

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6313491号
(P6313491)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139

請求項の数 16 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-34652 (P2017-34652)
 (22) 出願日 平成29年2月27日(2017.2.27)
 (65) 公開番号 特開2017-168434 (P2017-168434A)
 (43) 公開日 平成29年9月21日(2017.9.21)
 審査請求日 平成29年12月25日(2017.12.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-48271 (P2016-48271)
 (32) 優先日 平成28年3月11日(2016.3.11)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003687
 東京電力ホールディングス株式会社
 東京都千代田区内幸町一丁目1番3号
 (73) 特許権者 305027401
 公立大学法人首都大学東京
 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号
 (74) 代理人 100115440
 弁理士 中山 光子
 (72) 発明者 道畑 日出夫
 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東
 京電力ホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 金村 聖志
 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東
 京 南大沢キャンパス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム硫黄電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄および導電材を含有する正極(ただし、無機固体電解質を含有しない。)と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する固体電解質の層とを有する全固体リチウム硫黄電池であって、

前記正極が、硫黄と導電性カーボンブラックを70/30~95/5(質量比)の割合で含有し、

前記固体電解質が酸化物系固体電解質であり、かつ正極と固体電解質の層との間に電子伝導層を有しないことを特徴とする全固体リチウム硫黄電池。

【請求項2】

前記酸化物系固体電解質が、リチウム複合酸化物である請求項1に記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項3】

リチウム複合酸化物が、リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物である請求項2に記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項4】

リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物が、さらにアルミニウム、タンタル、ニオブおよびビスマスから選ばれる1種以上の元素を含有する複合酸化物である請求項3に記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項5】

10

20

前記正極が、さらにバインダーを含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記負極が、リチウム箔である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項 7】

作動温度が 110 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池を搭載した自動車。

10

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池から電力網に電力が供給され、または、前記全固体リチウム硫黄電池に電力網から電力が供給される電力貯蔵システム。

【請求項 10】

硫黄を含有する正極（ただし、無機固体電解質を含有しない。）と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する酸化物系固体電解質の層を有する全固体リチウム硫黄電池の製造方法であって、

酸化物系固体電解質成形体の正極側に、正極を形成する部分を残してマスキングテープを貼付するステップと、

20

酸化物系固体電解質成形体の正極側のマスキングテープで覆われていない部分に、硫黄と導電性カーボンブラックを 70 / 30 ~ 95 / 5（質量比）の割合で含有する正極スラリーを塗布し、均一に押し広げ、真空乾燥して固化させた後、マスキングテープを取り除いて、酸化物系固体電解質成形体上に正極を形成するステップと、

負極集電体上にリチウム箔を載置し、負極面がリチウム箔と接するように酸化物系固体電解質成形体を載置し、さらに正極上に正極集電体を載置してセルを組み立てるステップと、

を含むことを特徴とする全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 11】

負極面がリチウム箔と接するように酸化物系固体電解質成形体を載置した後、リチウム箔を加熱処理して前記固体電解質成形体に密着させるステップを含む請求項 10 に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

30

【請求項 12】

前記酸化物系固体電解質が、リチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物である請求項 10 または 11 に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 13】

リチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物が、さらにアルミニウム、タンタル、ニオブあるいはビスマスから選ばれる 1 種以上の元素を含有する複合酸化物である請求項 12 に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 14】

40

前記正極スラリーが、硫黄 70 ~ 95 質量%と導電性カーボンブラック 5 ~ 30 質量%からなる混合物に、有機溶媒を加えてスラリー化したものである請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 15】

前記有機溶媒が、リチウムイオン電池用有機溶媒である請求項 14 に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 16】

前記正極集電体がステンレス箔またはアルミ箔であり、前記負極集電体が銅箔である請求項 10 ~ 15 のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質として固体電解質を用いる全固体リチウム硫黄電池およびその製造方法に関する。詳細には、硫黄と導電性カーボンブラックの混合物を含有する正極と、リチウム金属を含有する負極と、リチウム複合酸化物からなる固体電解質を構成材料とする全固体リチウム硫黄電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ＡＶ機器、パソコンなどの電子機器や通信機器などのポータブル化やコードレス化が急速に進展している。これらの電子機器や通信機器の電源として、エネルギー密度が高く負荷特性の優れた二次電池が要望されており、高電圧、高エネルギー密度で、サイクル特性にも優れるリチウム二次電池の利用が拡大している。

【0003】

一方、電気自動車の普及や自然エネルギー利用の推進には、さらに大きなエネルギー密度の電池が必要とされ、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極材料とするリチウムイオン二次電池に替わるリチウム二次電池の開発が望まれている。

【0004】

硫黄は 1675mAh/g と極めて高い理論容量密度を有していることから、硫黄を正極材料とするリチウム-硫黄電池（以下、 Li-S 電池と称する。）は、理論的に最も高エネルギー密度を達成できる可能性を持つ電池である。この Li-S 電池の開発は、基礎研究段階であるが、多くの大学やメーカーなどで取り組まれている。

【0005】

Li-S 電池の電解質として有機電解液を用いた場合には、充放電の際などに硫黄分子や反応中間体（多硫化リチウムなど）などが有機電解液中に溶解して拡散することで、自己放電の発生や負極の劣化を惹き起こすため、電池性能が低下するという課題がある。

そのため、電解液に塩酸や硝酸などの酸を添加して電解液を改質する方法（特許文献１参照）や、正極材料としてケッチェンブラックに硫黄ナノ粒子を内包した複合体を用いる方法（特許文献２参照）などが提案されている。しかしながら、これらの方法では、電解質自体は液状であるため、硫黄分子や多硫化物イオンが電解液に溶解することを完全には抑制することができず、十分な効果を得られない場合がある。

【0006】

こうした電解液の課題を解決する方法として、固体電解質を用いる方法が考えられる。しかし、固体電解質として酸化物系固体電解質を用いる取り組みは殆どなく、検討されている場合も、 LiCoO_2 などの化学的に安定な材料を用いており、全般的に電池性能の低下は少ないが、電池性能自体は低い傾向にある。

【0007】

そのため、 Li-S 電池の固体電解質としては、一般に硫化物系固体電解質が採用されている（特許文献３参照）。硫化物系固体電解質は、他の固体電解質より内部抵抗が低く、高いエネルギー密度を示す傾向があるが、充放電サイクルによる電池性能の劣化が激しく、寿命や安全性などに課題が残されている。

【0008】

また、硫化物系固体電解質は、化学的な安定性が低く、電極材料と反応するなどにより、導電率の低下が激しくなる場合がある。さらに、硫化物系固体電解質は水分や酸素と反応して、硫化水素や酸化硫黄などの有毒ガスを発生するため、硫化物系固体電解質の作製や電池の組み立ては水分や酸素の管理が可能なグローブボックス内で実施するといった安全対策が必要となる。また、強度も低いため、割れ剥離しやすく取扱いは慎重を要する。あるいは電池が破損した場合でも、硫化物系固体電解質が簡単には外気に曝されないような電池構造や発生した有毒ガスを吸収する部材を電池内に組み込むなどの工夫を必要とするといった課題もある。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2013-114920号公報

【特許文献2】特開2012-204332号公報

【特許文献3】特開2015-179615号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、充放電サイクルを繰り返しても電池性能の低下が少なく、電池が破損した場合に有毒ガスなどの発生がなく、水分や酸素の濃度を管理するための特別な設備等を必要としない全固体リチウム硫黄電池およびその製造方法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】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明者等は鋭意検討した結果、電解質として酸化物系固体電解質を用いること、そして当該酸化物系固体電解質として、好ましくはリチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物を採用することで、高性能で性能劣化の少ない固体電池が得られることを見出した。

さらに、酸化物系固体電解質を成形して作成した成形体の片面の所定の位置に硫黄を含有する正極スラリーを塗布、乾燥して正極を形成した後、当該酸化物系固体電解質成形体の他方の面に負極となるリチウム箔などの金属リチウムを載置することで、正極と負極との間に酸化物系固体電解質を介在させた構成の電池セルを効率的に組み立てることができることを見出し、本発明に到達した。

20

【0012】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0013】

(1) 硫黄および導電材を含有する正極と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する固体電解質の層とを有する全固体リチウム硫黄電池であって、前記固体電解質が酸化物系固体電解質であり、かつ正極と固体電解質の層との間に電子伝導層を有しないことを特徴とする全固体リチウム硫黄電池。

30

(2) 前記酸化物系固体電解質が、リチウム複合酸化物である前記(1)に記載の全固体リチウム硫黄電池。

(3) リチウム複合酸化物が、リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物である前記(2)に記載の全固体リチウム硫黄電池。

(4) リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物が、さらにアルミニウム、タンタル、ニオブおよびビスマスから選ばれる1種以上の元素を含有する複合酸化物である前記(3)に記載の全固体リチウム硫黄電池。

(5) 前記正極が、硫黄と導電性カーボンブラックを70/30~95/5(質量比)で含有する前記(1)~(4)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

(6) 前記正極が、さらにバインダーを含有する前記(1)~(5)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

40

(7) 前記負極が、リチウム箔である前記(1)~(6)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

(8) 作動温度が110℃以下である前記(1)~(7)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池。

(9) 前記(1)~(8)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池を搭載した自動車。

(10) 前記(1)~(8)のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池から電力網に電力が供給され、または、前記全固体リチウム硫黄電池に電力網から電力が供給される電力貯蔵システム。

50

【 0 0 1 4 】

(1 1) 硫黄を含有する正極と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する酸化物系固体電解質の層を有する全固体リチウム硫黄電池の製造方法であって、

酸化物系固体電解質成形体の正極側に、正極を形成する部分を残してマスキングテープを貼付するステップと、

酸化物系固体電解質成形体の正極側のマスキングテープで覆われていない部分に、硫黄を含有する正極スラリーを塗布し、均一に押し広げ、真空乾燥して固化させた後、マスキングテープを取り除いて、酸化物系固体電解質成形体上に正極を形成するステップと、

負極集電体上にリチウム箔を載置し、負極面がリチウム箔と接するように酸化物系固体電解質成形体を載置し、さらに正極上に正極集電体を載置してセルを組み立てるステップと、

を含むことを特徴とする全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 2) 負極面がリチウム箔と接するように酸化物系固体電解質成形体を載置した後、リチウム箔を加熱処理して前記固体電解質成形体に密着させるステップを含む前記 (1 1) に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 3) 前記酸化物系固体電解質が、リチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物である前記 (1 1) または (1 2) に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 4) リチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物が、さらにアルミニウム、タンタル、ニオブあるいはビスマスから選ばれる 1 種以上の元素を含有する複合酸化物である前記 (1 3) に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 5) 前記正極スラリーが、硫黄 7 0 ~ 9 5 質量%と導電性カーボンブラック 5 ~ 3 0 質量%からなる混合物に、有機溶媒を加えてスラリー化したものである前記 (1 1) ~ (1 4) のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 6) 前記有機溶媒が、リチウムイオン電池用有機溶媒である前記 (1 5) に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

(1 7) 前記正極集電体がステンレス箔またはアルミ箔であり、前記負極集電体が銅箔である前記 (1 1) ~ (1 6) のいずれかに記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の全固体リチウム硫黄電池は、固体電解質としてリチウム複合酸化物からなる固体電解質を用いているので、硫化物系固体電解質のように電極材料と反応する恐れが少なく、電池性能の低下を抑えることが可能となる。作動温度が 1 1 0 以下であるため安全性が高い。

【 0 0 1 6 】

また、リチウム複合酸化物は、水分や酸素と反応することがなく有毒ガスが発生する恐れがないので安全性の高い電池とすることができる。また、電解質の作成や電池セルの組み立て時に水分や酸素の影響を考慮する必要がないので、特別な設備を付加することなく効率的に電池を作製することが可能となる。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明の全固体リチウム硫黄電池の製造方法によれば、リチウム複合酸化物からなる固体電解質上に密着した状態で正極を形成することができるので、電解質と正極の界面での接触不良による界面抵抗の上昇を抑えることができる。正極と固体電解質との間に電子伝導層を設ける必要がない。

【 0 0 1 8 】

本発明では、リチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物 (以下、「 L L Z 」と称することがある。) 成形体の負極側の面、すなわち正極材を形成する面の反対側の面にリチウム箔などの金属リチウムを貼り合わせ、例えば 6 0 ~ 1 7 0 付近で加熱することで負極と固体電解質間の接触性 (密着性) を向上させ、表面抵抗を低減することができる。あるいは、 L L Z 成形体の表面に正極材を形成する前に、 L L Z の負極側の面にスパッタリングにより金の薄膜を予め形成しておいても良い。電池セルを組み立てる際に金薄膜と負

10

20

30

40

50

極である金属リチウムを貼り合わせ、必要であれば60～170℃で加熱することで金属リチウムと金合金化し、負極と固体電解質間の界面抵抗を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1の全固体リチウム硫黄電池の、サイクリックボルタンメトリー(CV)により放電曲線を測定した結果を示す図である。

【図2】実施例2の全固体リチウム硫黄電池の、サイクリックボルタンメトリー(CV)により放電曲線を測定した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の全固体リチウム硫黄電池においては、固体電解質として酸化物系固体電解質を用いることが肝要であり、そして酸化物系固体電解質として、好ましくはリチウム複合酸化物を用いることである。

【0021】

リチウム複合酸化物としては、例えば、リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物、リチウム-ランタン-チタン複合酸化物、リチウム-ニオブ複合酸化物、リチウム-ニオブ-ジルコニウム複合酸化物などが挙げられるが、リチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物(LLZ)が好ましい。LLZは金属リチウムによっても還元されない安定な材料である。

【0022】

LLZは、その基本組成を、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ とするリチウム、ランタンおよびジルコニウムからなる複合酸化物であるが、必要に応じて、アルミニウム、タンタル、ニオブあるいはビスマスなどから選ばれる1種以上の元素を含有していても良い。

【0023】

本発明のLLZの製造方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、特開2015-146299号公報に開示された方法などを挙げるることができる。

【0024】

すなわち、一例として、化学量論量のランタン化合物の粉末とジルコニウム化合物の粉末を粉砕しながら混合し、プレス機で成形した後、電気炉にて好ましくは1300～1700℃で焼成して、ランタン-ジルコニウム酸化物成形体とする。この成形体は、気孔率が75%以上であることが好ましく、より好ましくは80～90%である。気孔率が75%以上であると、リチウム化合物が含浸されやすくなる。一方、気孔率が90%以下であれば、成形体の強度を維持することができる。気孔率は、水銀圧入法(JIS R 1655準拠)による全細孔容積(cm^3/g)とアルキメデス法により測定した見掛け密度(g/cm^3)から算出した値である。気孔率は、焼成温度などにより調整することができる。

【0025】

次いで、ランタン-ジルコニウム酸化物成形体に化学量論量のリチウム化合物を溶解した水溶液を添加し、ランタン-ジルコニウム酸化物成形体の気孔の内部にリチウム化合物を含浸させた後、マイクロ波焼成炉にて焼成することで、本発明のLLZを作成することができる。加熱源としてマイクロ波を用いることにより、緻密なLLZ焼結体を得ることができる。焼成温度は好ましくは200～500℃、より好ましくは300～450℃である。加熱源として熱風や赤外線を利用した場合は、加熱部分でリチウム化合物が反応するため、成形体の表面でのみ反応が進行し、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 構造の緻密な成形体を得ることが困難となる。マイクロ波は、周波数が1～300GHz、通常は2.45GHzのマイクロ波を照射する。マイクロ波の出力は、1.5～9.5kWの範囲で調整し、所定の焼成温度に達した後は、マイクロ波照射をPID制御などにより制御して温度を維持する方法が好ましい。

【0026】

ランタン-ジルコニウム酸化物成形体に含浸させるリチウム化合物は、LLZの基本組

10

20

30

40

50

成にしたがって、リチウム、ランタン、ジルコニウムのモル比が 7 : 3 : 2 になるように使用する。

【 0 0 2 7 】

ランタン化合物としては、特に限定されない。例えば、水酸化ランタン、酸化ランタン、塩化ランタン、硝酸ランタンなどを用いることができる。焼成時に有害ガスの発生が少ない水酸化ランタンが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ジルコニウム化合物としては、特に限定されない。例えば、酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムなどを用いることができる。焼成時の有毒ガスの発生が少ない酸化ジルコニウムが好ましい。

10

【 0 0 2 9 】

リチウム化合物としては、特に限定されない。例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウムなどを用いることができる。その中でも、水への溶解度が高く、焼成時の有毒ガスの発生が少ないことから水酸化リチウム (LiOH)、または、水に溶解して水酸化リチウムになる酸化リチウム (Li_2O) が好ましい。

【 0 0 3 0 】

ランタン - ジルコニウム酸化物成形体にリチウムを含浸させる方法としては、化学量論量のリチウムを含浸させることが可能な方法であれば特に限定されない。例えば、以下の方法を挙げることができる。

20

(1) 必要量のリチウム化合物を溶媒に溶解した溶液の一部をランタン - ジルコニウム酸化物成形体に含浸させた後、該成形体を乾燥して溶媒を除去する。再度、上記の溶液の一部を上記の成形体に含浸させた後、乾燥して溶媒を除去する。そして、用意した溶液が無くなるまで、含浸と乾燥を繰り返す。

(2) 少量の水に、必要量の水酸化リチウム等を分散させたスラリーを、ランタン - ジルコニウム酸化物成形体に含浸させる。この場合、水酸化リチウムとしては、成形体の気孔 (空隙) に入り込むことが容易な、微粒子状のものを使用することが好ましい。

(3) 溶解度の大きい Li 塩 (例えば、 LiCl) を水に溶解して高濃度の LiCl 水溶液を調製し、該水溶液をランタン - ジルコニウム酸化物成形体に含浸させる。

(4) ランタン - ジルコニウム酸化物成形体に、粉末状の LiOH を添加し、熱溶融により LiOH を含浸させる。この場合、溶融温度は、 LiOH の融点 (4 6 2) 以上とすることが好ましい。

30

【 0 0 3 1 】

LLZ の形状や大きさは、特に限定されない。電池の構造に応じて、例えば、板状、シート状、円筒状などに成形すれば良い。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、正極の活物質として硫黄を用いるが、硫黄自体は電気伝導性が乏しいという問題点があるので、導電材を併用する必要がある。導電材としては、導電性を有する材料であれば特に限定されない。例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラックなどの導電性カーボンブラック類、鱗片黒鉛などの天然黒鉛や人造黒鉛などのグラファイト類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維、銅や銀などの金属粉末、ポリフェニレン化合物などの有機導電材、カーボンナノチューブなどを用いることができる。なかでも、多孔性でその気孔内に硫黄を取り込むことでバインダーとしての効果を発揮するとともに、導電性が高いことからカーボンブラック類が好ましく、特にアセチレンブラックやケッチェンブラックが好ましい。導電性カーボンブラック類は、窒素ガス吸着法による BET 比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

40

【 0 0 3 3 】

硫黄と混合して用いる導電性カーボンブラック類は、少なすぎると導電性の確保やバインダー効果が期待できず、逆に多すぎると硫黄分が少なくなることで電池の容量密度が低

50

下するので、硫黄が70～95質量%、導電性カーボンブラックが5～30質量%の範囲が好ましい。より好ましくは、硫黄が80～90質量%、導電性カーボンブラックが10～20質量%の範囲である。

【0034】

本発明の負極は、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有するものであれば特に限定されない。例えば、リチウム箔などのリチウム金属、リチウムとアルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウムなどとの合金であるリチウム合金の他、リチウムイオンを吸蔵放出できる金属酸化物、金属硫化物、炭素材料などが挙げられる。理論容量密度が高く、取り扱いが容易で電池セルを組み立て易いことからリチウム金属が好ましい。

10

【0035】

集電体としては、特に限定されない。例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属を用いることができる。負極集電体としては、薄膜に加工しやすく、かつリチウムと合金化し難いことから銅が好ましく用いられる。正極集電体としては、安価であることから、ステンレス箔やアルミニウム箔が好ましく用いられる。

【0036】

本発明の全固体リチウム硫黄電池は、正極材が硫黄と導電材を含有し、固体電解質として酸化物系固体電解質を用いているため、正極と固体電解質との間の電子伝導性に優れている。そのため、正極と固体電解質との間ならびに負極と固体電解質との間に、チタン酸リチウムなどを含む電子伝導層を設ける必要がない。チタン酸リチウムは1.5V付近でチタンが還元されてしまうため、負極材料が限定されてしまい、それによって作動電圧の低下によるエネルギー密度の低下をきたすおそれがある。

20

【0037】

また、本発明の全固体リチウム硫黄電池は、電子伝導性に優れているため、作動温度が110以下と極めて低い。このように、作動温度が低いことにより、未使用時の電池保温が容易になり、最終的な充放電効率が向上する。作動温度が高くなるほど電池保温のための熱エネルギーが必要になり、トータル効率が低下するのに対し、本発明の全固体リチウム硫黄電池は、火災の危険も極めて少ない安全な電池とすることができ、耐久性、電池の安全性、サイクル安全性を向上させることができる。

【0038】

次に、本発明の全固体リチウム硫黄電池の製造方法について、好ましい実施形態を挙げて説明する。

30

【0039】

本発明の全固体リチウム硫黄電池の製造方法においては、固体電解質と正極および負極をできるだけ密着させることで、固体電解質と電極の界面で発生する界面抵抗を抑制することを狙いとしている。正極は、固体電解質の負極側と反対の面の所定の位置に密着させるようにして形成する。

【0040】

一方、負極の形成では、所定の形状に成形した酸化物系固体電解質の片面にリチウム箔などの金属リチウムを貼り付け、その後に加熱処理することでリチウム箔を前記固体電解質成形体に密着させることが好ましい。この場合、酸化物系固体電解質上に正極を形成した後、リチウム箔を酸化物系固体電解質の正極とは反対側の面に貼り付けて加熱処理を行っても良いし、リチウム箔を酸化物系固体電解質に貼り付けて加熱処理を行った後に、酸化物系固体電解質のリチウム箔を貼り付けた面と反対側の面上に正極を形成しても良い。加熱処理温度は、リチウム箔が軟化する温度であれば特に限定されない。好ましくは60～170、より好ましくは100～140である。

40

【0041】

あるいは、所定の形状に成形した酸化物系固体電解質の片面にスパッタリングにより金の薄膜を形成した後、リチウム箔などの金属リチウムを貼り付け負極側の面としても良い。実用上は、金のスパッタを行わずに、酸化物系固体電解質成形体の負極側の面にリチウ

50

ム箔などの金属リチウムを貼り付け、その後に金属リチウムを加熱し、必要により押圧する方法が好ましい。これにより負極と固体電解質間の接触性（密着性）が向上し、界面抵抗を低減することができる。

【 0 0 4 2 】

具体的に、酸化物系固体電解質としてリチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物（LLZ）を用いて、コイン型の電池セルを組み立てる場合を例として、その製造方法を説明する。

【 0 0 4 3 】

化学量論量のランタン化合物粉末とジルコニウム化合物粉末を粉碎しながら混合し、金型ダイスとプレス機により板状とし、焼成用容器に移して電気炉で焼成し、ランタン - ジルコニウム酸化物の成形体を作製する。焼成温度は 1 3 0 0 ~ 1 7 0 0 が好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

自然放冷後取り出したランタン - ジルコニウム酸化物の成形体を、再び焼成用容器に入れ、別途調製した化学量論量のリチウム化合物を溶解した水溶液を添加して含浸した後、再度焼成し、板状の LLZ 成形体を作製する。焼成温度は 2 0 0 ~ 5 0 0 が好ましい。ランタン - ジルコニウム酸化物の気孔の内部にまで浸透したリチウム化合物を効率よく焼成できることから、焼成炉としてマイクロ波焼成炉を用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

作製する板状の LLZ 成形体の形状は特に限定されない。組み立てるコイン型電池の大きさに応じて選定すれば良い。市販の電池セル容器を用いる場合であれば、直径が 1 2 m m 程度、厚さが 0 . 5 ~ 1 m m 程度の円形状が好ましい。

20

【 0 0 4 6 】

必要に応じて、作製した LLZ 成形体の片面にスパッタリングにより金属の薄膜を形成する。LLZ 成形体の金属の薄膜を形成した面が負極側となる。スパッタリングで薄膜を形成する金属としては、金、銀、アルミニウム等が好ましく、特に金が好ましい。

【 0 0 4 7 】

次いで LLZ 成形体の片面（金属の薄膜を形成した面の反対面）に、正極形成部分を切り抜いたポリイミドテープをマスキングテープとして貼付け、当該マスキングテープの正極形成部分に正極スラリーを塗布して正極を形成する。尚、マスキングテープは、スラリー溶媒に不溶で、後記の真空乾燥時に溶融しないポリマーであればよく、ポリイミドに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 8 】

マスキングテープの正極形成部分の形状や大きさは、形成後の正極が固体電解質の周囲にはみ出して短絡が生じないように、正極の周囲に少なくとも幅 2 m m 程度の LLZ 成形体部分が残るような形状や大きさにすれば良い。例えば、直径が 1 2 m m 程度の LLZ 成形体を用いてコイン型電池を作製する場合であれば、直径 8 m m 程度の円形の正極形成部分を有するポリイミドテープをマスキングテープとして用いれば良い。

【 0 0 4 9 】

ポリイミドテープの正極形成部分に、適当量の正極スラリーを載置し、ヘラやガラス板等を用いて摺り切りして平らになるように広げた後、真空乾燥により正極スラリー中の溶媒を除去する。溶媒を除去後、ポリイミドテープを剥がして取り除き、LLZ 成形体上に密着した状態の正極を得ることができる。

40

【 0 0 5 0 】

塗布する正極スラリーの厚さは、ポリイミドテープの厚みと同じになるので、形成する正極の重さあるいは厚みは、用いるポリイミドテープの厚みを変えることで調整することができる。

【 0 0 5 1 】

真空乾燥の条件は、特に限定されないが、正極スラリー中の溶媒を急激に蒸発させた場合には、LLZ 成形体の表面に正極が密着することを阻害する恐れがある。7 0 ~ 9 0 程度の温度で行うのが良い。時間は 1 0 ~ 1 5 時間程度が好ましい。

50

【 0 0 5 2 】

正極スラリーの調製方法は、公知の方法で行うことができ、硫黄と導電性カーボンブラック等のカーボンブラックを所定の割合で混合した後、溶媒を加えながら掻き混ぜてスラリー化する。溶媒としては、リチウムイオン電池用の公知の溶媒を用いることができる。例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒の使用量は、正極スラリーが、ガラス棒などを用いてLLZ成形体の正極形成部分に移せる程度の流動性を有し、かつ正極形成部分に移した後流れて広がることなく留まる程度の粘度を示す量を用いれば良い。

【 0 0 5 3 】

上記の正極スラリーは、必要に応じてバインダーや他の正極活物質を含むことができる。バインダーの添加方法は特に限定されない。例えば、粉末で用いることができ、有機溶媒に溶解した溶液あるいは水を溶媒とするエマルジョンで用いることもできる。有機溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。

【 0 0 5 4 】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、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、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、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、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、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、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) などが挙げられるが、ポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。これらのバインダーは、単独で用いても良いし、2種以上を組合せても良い。

【 0 0 5 5 】

バインダーの含有量は、硫黄、導電材およびバインダーの合計量中 0 . 1 ~ 1 0 質量 % が好ましい。バインダーが 0 . 1 質量 % 以上であれば、アセチレンブラックなどの導電性カーボンブラックの気孔中への硫黄の保持や導電性カーボンブラックのLLZ成形体上への固着をより効果的に高めることができる。一方、10質量%以下であれば、バインダー自体が絶縁体であることに由来する正極材の導電性の低下を避けることができる。

【 0 0 5 6 】

市販のコイン型の電池セル容器などを用いて、セル容器の下蓋の上に負極となるリチウム箔を置き、リチウム箔と正極形成部分と反対側の面を合せるようにLLZ成形体を載置する。次いで、LLZ成形体の正極の上に、正極集電体となるステンレス箔やアルミ箔などの金属箔を載置することで電池セルを組み立て、セル容器の上蓋を被せて電池を完成する。

【 0 0 5 7 】

以上、コイン型の電池セルを例に、本発明の電池セルの製造方法を述べたが、電池セルの形状はコイン型に限定されない。例えば、ボタン型、角型、シート型、積層型、扁平型、円筒型などの形状でもよく、それぞれの電池セルに適した形状のLLZ成形体を作成することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の全固体リチウム硫黄電池は、その用途は特に限定されない。例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車、電力貯蔵などに好適に用いることができる。

本発明の全固体リチウム硫黄電池を用いて電力を貯蔵することにより、前記全固体リチウム硫黄電池から電力網に電力が供給される電力システムが構築される。あるいは、火力発電、水力発電、揚水発電、原子力発電の他、太陽光発電や風力発電などの自然エネルギー発電などを電力源とする電力網から前記全固体リチウム硫黄電池に電力が供給される電力システムが構築される。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0059】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0060】

(実施例1)

水酸化ランタン（純度99.9%、信越化学工業製）33.9gおよび酸化ジルコニウム（東ソー製）14.7gを秤量し、ボールミルで1時間粉碎しながら混合した。得られた粉体0.26gを秤り取り、所定の大きさの金型ダイスに投入し、一軸プレス機で成形して、直径13mm、厚さ1mmの円板状成形体を10個作製した。作製した10個の成形体を、それぞれ焼成用セラミック容器に移し、電気炉を用いて1500℃で36時間焼成した後自然放冷し、ランタン-ジルコニウム酸化物成形体を得た。

10

別途、水酸化リチウム（関東化学製）2.8gを30mlの水に溶解してリチウム水溶液を調製しておき、調製したリチウム水溶液の1.0mlを秤り取り、ランタン-ジルコニウム酸化物成形体の入った焼成用セラミック容器のそれぞれに添加した。

次いで、焼成用セラミック容器をマイクロ波焼成炉に移し、マイクロ波を照射して炉内温度400℃で36時間焼成し、直径約12mm、厚さ約0.5mmのリチウム-ランタン-ジルコニウム複合酸化物成形体（LLZ成形体）を得た。

【0061】

得られたLLZ成形体の1つを用いて（直径12mm、厚さ0.51mmで質量0.2647gであった）、負極側とする面に金をスパッタリングした後、反対側の面に正極を形成した。

20

この実施例は、正極とLLZに関する試験、評価が目的であるため、負極側からの電池特性の影響をなるべく低減すべく、LLZと金属リチウムの接触を確実に形成して低抵抗とするべく負極側に金のスパッタリングを行った。

【0062】

正極の形成は以下のようにして実施した。

【0063】

すなわち、直径12mmの円形のポリイミドテープ（厚さ0.09mm）の中心部を同心円状に直径8mmの円形に切り取ったリング状のマスキングテープを作成し、LLZ成形体の正極側となる面に貼り付け、リング状のマスキングテープで囲まれた直径8mmの円形部分を正極形成部とした。

30

【0064】

一方、硫黄1.8gとアセチレンブラック（比表面積68m²/g、DBP吸油量170cm³/100g、デンカ株式会社製）0.2gをメノウ乳鉢に秤り取り、粉碎しながら15分間混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを少しずつ加えながら混合し粘稠なスラリーを調製した。ガラス棒の先にスラリーを取り、LLZ成形体の正極形成部の中央部に塗布し、スライドガラスの端面でスラリーを摺り切りながら2、3度往復させて、スラリーが正極形成部全体に平らでかつ均等に行き渡るように押し広げた。次いで、真空乾燥機を用いて80℃で一昼夜乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを完全に除去した後、マスキングテープを剥がし、LLZ成形体上に直径8mm、厚さ約0.09mmの正極を形成した。

40

【0065】

正極形成後のLLZ成形体の質量は0.2673gであったことから、形成した正極の質量は0.0026g、したがって正極中の硫黄含有量は2.34mgであった。

【0066】

市販のSUS製電気化学試験用電池セル容器を用いて、容器側に、集電体として銅箔（直径23mm、厚さ20μm）を置き、銅箔の上に負極としてリチウム箔（直径8mm、厚さ600μm）を載置、次いで金のスパッタ層がリチウム箔上に重なるようにLLZ成形体を載置した後、120℃で加熱してリチウム箔をLLZ成形体に密着させた。LLZ

50

成形体の正極の上に、正極側集電体としてステンレス箔（直径 8 mm、厚さ 20 μ m）を載せ、上蓋を閉じて電池セルを組み立てた。

【0067】

当該電池セルを 105 で 12 時間保管した後、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を、電位走査範囲 1.0 V ~ 3.5 V、走査速度 3 mV / 分、60 の条件で行った。結果を図 1 に示す。

【0068】

（実施例 2）

実施例 1 で用いた LLZ 成形体とは別の、円板状 LLZ 成形体（直径 11 mm、厚さ 0.53 mm、質量 0.2766 g）を用いて、実施例 1 と同様にして LLZ 成形体上に正極を形成した。形成した正極の質量は 0.0007 g、正極中の硫黄の含有量は 0.63 mg であった。正極を形成した当該 LLZ 成形体を用いて、実施例 1 と同様にしてコイン型電池セルを組み立てた。

【0069】

当該電池セルを 120 で 12 時間保管した後、電位走査範囲 1.0 V ~ 3.5 V、走査速度 3 mV / 分、60 の条件でサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。結果を図 2 に示す。

【0070】

図 1 及び図 2 より、実施例 1、2 とともに電池の開回路電圧が 3 V であることから、当該 LLZ 成形体は内部短絡のない優れた電解質であることが判る。そして、放電時には 3 V から 1 V まで安定した放電曲線を示していることから、当該 LLZ 成形体を用いたリチウム硫黄電池は蓄電池としての機能を有していると言える。すなわち、固体電解質としてリチウム - ランタン - ジルコニウム複合酸化物（LLZ）を採用することで、リチウム硫黄電池を全固体型の電池とすることが可能となることが判る。

【0071】

また、実施例 2 では、実施例 1 よりも各放電プラトーの電位が高く、より分極の小さい電池特性を有していると言える。

【産業上の利用可能性】


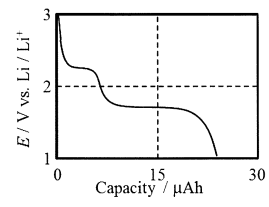

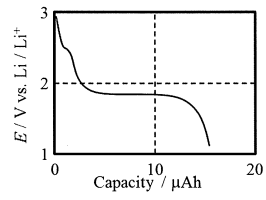
【0072】

本発明によれば正極と固体電解質の界面および負極と固体電解質の界面を緊密にすることができるので、安全性が高くサイクル特性にも優れた全固体リチウム硫黄電池を提供することが可能になる。

10

20

30

【 1】【 2】

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

(72)発明者 庄司 真雄
 東京都八王子市南大沢 1 - 1 首都大学東京 南大沢キャンパス内

審査官 高 橋 真由

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2