ結着材としての作用を有する物質であれば用いることができ、特に制限されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、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）等を用いることができる。

[0028] 集電体としては、目的とするリチウム－硫黄二次電池に化学的変化を生じさせず、かつ導電性を有する物質であれば用いることができ、特に制限されない。例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン等から選ばれた正極集電体、また、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン等から選ばれた負極集電体を用いることができる。

[0029] 本発明で用いるゲル化電解質は、上記したように、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液とスメクタイト系層状粘土鉱物、又は雲母系層状粘土鉱物から選ばれた所定量の膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるものである。この場合、ゲル化電解質は、有機溶媒中に膨潤性層状粘土鉱物を添加し、この粘土鉱物を十分に膨潤させた上で、これを、以下述べるように、電解液中に添加して、又は電解質と混合して作製するのが好ましいが、このような方法に制限されるわけではなく、本発明のゲル化電解質が作

製できれば、その添加順序には制限はない。

[0030] 上記エーテル系有機溶媒としては、リチウムイオン二次電池で用いられている既知の溶媒を用いることができ、特に制限されない。例えば、1, 3-ジオキソラン (DOL)、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル等を用いることができる。また、これらのエーテル系有機溶媒の2種以上を混合して用いることもできる。

[0031] 電解液の有機溶媒に加えるリチウム塩としては、一般に使用されているものを用いることができる。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 等から選ばれた電解質を有機溶媒に溶解したものをを用いることができる。

[0032] 上記スメクタイト系層状粘土鉱物としては、チキソトロピー性を示すものであれば用いることができ、特に制限されない。例えば、ベントナイト、ラポナイト、ヘクトライト、ギブサイト、クロライト、カオリナイト、ハロイサイト、ピロフィライト、タルク、モンモリロナイト、バーミキュライト、イライト、バイデライト、ノントロナイト、ポルコンスコアイト、及び合成スメクタイト（コープケミカル（株）製、商品名：ルーセントタイトSTN）等を用いることができ、ヘクトライト、ベントナイト、モンモリロナイト、合成スメクタイト（コープケミカル（株）製、商品名：ルーセントタイトSTN）等が好ましい。

[0033] 上記雲母系層状粘土鉱物としては、チキソトロピー性を示すものであれば用いることができ、特に制限されない。例えば、マイカ、ブリトルマイカ、白雲母、ソーダ雲母、金雲母、及び黒雲母等を用いることができ、マイカ等が好ましい。

[0034] 本発明で用いる膨潤性層状粘土鉱物は、溶媒に添加することでチキソトロピーという性質を示す。チキソトロピーとは、剪断応力（振動）を受け続けると粘度が次第に低下し、液状になり、また、静止させると粘度が次第に上

昇し、最終的に固体状になる現象をいう。本発明では、このチキソトロピーという性質を利用して、ゲル化電解質を初め液状化せしめ、電極全体にゲル化電解質を行き渡らせて、活物質の周囲を十分に覆うようにし、電解液のみを用いた時と同様に活物質－電解質の界面の接触抵抗を下げ、その後、固体化させることで、安全性の向上と電池性能を上げることを目的としている。すなわち、本発明は、集電体（例えば、A l 箔、C u 箔等）上に電極活物質を含む電極材料を設けてなる電極に対して超音波等の物理的振動を与えながら、電極の表面に塗布したゲル化電解質を電極内部へ浸透せしめることにより、全ての活物質の表面を電解質で均一に覆い、活物質－電解質の界面の接触抵抗の減少を図ると同時に、放電生成物である多硫化リチウム（ Li_2S_x ： $x = 2 \sim 8$ ）の電解質中への溶出を抑え、放電生成物を正極に保持したまま負極のL i 金属との反応を抑制することで、充放電サイクル特性の向上を図ったものである。

[0035] 上記したリチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合割合は、電解液がチキソトロピー性を発現しうる量で適宜配合すれば良い。膨潤性層状粘土鉱物が多くなるにつれて固体化していき、チキソトロピー性が発現しなくなり、また、膨潤性層状粘土鉱物が少なくなるにつれて液体に近づくため、電解液を使用する場合と同じ問題が生じる。例えば、チキソトロピー性の点からは、膨潤性層状粘土鉱物の添加量は、この混合物の全重量基準で、2 w t %～1 0 w t %程度の範囲であることが好ましい。2 w t %未満であるとチキソトロピー性が発現しない傾向があり、1 0 w t %を超えると1 0 w t %と比べてゲル化が進行する傾向があり、チキソトロピー性は発現しない。

[0036] 本発明に係る活物質－電解質複合体の作製方法の実施の形態によれば、この作製方法は、上記活物質、上記導電助材、及び上記結着材を所定の割合（例えば、重量比4 5 : 4 5 : 1 0）で混合した電極材料を上記集電体上に塗布してなる電極上に、上記ゲル化電解質を塗布し、次いでゲル化電解質の塗布された電極に対して、このゲル化電解質が液状化する強さの上記した振動

（好ましくは、超音波振動）を与え、液状化したゲル化電解質を電極内へ均一に浸透せしめ、活物質の周りを電解質で覆うようにして作製するものである。

[0037] 上記活物質、上記導電助材、及び上記結着材は、例えば、次のようにして配合する。導電助材は、正極全体重量基準で1～50wt%、好ましくは30～50wt%混合する。1wt%未満であると十分な導電性が発揮できず、50wt%を超えると正極活物質の量が減ってしまい、容量が小さくなるという問題が生じる。結着材は、正極全体重量基準で1～50wt%、好ましくは5～30wt%混合する。1wt%未満であると結着能力が低くなってしまい、50wt%を超えると正極活物質の量が減ってしまい、容量が小さくなるという問題が生じる。

[0038] 本発明に係るリチウム－硫黄二次電池の実施の形態によれば、この二次電池は、上記ゲル化電解質を用いたものであって、このゲル化電解質を集電体上の正極材料内に浸透せしめ、正極複合体として用い、及び／又はこのゲル化電解質を集電体上の負極材料内に浸透せしめ、負極複合体として用いるものである。本発明のゲル化電解質を用いると、振動により液状化した電解質は、集電体となるAl箔（正極）やCu箔（負極）に塗布された正極（負極）材料内に自動的に浸透していき、電解質が活物質の全ての周囲を覆うことにより、活物質－電解質の界面の接触抵抗が低下し、また、放電生成物である多硫化リチウム（ Li_2S_x ： $x=2\sim 8$ ）の電解質中への溶出を抑え、放電生成物を正極に保持したまま負極のLi金属との反応を抑制することで、充放電サイクル特性が向上する。

[0039] 本発明のリチウム－硫黄二次電池においては、正極と負極との短絡を防ぐために通常用いられるセパレータを用いても用いなくても良い。用いる場合には、通常の既知のセパレータであれば良い。例えば、多孔質ポリプロピレンフィルム（セルガード社製；商品名：セルガード#2400）等を用いることができる。

[0040] 本発明によれば、図1（a）に示すように、活物質11、結着材12、導

電助材 1 3 を所定の割合で混合した電極材料を集電体 1 4 上に塗布し、電極を得、この電極上に、有機溶媒含有の、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物からなるゲル化電解質 1 5 を塗布し、振動（例えば、超音波振動等）を与えることで、活物質－電解質複合体（電極複合体）を作製することができる。かくして作製した活物質－電解液複合体を電極として用い、既知の方法でリチウム－硫黄二次電池を組み立てることができる。ゲル化電解質に対して振動を与えることにより、図 1（a）に示すように、ゲル化電解質 1 5 は液状化し、活物質 1 1 の全ての周囲を覆うようになる。

[0041] 一方、図 1（b）に示すように、ゲル化電解質 1 5 に振動を与えないと、電極上に塗布されたゲル化電解質 1 5 は電極表面だけにとどまって、内部へと浸透せず、表面層の活物質 1 1 の周囲を覆うだけである。そのため、所期の目的を達成することができない。図 1（b）における参照数字 1 1、1 2、1 3、及び 1 4 は、図 1（a）の場合と同じである。

[0042] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

[0043] エーテル系有機溶媒である 1、2－ジメトキシエタン（DME）2 g 中に、膨潤性層状粘土鉱物である親油性の合成スメクタイト（コープケミカル（株）製、商品名：ルーセントタイト STN）を 100 mg 添加し、十分に膨潤させた。電解液には 3 mol/L の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （DME : DOL = 9 : 1 vol%）を用いた。上記十分に膨潤させたスメクタイト含有ジメトキシエタン溶液に対して、電解液を 567 mg 添加し、ゲル化電解質を作製した。

実施例 2

[0044] 実施例 1 で作製したゲル化電解質に超音波振動を与えた。振動を与えている間は、ゲル化電解質が液状化し、振動を停止し、その後放置することで、ゲル化（固体化）することを確認した。

実施例 3

[0045] 正極活物質として硫黄（S）（キシダ化学（株）製）、導電助材としてア

セチレンブラック（ＡＢ）、結着材としてＰＶｄＦを用い、これらを重量比４５：４５：１０で混合した正極材料を集電体となるＡＩ箔上に塗布し、正極を得た。実施例１で作製したゲル化電解質を正極表面上に塗布し、超音波振動を与えることにより、ゲル化電解質を液状化せしめて、図１（ａ）に示すように正極内に浸透せしめ、活物質－電解質複合体を作製した。その結果、図１（ａ）に示すように、全ての活物質の表面が電解質で覆われていた。かくして作製した正極複合体を正極として用い、負極としてＬｉ金属を用いて２０３２型リチウム－硫黄二次電池を組み立て、充放電試験を行った。この場合、充放電の電流値は $192.74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ （０．１Ｃレートに相当）とし、カットオフ電圧を１．５－２．８Ｖとし、充放電を４３サイクル繰り返して行った。なお、単体硫黄を正極として用いているので、放電反応から測定を開始した。

[0046] （比較例１）

超音波振動を与えないこと以外は、実施例３記載の方法に従ってリチウム－硫黄二次電池を組み立て、充放電試験を行った。この場合、充放電の電流値は $190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ （０．１Ｃレートに相当）とした。

[0047] 実施例３及び比較例１で作製したリチウム－硫黄二次電池のそれぞれの１サイクル目の放電曲線を検討したところ、比較例１の場合の放電容量は、実施例３の場合の放電容量と比べて低かった。従って、本発明のゲル化電解質を用い、振動を与えて作製したリチウム－硫黄二次電池は、正極内に電解質が十分に浸透しており、振動を与えずに作製したリチウム－硫黄二次電池に比べて高いエネルギー密度が得られた。

[0048] （比較例２）

電解液には 3 mol/L の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （ $\text{DME}:\text{DOL}=9:1 \text{ vol}\%$ ）を用いた。セパレータとして多孔質ポリプロピレンフィルム（セルガード社製；商品名：セルガード＃２４００）を用いたこと以外は、実施例３記載の方法に従ってリチウム－硫黄二次電池を組み立て、充放電試験を行った。この場合、充放電の電流値は $189.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ （０．１Ｃ

レートに相当)とし、充放電を45サイクル繰り返して行った。なお、単体硫黄を正極として用いているので、放電反応から測定を開始した。

[0049] 実施例3及び比較例2で作製したリチウム-硫黄二次電池のそれぞれの1サイクル目の充放電曲線を図2に示す。図2において、縦軸は E/V (Li/Li^+)であり、横軸は放電容量 (mAh/g (活物質)) である。図2から明らかなように、どちらも初期放電容量は $1000mAh/g$ であり、高い放電容量を得ていることが分かる。

[0050] また、実施例3及び比較例2で作製したリチウム-硫黄二次電池のそれぞれの繰り返しサイクル特性で得られた放電容量を図3に示す。図3において、縦軸は放電容量 (mAh/g (活物質)) であり、横軸はサイクル回数である。図3から明らかなように、20サイクル以降で実施例3の放電容量が比較例2の放電容量より大きくなり、サイクル特性が向上していることが分かる。

[0051] (比較例3)

正極活物質として硫黄 (S) (キシダ化学 (株) 製)、導電助材としてアセチレンブラック (AB)、結着材としてPVdFを用い、これらを重量比45:45:10で混合した正極材料を集電体となるAl箔上に塗布し、正極を得た。かくして作製した正極を用い、 $1mol/L$ の $LiClO_4$ (EC (エチレンカーボネート): DEC (ジエチルカーボネート) = 1:1 vol %) の電解液、セパレータとして多孔質ポリプロピレンフィルム (セルガード #2400)、負極としてLi金属を用いて2032型リチウム-硫黄二次電池を組み立て、充放電試験を行った。この場合、充放電の電流値は $355.08\mu A/cm^2$ (0.1Cレートに相当)とし、カットオフ電圧を $1.4-3.0V$ とし、充放電を3サイクル繰り返して行った。なお、単体硫黄を正極として用いているので、放電反応から測定を開始した。

[0052] 比較例3で作製したリチウム-硫黄二次電池の充放電曲線を1サイクル目 (1st)、2サイクル目 (2nd) 及び3サイクル目 (3rd) について、図4に示す。図4において、縦軸は E/V (Li/Li^+) であり、横軸は

放電容量 (mAh/g (活物質)) である。図4から明らかなように、カーボネート系有機溶媒を用いると放電は可能であるが、充電できていないことが分かる。

[0053] (比較例4)

電解質としての 1 mol/L の LiPF_6 ($\text{EC}:\text{DEC}=1:1\text{ vol}\%$) の電解液を用いた以外は、比較例3と同様の方法でリチウム-硫黄二次電池の作製と充放電測定を行った。その結果、比較例3と同様の結果が得られた。

[0054] 従って、以上の実施例及び比較例から、エーテル系有機溶媒によるゲル化電解質を用い、振動を与えて作製したリチウム-硫黄二次電池は、正極内に電解質が十分に浸透しており、放電生成物である多硫化リチウム (Li_2S_x : $x=2\sim 8$) の電解質中への溶出が抑えられているので、放電生成物を正極に保持したまま負極の Li 金属との反応を抑制することができ、高い充放電特性が得られたことが分かる。

実施例 4

[0055] 実施例1で用いた1, 2-ジメトキシエタンの代わりに、エーテル系有機溶媒として、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテル、1, 2-ジエトキシエタン、及びトリエチレングリコールジメチルエーテルをそれぞれ用いてゲル化電解質を作製し、実施例3記載の方法に従ってリチウム-硫黄二次電池を作製したところ、図2及び3に示した結果と同様な充放電曲線及び放電容量が得られることが分かった。

実施例 5

[0056] 実施例3で用いた正極活物質である硫黄の代わりに、 Li_2S を用いたこと以外は、実施例3記載の方法に従ってリチウム-硫黄二次電池を作製したところ、図2及び3に示した結果と同様な充放電曲線及び放電容量が得られることが分かった。

実施例 6

[0057] 本実施例では実施例1で用いた合成スメクタイトの添加量を変え、実施例1記載の方法に従って、以下(1)～(7)の配合割合で電解質を作製し、得られた電解質に対して、実施例2に従って超音波振動を与えて、その状態を観察した。以下の合成スメクタイト添加量は、得られた電解質重量に対する割合である。

(1) 合成スメクタイト：50mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：1.91wt%)

(2) 合成スメクタイト：100mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：3.75wt%)

(3) 合成スメクタイト：150mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：5.52wt%)

(4) 合成スメクタイト200mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：7.23wt%)

(5) 合成スメクタイト300mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：10.5wt%)

(6) 合成スメクタイト450mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：14.9wt%)

(7) 合成スメクタイト650mg + DEC：2g + 電解液：567mg (合成スメクタイト添加量：20.2wt%)

[0058] 上記作製物(1)～(7)のうち、(1)は、液体状態であり、チキソトロピー性は見られず、(2)は、チキソトロピー性を有し、(3)はチキソトロピー性を有し、(4)は、上記(3)よりもゲル化は進行したが、チキソトロピー性を有し、(5)は、上記(4)よりもゲル化が進行し、ほぼ固体に近く、チキソトロピー性は見られず、(6)は、ほぼ固体であり、チキソトロピー性は見られず、(7)は、ほぼ固体であり、チキソトロピー性は見られなかった。

[0059] 上記(1)～(7)の結果から考えて、チキソトロピー性の点からは、膨潤性層状粘土鉱物の添加量は、2wt%～10wt%程度の範囲であること

が好ましい。

実施例 7

[0060] 実施例 1 で用いた合成スメクタイトの代わりに、ヘクトライト、ベントナイト、モンモリロナイトを用いたこと以外は、実施例 3 記載の方法に従ってリチウム－硫黄二次電池を作製したところ、図 2 及び 3 に示した結果と同様な充放電曲線及び放電容量が得られることが分かった。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明によれば、複雑な作製プロセスを必要とせずに、高い充放電サイクル特性を維持したまま安全性を高めたリチウム－硫黄二次電池を提供できるので、リチウム－硫黄二次電池を使用する各種産業において利用可能である。

符号の説明

[0062]	1 1	活物質	1 2	結着材
	1 3	導電助材	1 4	集電体
	1 5	ゲル化電解質		

請求の範囲

- [請求項1] 活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物である電極材料を集電体上に設けた電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるゲル化電解質を設け、この電極に対して、このゲル化電解質が液状化する強さの振動を与えてなることを特徴とする活物質－電解質複合体。
- [請求項2] 請求項1記載の活物質－電解質複合体において、膨潤性層状粘土鉱物は、スメクタイト系層状粘土鉱物、又は雲母系層状粘土鉱物であることを特徴とする活物質－電解質複合体。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の活物質－電解質複合体において、リチウム含有硫化物が、硫化リチウム (Li_2S) であることを特徴とする活物質－電解質複合体。
- [請求項4] 活物質、導電助材、及び結着材を所定の割合で混合した電極材料であって、正極活物質が単体硫黄又はリチウム含有硫化物である電極材料を集電体上に設けてなる電極上に、エーテル系有機溶媒を含む、リチウムイオン伝導性電解液と膨潤性層状粘土鉱物との混合物からなるゲル化電解質を塗布し、次いでゲル化電解質の塗布された電極に対して、このゲル化電解質が液状化する強さの振動を与え、ゲル化電解質を液状化して電極内へ浸透せしめ活物質－電解質複合体を作製することを特徴とする活物質－電解質複合体の作製方法。
- [請求項5] 請求項4記載の活物質－電解質複合体の作製方法において、膨潤性層状粘土鉱物は、スメクタイト系層状粘土鉱物、又は雲母系層状粘土鉱物であることを特徴とする活物質－電解質複合体の作製方法。
- [請求項6] 請求項4又は5記載の活物質－電解質複合体の作製方法において、リチウム含有硫化物が、硫化リチウム (Li_2S) であることを特徴とする活物質－電解質複合体の作製方法。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項記載の活物質－電解質複合体を用いたこ

とを特徴とする全固体型リチウム－硫黄二次電池。

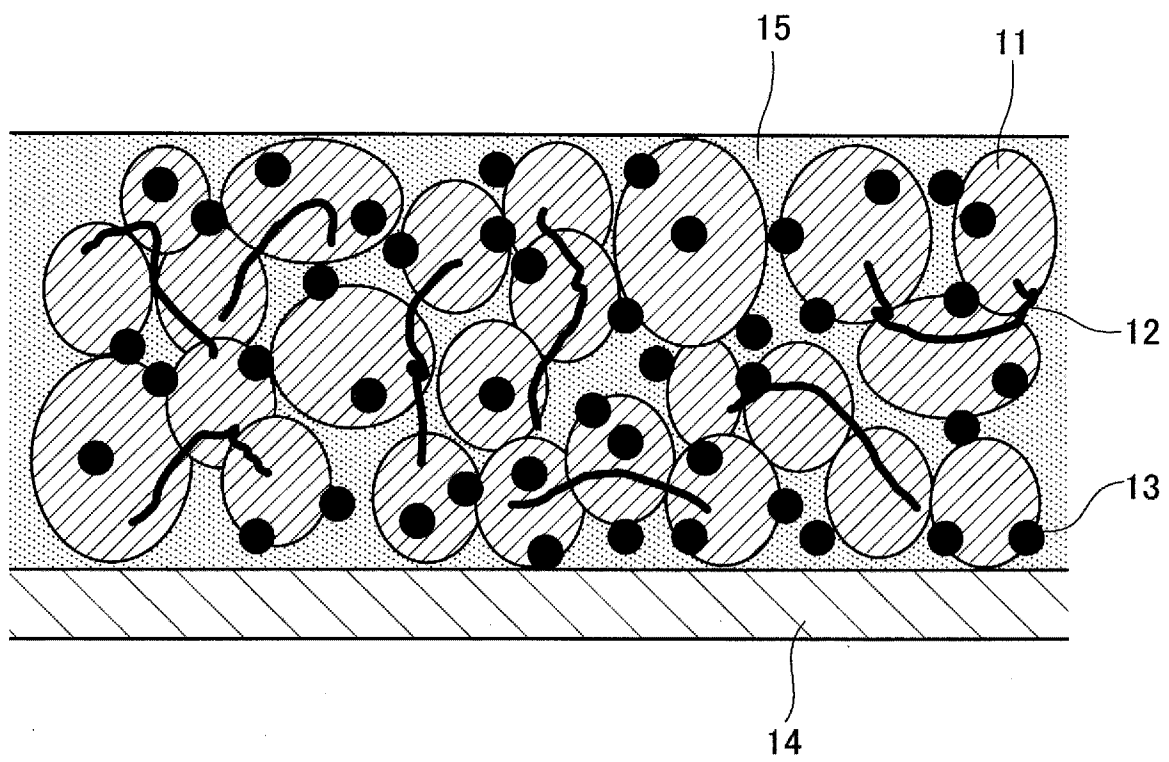
[請求項8] 請求項7記載の活物質－電解質複合体が正極活物質－電解質複合体であることを特徴とする全固体型リチウム－硫黄二次電池。

[請求項9] 請求項7記載の活物質－電解質複合体が負極活物質－電解質複合体であることを特徴とする全固体型リチウム－硫黄二次電池。

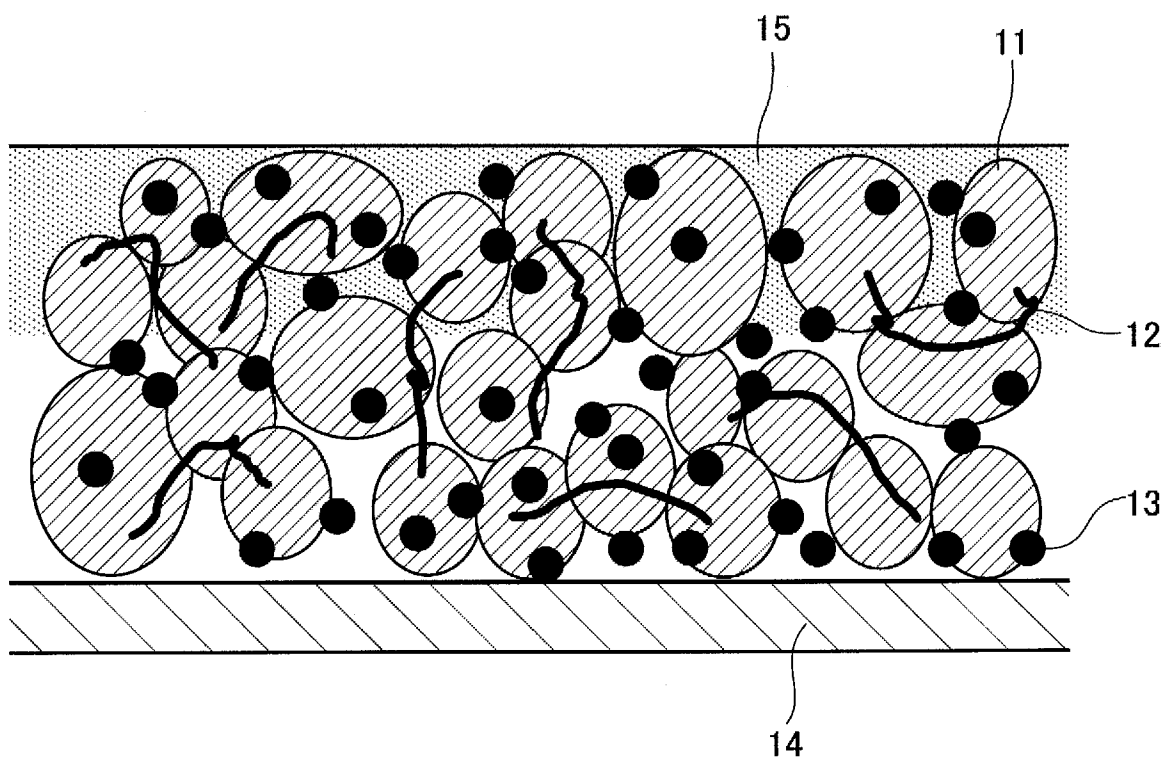
[請求項10] 請求項7記載の活物質－電解質複合体が、正極活物質－電解質複合体及び負極活物質－電解質複合体であることを特徴とする全固体型リチウム－硫黄二次電池。

[図1]

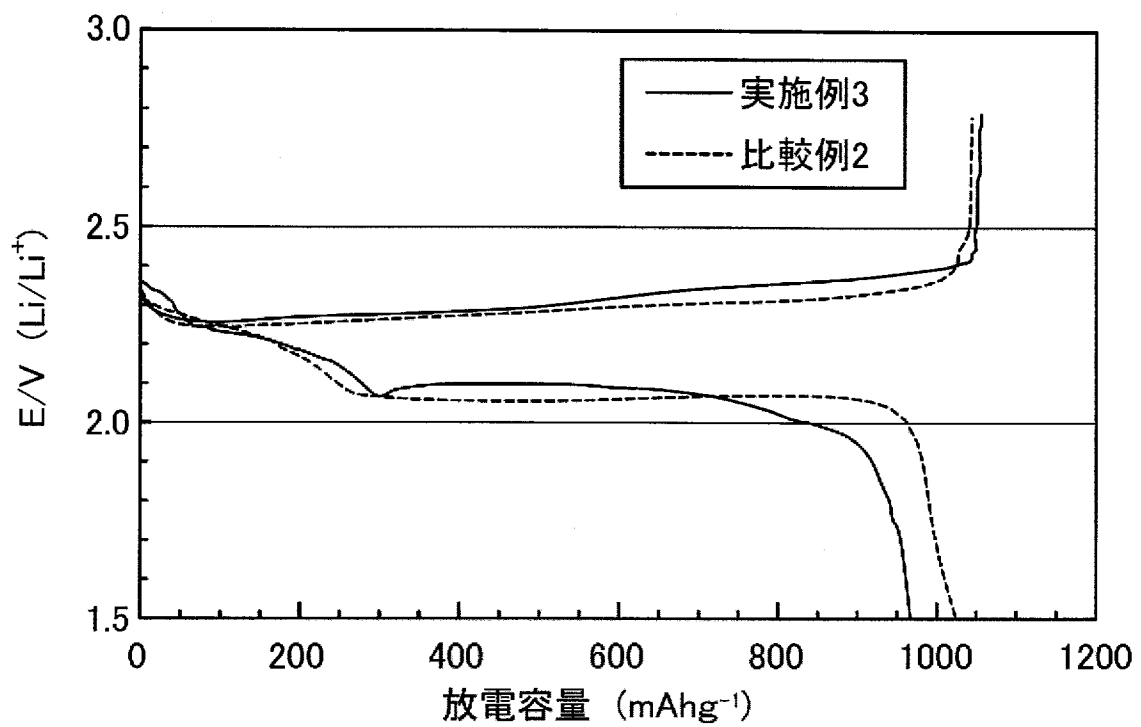
(a)



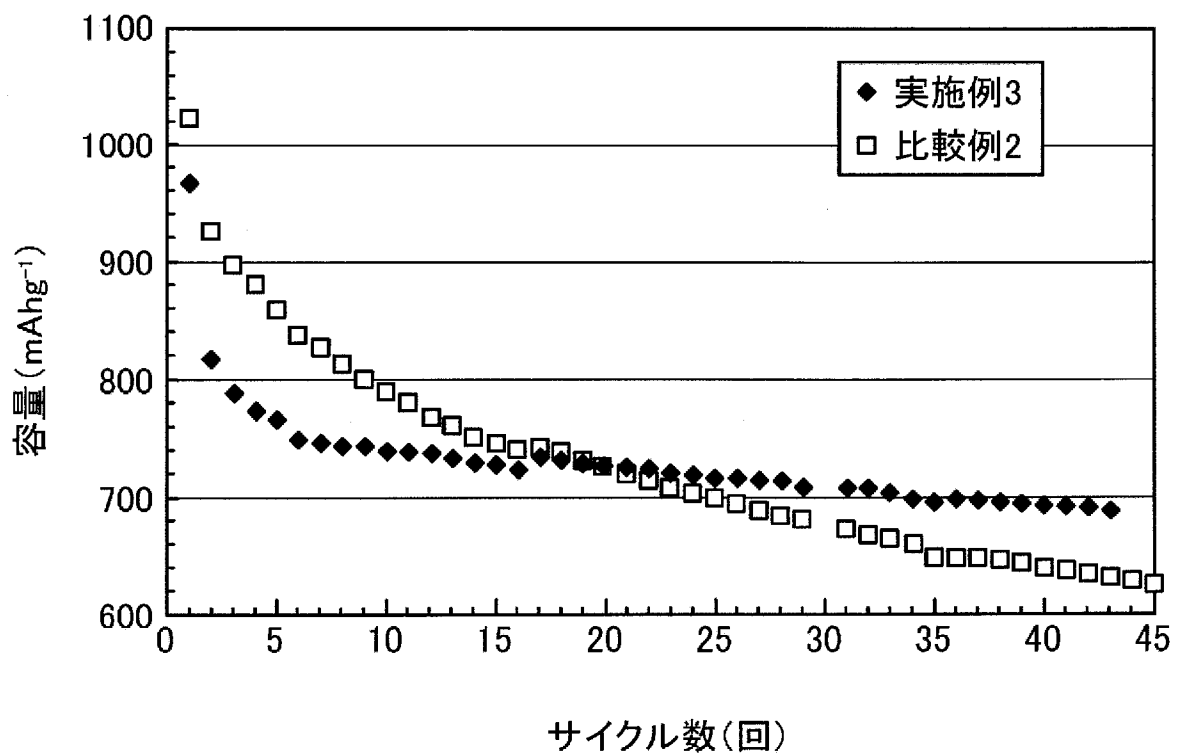
(b)



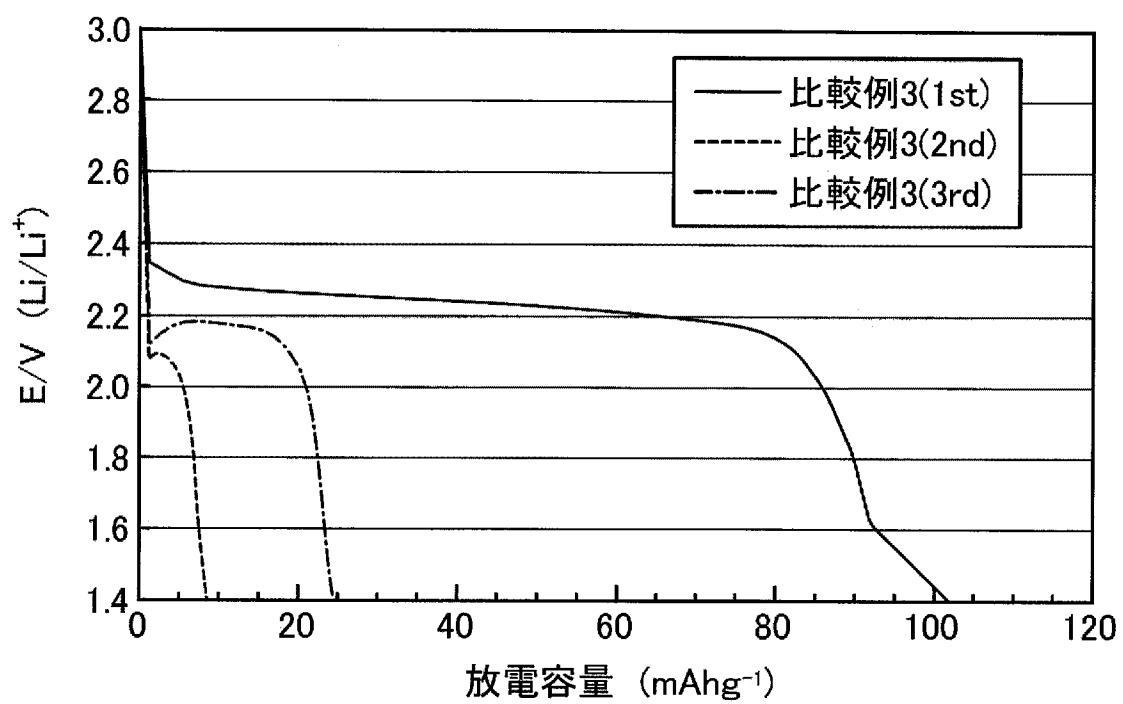
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0561(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)

H01M4/13, H01M4/136, H01M4/139, H01M4/1397, H01M4/38, H01M4/58, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0561

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-266855 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 28 September 2001 (28.09.2001), (Family: none)	1-10
A	JP 5-28824 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 05 February 1993 (05.02.1993), (Family: none)	1-10
A	WO 2009/142794 A2 (Eaglepicher Technologies, L.L.C.), 26 November 2009 (26.11.2009), & US 2009/0226809 A1 & EP 2250688 A & WO 2009/142794 A2 & CA 2717767 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"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
21 October, 2011 (21.10.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/044437 A1 (Toyota Industries Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraph [0055] & US 2010/0257670 A1 & EP 2227337 A & CN 101878068 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1397(2010.01)i,
H01M4/38(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0561(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/136, H01M4/139, H01M4/1397, H01M4/38, H01M4/58, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0561

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-266855 A（松下電池工業株式会社）2001.09.28, （ファミリーなし）	1-10
A	JP 5-28824 A（三洋化成工業株式会社）1993.02.05, （ファミリーなし）	1-10
A	WO 2009/142794 A2（イーグルピッチャー テクノロジーズ, エルエ ルシー）2009.11.26, & US 2009/0226809 A1 & EP 2250688 A & WO 2009/142794 A2 & CA 2717767 A	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山下 裕久

4 X

3 9 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/044437 A1 (株式会社豊田自動織機) 2010. 04. 22, 段落 0 0 5 5 & US 2010/0257670 A1 & EP 2227337 A & CN 101878068 A	1-10