

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2024-21430

(P2024-21430A)

(43)公開日 令和6年2月16日(2024.2.16)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M 10/0585	5 H 0 5 0
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/38(2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全20頁)

(21)出願番号	特願2022-124252(P2022-124252)	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和4年8月3日(2022.8.3)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
		(74)代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
		(74)代理人	100147555 弁理士 伊藤 公一
		(74)代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100133835 弁理士 河野 努

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム硫黄電池

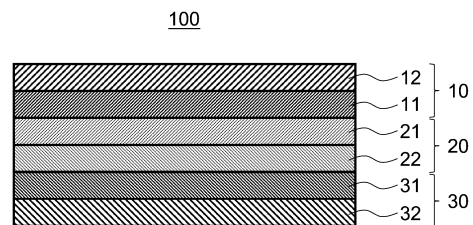
(57)【要約】

【課題】リチウム硫黄電池の容量を増大させる。

【解決手段】本開示のリチウム硫黄電池は、正極と第1電解質層と第2電解質層と負極とを有し、前記第1電解質層が、前記正極と前記第2電解質層との間に配置され、且つ、前記正極と接触し、前記第2電解質層が、前記第1電解質層と前記負極との間に配置され、前記第1電解質層が、水素化物固体電解質を含み、前記水素化物固体電解質が、LiカチオンとHを含む錯イオンとを有し、前記第2電解質層が、前記水素化物固体電解質とは異なる電解質を含む。

【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム硫黄電池であって、正極と第 1 電解質層と第 2 電解質層と負極とを有し、前記第 1 電解質層が、前記正極と前記第 2 電解質層との間に配置され、且つ、前記正極と接触し、

前記第 2 電解質層が、前記第 1 電解質層と前記負極との間に配置され、

前記第 1 電解質層が、水素化物固体電解質を含み、

前記水素化物固体電解質が、Li イオンと H を含む錯イオンとを有し、

前記第 2 電解質層が、前記水素化物固体電解質とは異なる電解質を含む、

リチウム硫黄電池。

10

【請求項 2】

前記錯イオンが、H、B 及び C を含む、

請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 3】

前記第 1 電解質層の前記第 2 電解質層側の表面の面積が、前記正極の前記第 1 電解質層側の表面の面積よりも大きい、

請求項 1 に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 4】

前記正極の側面の少なくとも一部が、前記第 1 電解質層によって覆われている、

請求項 3 に記載のリチウム硫黄電池。

20

【請求項 5】

前記第 2 電解質層が、硫化物固体電解質を含む、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項 6】

前記硫化物固体電解質が、Li、P、S 及びハロゲンを含む、

請求項 5 に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願はリチウム硫黄電池を開示する。

30

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、全固体リチウム電池であって、正極と、硫化物固体電解質層と、水素化ホウ素化物固体電解質層と、負極とをこの順に有するものが開示されている。特許文献 2 には、水素化ホウ素化合物と炭素数 5 又は 6 のアルカン系化合物とを含有するスラリーを用いて固体電解質層を製造する方法が開示されている。一方で、高い理論容量を有する電池としてリチウム硫黄電池 (LiS 電池) が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

40

【特許文献 1】特開 2021 - 515353 号公報

【特許文献 2】特開 2022 - 011539 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来のリチウム硫黄電池は、理論上は高い容量が期待できるものの、現状では十分な容量が得られているとは言い難い。リチウム硫黄電池の容量に関して改善の余地がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願は上記課題を解決するための手段として、以下の複数の態様を開示する。

50

< 態様 1 >

リチウム硫黄電池であって、正極と第 1 電解質層と第 2 電解質層と負極とを有し、前記第 1 電解質層が、前記正極と前記第 2 電解質層との間に配置され、且つ、前記正極と接触し、

前記第 2 電解質層が、前記第 1 電解質層と前記負極との間に配置され、前記第 1 電解質層が、水素化物固体電解質を含み、前記水素化物固体電解質が、Li イオンと H を含む錯イオンとを有し、前記第 2 電解質層が、前記水素化物固体電解質とは異なる電解質を含む、リチウム硫黄電池。

< 態様 2 >

前記錯イオンが、H、B 及び C を含む、態様 1 のリチウム硫黄電池。

< 態様 3 >

前記第 1 電解質層の前記第 2 電解質層側の表面の面積が、前記正極の前記第 1 電解質層側の表面の面積よりも大きい、態様 1 又は 2 のリチウム硫黄電池。

< 態様 4 >

前記正極の側面の少なくとも一部が、前記第 1 電解質層によって覆われている、態様 1 ~ 3 のいずれかのリチウム硫黄電池。

< 態様 5 >

前記第 2 電解質層が、硫化物固体電解質を含む、態様 1 ~ 4 のいずれかのリチウム硫黄電池。

< 態様 6 >

前記硫化物固体電解質が、Li、P、S 及びハロゲンを含む、態様 5 のリチウム硫黄電池。

【発明の効果】

【0006】

本開示のリチウム硫黄電池は高い容量を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】リチウム硫黄電池の構成の一例を概略的に示している。

【図 2】リチウム硫黄電池の構成の一例を概略的に示している。

【図 3 A】リチウム硫黄電池の製造方法の一工程により得られる第 1 転写材の構成を概略的に示している。

【図 3 B】リチウム硫黄電池の製造方法の一工程により得られる第 2 転写材の構成を概略的に示している。

【図 3 C】リチウム硫黄電池の製造方法の一工程を概略的に示している。

【図 3 D】リチウム硫黄電池の製造方法の一工程を概略的に示している。

【図 3 E】リチウム硫黄電池の製造方法の一工程を概略的に示している。

【発明を実施するための形態】

【0008】

1. リチウム硫黄電池

以下、図面を参照しつつ本開示のリチウム硫黄電池について説明するが、本開示のリチウム硫黄電池は図示された形態に限定されるものではない。図 1 に一実施形態に係るリチウム硫黄電池 100 の構成を概略的に示す。リチウム硫黄電池 100 は、正極 10 と第 1 電解質層 21 と第 2 電解質層 22 と負極 30 とを有する。前記第 1 電解質層 21 は、前記正極 10 と前記第 2 電解質層 22 との間に配置され、且つ、前記正極 10 と接触する。前記第 2 電解質層 22 は、前記第 1 電解質層 21 と前記負極 30 との間に配置される。前記第 1 電解質層 21 は、水素化物固体電解質を含み、前記水素化物固体電解質は、Li イオンと H を含む錯イオンとを有する。前記第 2 電解質層 22 は、前記水素化物固体電解質と

10

20

30

40

50

は異なる電解質を含む。

【0009】

1.1 正極

正極10は正極活物質としての硫黄を含む。正極10は、リチウム硫黄電池の正極として適切に機能し得るものであればよく、その構成は特に限定されるものではない。図1に示されるように、正極10は、正極活物質層11と正極集電体12とを備えるものであってよい。この場合、正極活物質層11が正極活物質としての硫黄を含む。

【0010】

1.1.1 正極活物質層

正極活物質層11は、少なくとも正極活物質としての硫黄を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてもよい。正極活物質層11はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。正極活物質層11における各成分の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、正極活物質層11全体(固形分全体)を100質量%として、正極活物質の含有量が、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上又は70質量%以上であってもよく、100質量%以下又は90質量%以下であってもよい。正極活物質層11の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の正極活物質層であってもよい。正極活物質層11の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1μm以上、1μm以上又は10μm以上であってもよく、2mm以下、1mm以下又は500μm以下であってもよい。

10

20

【0011】

正極活物質としては、上述の通り、少なくとも硫黄が用いられる。硫黄は、正極活物質として機能し得るものであればよく、単体硫黄であってもよいし、硫黄化合物であってもよい。また、正極活物質層11には、単体硫黄や硫黄化合物以外の正極活物質が含まれていてもよい。単体硫黄や硫黄化合物以外の正極活物質としては、例えば、各種のリチウム含有化合物が挙げられる。リチウム含有化合物は、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、 $Li_{1-x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2+x}$ 、マンガン酸リチウム、スピネル系リチウム化合物($Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_4$ (MはAl、Mg、Co、Fe、Ni及びZnから選ばれる一種以上))で表わされる組成の異種元素置換Li-Mnスピネル等)、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム($LiMPO_4$ 等、MはFe、Mn、Co及びNiから選ばれる一種以上)等の各種のリチウム含有酸化物であってもよい。尚、正極活物質全体に占める硫黄の割合が高いほど、充放電時の正極の膨張収縮が大きくなり易く、電解質層の割れが懸念される。これに対し、リチウム硫黄電池100においては、後述するように第1電解質層21に所定の水素化物固体電解質が含まれており、電解質層の割れが抑制され易い。この点、リチウム硫黄電池100においては、正極活物質層11に含まれる正極活物質全体に占める単体硫黄及び硫黄化合物の割合が高くてよく、具体的には、50質量%以上100質量%以下、60質量%以上100質量%以下、70質量%以上100質量%以下、80質量%以上100質量%以下、又は、90質量%以上100質量%以下であってもよい。

30

【0012】

正極活物質の形状は、リチウム硫黄電池の正極活物質として一般的な形状であればよい。正極活物質は、例えば、粒子状であってもよい。正極活物質は、中実のものであってもよく、中空のものであってもよく、空隙を有するものであってもよく、多孔質であってもよい。正極活物質は、一次粒子であってもよいし、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。正極活物質の平均粒子径D50は、例えば1nm以上、5nm以上又は10nm以上であってもよく、また500μm以下、100μm以下、50μm以下又は30μm以下であってもよい。尚、本願にいう平均粒子径D50とは、レーザー回折・散乱法によって求めた体積基準の粒度分布における積算値50%での粒子径(メジアン径)である。

40

【0013】

50

正極活物質層 11 に含まれ得る電解質は、固体電解質であってもよく、液体電解質（電解液）であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。特に、正極活物質層 11 が電解質として少なくとも固体電解質を含む場合に、一層高い効果が得られ易い。

【0014】

固体電解質は、電池の固体電解質として公知のものを用いればよい。固体電解質は無機固体電解質であっても、有機ポリマー電解質であってもよい。特に、無機固体電解質は、イオン伝導度が高く、耐熱性に優れる。無機固体電解質としては、例えば、ランタンジルコニウム、 LiPON 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 Li-SiO 系ガラス、 Li-Al-S-O 系ガラス等の酸化物固体電解質； P_2S_5 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Si}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI-LiBr}$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-GeS}_2$ 等の硫化物固体電解質を例示することができる。特に、硫化物固体電解質、中でも構成元素として少なくともP及びSを含むものの性能が高い。固体電解質は、非晶質であってもよいし、結晶であってもよい。固体電解質は例えば粒子状であってもよい。固体電解質は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

10

【0015】

電解液は、リチウムイオンを含み得る。電解液は、例えば、非水系電解液であってもよい。電解液の組成は電池の電解液の組成として公知のものと同様とすればよい。例えば、電解液として、カーボネート系溶媒にリチウム塩を所定濃度で溶解させたものを用いることができる。カーボネート系溶媒としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）などが挙げられる。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 等が挙げられる。

20

【0016】

正極活物質層 11 に含まれ得る導電助剤としては、例えば、気相法炭素繊維（VGCF）やアセチレンブラック（AB）やケッチェンブラック（KB）やカーボンナノチューブ（CNT）やカーボンナノファイバー（CNF）等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料が挙げられる。導電助剤は、例えば、粒子状又は繊維状であってもよく、その大きさは特に限定されるものではない。導電助剤は1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

30

【0017】

正極活物質層 11 に含まれ得るバインダーとしては、例えば、ブタジエンゴム（BR）系バインダー、ブチレンゴム（IIR）系バインダー、アクリレートブタジエンゴム（ABR）系バインダー、スチレンブタジエンゴム（SBR）系バインダー、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）系バインダー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）系バインダー、ポリイミド（PI）系バインダー等が挙げられる。バインダーは1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0018】

1.1.2 正極集電体

図1に示されるように、正極10は、上記の正極活物質層11と接触する正極集電体12を備えていてもよい。正極集電体12は、リチウム硫黄電池の正極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。正極集電体12は、箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってもよい。正極集電体12は、金属箔又は金属メッシュによって構成されていてもよい。特に、金属箔が取扱い性等に優れる。正極集電体12は、複数枚の箔からなってもよい。正極集電体12を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、酸化耐性を確保する観点等から、正極集電体12がAlを含むものであってもよい。正極集電体12は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、正極集電体12は、金属箔や基材に上記の金属がめっき又は蒸着されたものであってもよい。また、正極集電体12が複数枚の金属箔から

40

50

なる場合、当該複数枚の金属箔間に何らかの層を有していてもよい。正極集電体 1 2 の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上又は $1 \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 1mm 以下又は $100 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0019】

1.2 電解質層

リチウム硫黄電池 100 は、電解質層 20 として、少なくとも、第 1 電解質層 21 及び第 2 電解質層 22 を有する。電解質層 20 は、正極 10 と負極 30 との間に配置され、セパレータとして機能し得る。電解質層 20 は、少なくとも電解質を含み、さらに任意に、バインダー等を含んでいてもよい。

【0020】

1.2.1 第 1 電解質層

第 1 電解質層 21 は、正極 10 と第 2 電解質層 22 との間に配置され、且つ、正極 10 と接触する。リチウム硫黄電池の正極には、上述の通り、正極活物質としての硫黄が含まれている。ここで、硫黄は充放電に伴う体積変化が大きい。本発明者の新たな知見によると、正極と接触する電解質層が硬質である場合（例えば、正極と接触する電解質層が硫化物固体電解質層である場合）、充放電に伴う硫黄の膨張収縮によって当該電解質層に割れが生じ易く、割れの伝搬も生じ易い。電解質層に割れが生じると、当該割れを介して負極側から正極側へと金属リチウムが成長し、短絡が発生し易くなる。結果として、短絡に至るまでの充放電可能な容量が低下してしまう。これに対し、第 1 電解質層 21 は、正極 10 と接触し、且つ、所定の水素化物固体電解質を含む。本発明者の知見によると、水素化物固体電解質は、柔軟性を有し、且つ、良好な成形性を有する。水素化物固体電解質を含む第 1 電解質層 21 が正極 10 と接触するように配置されることで、正極 10 に含まれる硫黄が充放電に伴って膨張収縮した場合でも、膨張収縮により生じた応力が第 1 電解質層 21 に含まれる柔軟な水素化物固体電解質によって吸収され易く、電解質層 20 に割れが生じ難く、割れの伝搬も生じ難くなるものと考えられる。結果として、上述したような、電解質層 20 の割れを原因とする短絡の発生が抑制され、充放電可能な容量が増加するものと考えられる。

【0021】

水素化物固体電解質は、 Li イオンと H を含む錯イオンとを有する。 H を含む錯イオンは、 $(\text{M}_m\text{H}_n)^-$ で表されるものであってもよい。この場合の m は任意の正の数字であり、 n や H は m や元素 M の価数等に応じて任意の正の数字を採り得る。元素 M は錯イオンを形成し得る非金属元素や金属元素であればよい。或いは、元素 M は、非金属元素として B 、 C 及び N のうちの少なくとも 1 つを含んでいてもよく、 B を含んでいてもよい。また、例えば、元素 M は、金属元素として、 Al 、 Ni 及び Fe のうちの少なくとも 1 つを含んでいてもよい。特に当該錯イオンが、 H 及び B を含むものである場合や、 H 、 B 及び C を含むものである場合に、より高いイオン伝導性が確保され易い。 H を含む錯イオンの具体例としては、 $(\text{CB}_9\text{H}_{10})^-$ 、 $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^-$ 、 $(\text{B}_{10}\text{H}_{10})^{2-}$ 、 $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$ 、 $(\text{BH}_4)^-$ 、 $(\text{NH}_2)^-$ 、 $(\text{AlH}_4)^-$ 、及び、これらの組み合わせが挙げられる。特に、 $(\text{CB}_9\text{H}_{10})^-$ 、 $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^-$ 、又は、これらの組み合わせを用いた場合に、より高いイオン伝導性が確保され易い。

【0022】

或いは、 H を含む錯イオンは、例えば、下記 (A) ~ (C) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。

(A) 合計電荷 - 2 であり、且つ、6 ~ 12 のホウ素原子を有するボラン

(B) 合計電荷 - 1 であり、且つ、1 つの炭素及び 5 ~ 11 のホウ素を有するカルボラン

(C) 合計電荷 - 1 又は - 2 であり、且つ、2 つの炭素原子及び 4 ~ 10 のホウ素原子を有するカルボラン

【0023】

H を含む錯イオンが、上記のボランやカルボランである場合、当該ボランやカルボラン

10

20

30

40

50

におけるHの一部が置換されていてもよいし、置換されていなくてもよい。例えば、Hを含む錯イオンは、下記の(X1)~(X3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基によって1又は複数のHが置換されていてもよい。

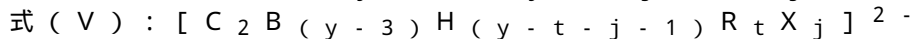
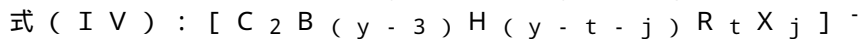
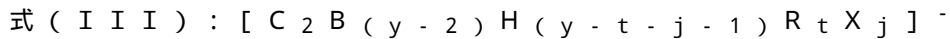
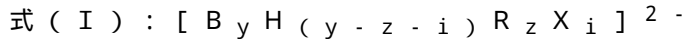
(X1)ハロゲン

(X2)有機置換基

(X3)ハロゲン及び有機置換基の組み合わせ

【0024】

Hを含む錯イオンは、下記式(I)~(V)のいずれかの式で表されるアニオンであってもよい。



ここで、yは、6~12の整数であり、(z+i)は、0~yの整数であり、(t+j)は、0~(y-1)の整数であり、Xは、F、Cl、Br、I、又はこれらの組み合わせである。式(I)~(V)におけるRは、任意の有機置換基又は水素であってよい。

【0025】

上記式(I)~(V)において、iが2~yの整数である場合、又はjが2~(y-1)の整数である場合には、錯イオンにおいて複数のハロゲン置換基が存在する。そのような場合には、複数のハロゲン置換基は、F、Cl、Br、I、又はこれらの任意の組み合わせを含むことができる。例えば、3つのハロゲン置換基を有する錯イオンにおいて(すなわち、i又はjが3である場合)、3つのハロゲン置換基は、3つのフッ素置換基であってよく；1つの塩素置換基、1つの臭素置換基、及び1つのヨウ素置換基であってよく；又は、その他の任意の組み合わせであってよい。

【0026】

Hを含む錯イオンは、置換された又は置換されていない、closos-ホウ素クラスターアニオンのいずれかを含むものであってもよい。例えば、Hを含む錯イオンは、closos-[B₆H₆]²⁻、closos-[B₁₂H₁₂]²⁻、closos-[CB₁₁H₁₂]⁻、又はclosos-[C₂B₁₀H₁₁]⁻等から選ばれる少なくとも1種であってもよい。closos-ホウ素クラスターアニオンの具体的な構造については、例えば、特開2020-194777号公報の図1A~図1Cに開示されている。

【0027】

第1電解質層21における上記の水素化物固体電解質の含有量は、特に限定されるものではない。第1電解質層21は、例えば、上記の水素化物固体電解質を50質量%以上100質量%以下、60質量%以上100質量%以下、70質量%以上100質量%以下、80質量%以上100質量%以下、又は、90質量%以上100質量%以下含んでいてもよい。

【0028】

第1電解質層21は、上記の水素化物固体電解質とともに、水素化物固体電解質以外の電解質を含んでいてもよい。水素化物固体電解質以外の電解質としては、例えば、上述の正極活物質層11に含まれ得る電解質として例示されたものが挙げられる。ただし、第1電解質層21に含まれる固体電解質全体に占める水素化物固体電解質の割合が高いほど、第1電解質層21を容易に軟質化でき、本開示の技術による効果が高まるものと考えられる。この点、第1電解質層21に含まれる固体電解質全体に占める水素化物固体電解質の割合は、50質量%以上100質量%以下、60質量%以上100質量%以下、70質量%以上100質量%以下、80質量%以上100質量%以下、90質量%以上100質量%以下、又は、95質量%以上100%以下であってもよい。

【0029】

第1電解質層21に含まれ得るバインダーは、例えば、上述の正極活物質層11に含ま

10

20

30

40

50

れ得るバインダーとして例示したものの中から適宜選択されればよい。第1電解質層21に含まれるバインダーと、正極活物質層11に含まれるバインダーとは、互いに同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

【0030】

第1電解質層21の形状は、正極10と第2電解質層22との間に配置され、且つ、正極10と接触し得る形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の第1電解質層21であってもよい。第1電解質層21の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1 μm 以上、1 μm 以上又は10 μm 以上であってもよく、2mm以下、1mm以下又は500 μm 以下であってもよい。

【0031】

図2に示されるように、第1電解質層21の第2電解質層22側の表面の面積 A_{E1} は、正極10の第1電解質層21側の表面の面積 A_P よりも大きくてもよい。すなわち、リチウム硫黄電池100の正極10が上側に配置され、負極30が下側に配置された場合において、各層を上から見た場合、正極10の外縁よりも外側に、第1電解質層21の外縁が存在していてもよい。例えば、上記面積 A_{E1} に対する面積 A_P の比 A_P/A_{E1} は、0.5以上、0.6以上又は0.7以上であってもよく、1.0以下、1.0未満、0.9以下又は0.8以下であってもよい。また、図2に示されるように、正極10の側面の少なくとも一部は、第1電解質層21によって覆われていてもよい。より具体的には、正極10のうちの少なくとも正極活物質層11が第1電解質層21に埋め込まれるようにして、正極10の側面の少なくとも一部が第1電解質層21によって覆われていてもよい。このように、正極10の面積 A_P よりも第1電解質層21の面積 A_{E1} のほうが大きいこと、及び/又は、正極10の側面の少なくとも一部が第1電解質層21によって覆われていることで、正極10からの応力を第1電解質層21によってより適切に緩和・吸収できるものと考えられる。

【0032】

1.2.2 第2電解質層

第2電解質層22は、第1電解質層21と負極30との間に配置される。また、第2電解質層22は、上記の水素化物固体電解質とは異なる電解質を含む。

【0033】

水素化物固体電解質とは異なる電解質としては、例えば、上述の正極活物質層11に含まれ得る電解質として例示されたものが挙げられる。特に第2電解質層22が、無機固体電解質、中でも、硫化物固体電解質を含む場合に、より高い性能が発揮され易い。また、第2電解質層22に硫化物固体電解質が含まれる場合、当該硫化物固体電解質が、Li、P及びSを含むものである場合、中でも、Li、P、S及びハロゲンを含むものである場合に、さらに高い性能が発揮され易い。Li、P及びSを含む硫化物固体電解質や、Li、P、S及びハロゲンを含む硫化物固体電解質としては、例えば、LiI-Li₂S-SiS₂、LiI-Si₂S-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-LiI-LiBr、LiI-Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₂S-P₂O₅、LiI-Li₃PO₄-P₂S₅、Li₂S-P₂S₅-GeS₂等が挙げられ、中でも、Li₂S-P₂S₅-LiI-LiBrの性能が高い。

【0034】

第2電解質層22における水素化物固体電解質とは異なる電解質の含有量は、特に限定されるものではない。第2電解質層22は、例えば、電解質を50質量%以上100質量%以下、60質量%以上100質量%以下、70質量%以上100質量%以下、80質量%以上100質量%以下、又は、90質量%以上100質量%以下含んでいてもよい。

【0035】

第2電解質層22においては、水素化物固体電解質とは異なる電解質とともに、水素化物固体電解質を含んでいてもよい。第2電解質層22に含まれる電解質全体に占める水素化物固体電解質の割合は低くてもよい。例えば、第2電解質層22に含まれる電解質全体に占める水素化物固体電解質の割合は、0質量%以上50質量%以下、0質量%以上40

10

20

30

40

50

質量%以下、0質量%以上30質量%以下、0質量%以上20質量%以下、0質量%以上10質量%以下、又は、0質量%以上5質量%以下であってもよい。

【0036】

第2電解質層22に含まれ得るバインダーは、例えば、上述の正極活物質層11に含まれ得るバインダーとして例示したもののなかから適宜選択されればよい。第2電解質層22に含まれるバインダーと、正極活物質層11に含まれるバインダーとは、互いに同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。また、第2電解質層22に含まれるバインダーと、第1電解質層21に含まれるバインダーとは、互いに同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

【0037】

第2電解質層22の形状は、第1電解質層21と負極30との間に配置され得る形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の第2電解質層22であってもよい。第2電解質層22の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1 μm 以上、1 μm 以上又は10 μm 以上であってもよく、2mm以下、1mm以下又は500 μm 以下であってもよい。

【0038】

第1電解質層21の第2電解質層22側の表面の面積 A_{E1} は、第2電解質層22の第1電解質層21側の表面の面積 A_{E2} と同じであってもよいし、異なってもよい。すなわち、リチウム硫黄電池100の正極10が上側、負極30が下側に配置された場合において、各層を上から見た場合、第1電解質層21の外縁の位置と第2電解質層22の外縁の位置とが一致していてもよいし、一致していなくてもよい。

【0039】

1.2.3 その他の電解質層

図1及び2には、電解質層20として第1電解質層21及び第2電解質層22のみが明示されているが、リチウム硫黄電池100は、不図示の電解質層をさらに有していてもよい。例えば、リチウム硫黄電池100は、第1電解質層21と第2電解質層22との間に、その他の電解質層を有していてもよいし、第2電解質層22と負極30との間に、その他の電解質層を有していてもよい。その他の電解質層の組成や厚みについては、特に限定されるものではない。電池構成を簡素化する観点からは、リチウム硫黄電池100は電解質層20として第1電解質層21及び第2電解質層22のみを備えるものであってもよい。具体的には、第1電解質層21が、正極10と第2電解質層22との間に配置され、且つ、第1電解質層21の一方の面が正極10と接触し、他方の面が第2電解質層22と接触していてもよく、第2電解質層22が、第1電解質層21と負極30との間に配置され、且つ、第2電解質層22の一方の面が第1電解質層21と接触し、他方の面が負極30と接触していてもよい。

【0040】

1.3 負極

負極30は、リチウム硫黄電池の負極として適切に機能し得るものであればよく、その構成は特に限定されるものではない。図1に示されるように、負極30は、負極活物質層31と負極集電体32とを備えるものであってもよい。

【0041】

1.3.1 負極活物質層

負極活物質層31は、少なくとも負極活物質を含み、さらに任意に、電解質、導電助剤及びバインダー等を含んでいてもよい。負極活物質層31はその他に各種の添加剤を含んでいてもよい。負極活物質層31における各成分の含有量は、目的とする電池性能に応じて適宜決定されればよい。例えば、負極活物質層31全体(固形分全体)を100質量%として、負極活物質の含有量が60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上であってもよく、100質量%以下であってもよい。負極活物質層31の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、略平面を有するシート状の負極活物質層であってもよい。負極活物質層31の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、0.1

10

20

30

40

50

μm 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以上又は $10\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $2\ \text{mm}$ 以下、 $1\ \text{mm}$ 以下又は $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0042】

負極活物質としては、例えば、リチウムが用いられる。リチウムは、負極活物質として機能し得るものであればよく、金属リチウムであってもよいし、リチウム合金であってもよいし、リチウム化合物であってもよい。また、負極活物質層31には、リチウム以外の負極活物質が含まれていてもよい。リチウム以外の負極活物質としては、例えば、SiやSi合金やSi化合物等のSi系活物質やグラファイト等の炭素系活物質が挙げられる。尚、上述した電解質層の割れを介してのリチウムの成長、及び、リチウムの成長による短絡の問題は、負極活物質としてリチウムが採用された場合に特に生じ易い。これに対し、リチウム硫黄電池100においては、上述したように第1電解質層21に所定の水素化物固体電解質が含まれており、電解質層の割れが抑制され易く、リチウムの成長による短絡の発生が抑制され易い。この点、リチウム硫黄電池100においては、負極活物質層31に含まれる負極活物質全体に占めるリチウムの割合が高くてよく、具体的には、50質量%以上100質量%以下、60質量%以上100質量%以下、70質量%以上100質量%以下、80質量%以上100質量%以下、又は、90質量%以上100質量%以下であってもよい。

10

【0043】

負極活物質の形状は、リチウム硫黄電池の負極活物質として一般的な形状であればよい。負極活物質は、例えば、シート状であってもよいし、粒子状であってもよい。負極活物質は、充電時にリチウムの析出を伴うものであってもよく、放電時にリチウムの溶解を伴うようなものであってもよい。この場合、負極活物質層31は、金属リチウムやリチウム合金からなる層（例えば、金属リチウム箔やリチウム合金箔）であってもよい。

20

【0044】

負極活物質層31に含まれ得る電解質、導電助剤及びバインダーは、正極活物質層11に含まれ得るものとして例示したもののの中から適宜選択して用いることができる。負極活物質層31に含まれる電解質、導電助剤及びバインダーと、正極活物質層11に含まれる電解質、導電助剤及びバインダーとは、互いに同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

【0045】

1.3.2 負極集電体

図1に示されるように、負極30は、上記の負極活物質層31と接触する負極集電体32を備えていてもよい。負極集電体32は、リチウム硫黄電池の負極集電体として一般的なものをいずれも採用可能である。負極集電体32は、箔状、板状、メッシュ状、パンチングメタル状、及び、発泡体等であってもよい。負極集電体32は、金属箔又は金属メッシュによって構成されていてもよいし、カーボンシートによって構成されていてもよい。特に、金属箔やカーボンシートが取扱い性等に優れる。負極集電体32は、複数枚の金属箔又はカーボンシートからなってもよい。負極集電体32を構成する金属としては、Cu、Ni、Cr、Au、Pt、Ag、Al、Fe、Ti、Zn、Co、ステンレス鋼等が挙げられる。特に、還元耐性を確保する観点及びリチウムと合金化し難い観点等から、負極集電体32がCu、Ni及びステンレス鋼から選ばれる少なくとも1種の金属を含むものであってもよく、カーボンシートからなるものであってもよい。負極集電体32は、その表面に、抵抗を調整すること等を目的として、何らかのコート層を有していてもよい。また、負極集電体32が複数枚の金属箔又は複数枚のカーボンシートからなる場合、当該複数枚の金属箔又は複数枚のカーボンシート等間に何らかの層を有していてもよい。負極集電体32の厚みは特に限定されるものではない。例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上又は $1\ \mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $1\ \text{mm}$ 以下又は $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

30

40

【0046】

1.4 その他の構成

リチウム硫黄電池100は、少なくとも上記の各構成を有するものであればよく、これ

50

以外にその他の構成を有していてもよい。以下に説明される構成は、リチウム硫黄電池 100 が有し得るその他の構成の一例である。

【0047】

1.4.1 外装体

リチウム硫黄電池 100 は、上記の各構成が外装体の内部に収容されたものであってもよい。より具体的には、リチウム硫黄電池 100 から外部へと電力を取り出すためのタブ又は端子等を除いた部分が、外装体の内部に収容されていてもよい。外装体は、電池の外装体として公知のものをいずれも採用可能である。例えば、外装体としてラミネートフィルムを用いてもよい。また、複数のリチウム硫黄電池 100 が、電氣的に接続され、また、任意に重ね合わされて、組電池とされていてもよい。この場合、公知の電池ケースの内部に当該組電池が収容されてもよい。

【0048】

1.4.2 封止樹脂

リチウム硫黄電池 100 においては、上記の各構成が樹脂によって封止されていてもよい。例えば、各層からなる積層体の少なくとも側面（積層方向に沿った面）が樹脂によって封止されてもよい。これにより、各層の内部への水分の混入等が抑制され易くなる。封止樹脂としては、公知の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂が採用され得る。

【0049】

1.4.3 拘束部材

リチウム硫黄電池 100 は、各層を積層方向に拘束するための拘束部材を有していてもよい。拘束部材によって各層に対して積層方向に拘束圧を付与することによって、各層の内部抵抗が低減され易い。この場合の拘束圧は、例えば、50 MPa 以下、30 MPa 以下又は 10 MPa 以下であってよく、また、0.1 MPa 以上又は 1.0 MPa 以上であってよい。

【0050】

1.4.4 電池形状等

リチウム硫黄電池 100 は、このほか必要な端子等の自明な構成を備えていてよい。リチウム硫黄電池 100 の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、及び角型等を挙げることができる。特にラミネート型の性能が高い。

【0051】

2. リチウム硫黄電池の製造方法

リチウム硫黄電池 100 は、以下のようにして製造することができる。すなわち、図 3 A ~ E に示されるように、一実施形態に係るリチウム硫黄電池 100 の製造方法は、

工程 S 1 : 基材 4 1 の表面に第 1 電解質層 2 1 を形成して第 1 転写材 5 1 を得ること、

工程 S 2 : 基材 4 2 の表面に第 2 電解質層 2 2 を形成して第 2 転写材 5 2 を得ること、

工程 S 3 : 前記第 1 転写材 5 1 と正極 1 0 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_1 を加え、前記第 1 電解質層 2 1 を前記正極 1 0 の表面に転写して、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 との第 1 積層体 6 1 を得ること、

工程 S 4 : 前記第 2 転写材 5 2 と前記第 1 積層体 6 1 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_2 を加え、前記第 2 電解質層 2 2 を前記第 1 積層体 6 1 の前記第 1 電解質層 2 1 の表面に転写して、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 と前記第 2 電解質層 2 2 との第 2 積層体 6 2 を得ること、及び、

工程 S 5 : 前記第 2 積層体 6 2 と負極 3 0 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_3 を加えることで、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 と前記第 2 電解質層 2 2 と前記負極 3 0 とをこの順に有するリチウム硫黄電池 100 を得ること、

を含むものであってもよい。尚、工程 S 2 は、工程 S 1 の前に行われてもよく、工程 S 1 と工程 S 3 の間に行われてもよく、工程 S 3 の後に行われてもよい。

【0052】

2.1 工程 S 1

図 3 A に示されるように、工程 S 1 においては、基材 4 1 の表面に第 1 電解質層 2 1 を

形成して第 1 転写材 5 1 を得る。

【 0 0 5 3 】

基材 4 1 は、後述する工程 S 3 において圧力 P_1 を加えた後に、第 1 電解質層 2 1 から剥がし取ることが可能なものであればよい。例えば、基材 4 1 として、金属箔や樹脂フィルム等が採用され得る。

【 0 0 5 4 】

工程 S 1 において、基材 4 1 の表面に第 1 電解質層 2 1 を形成する方法は、特に限定されるものではない。例えば、第 1 電解質層 2 1 を構成する材料を含むスラリーを基材 4 1 の表面に塗工したうえで乾燥することによって、第 1 転写材 5 1 を得てもよい。或いは、第 1 電解質層 2 1 を構成する材料を、基材 4 1 とともに乾式成形することによって、第 1 転写材 5 1 を得てもよい。

10

【 0 0 5 5 】

2 . 2 工程 S 2

図 3 B に示されるように、工程 S 2 においては、基材 4 2 の表面に第 2 電解質層 2 2 を形成して第 2 転写材 5 2 を得る。

【 0 0 5 6 】

基材 4 2 は、後述する工程 S 4 において圧力 P_2 を加えた後に、第 2 電解質層 2 2 から剥がし取ることが可能なものであればよい。例えば、基材 4 2 として、金属箔や樹脂フィルム等が採用され得る。

【 0 0 5 7 】

工程 S 2 において、基材 4 2 の表面に第 2 電解質層 2 2 を形成する方法は、特に限定されるものではない。例えば、第 2 電解質層 2 2 を構成する材料を含むスラリーを基材 4 2 の表面に塗工したうえで乾燥することによって、第 2 転写材 5 2 を得てもよい。或いは、第 2 電解質層 2 2 を構成する材料を、基材 4 2 とともに乾式成形することによって、第 2 転写材 5 2 を得てもよい。

20

【 0 0 5 8 】

2 . 3 工程 S 3

図 3 C に示されるように、工程 S 3 においては、前記第 1 転写材 5 1 と正極 1 0 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_1 を加え、前記第 1 電解質層 2 1 を前記正極 1 0 の表面に転写して、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 との第 1 積層体 6 1 を得る。

30

【 0 0 5 9 】

正極 1 0 は、上述の通り、正極活物質層 1 1 と正極集電体 1 2 とを有するものであってよい。この場合、例えば、正極活物質層 1 1 を構成する材料を含むスラリーを正極集電体 1 2 の表面に塗工したうえで乾燥することによって、正極 1 0 を得てもよい。或いは、正極活物質層 1 1 を構成する材料を、正極集電体 1 2 とともに乾式成形することによって、正極 1 0 を得てもよい。

【 0 0 6 0 】

工程 S 3 においては、例えば、第 1 転写材 5 1 の第 1 電解質層 2 1 と、正極 1 0 の正極活物質層 1 1 とを重ね合わせて積層し、積層方向に圧力 P_1 を加えて第 1 電解質層 2 1 と正極活物質層 1 1 との界面を密着させる。圧力 P_1 は、第 1 電解質層 2 1 に含まれる水素化合物固体電解質を塑性変形させ得る圧力であってもよい。具体的には、圧力 P_1 は、1 0 0 M P a 以上、2 0 0 M P a 以上又は 3 0 0 M P a 以上であってもよい。圧力 P_1 の上限は特に限定されず、各層が破損しない程度の圧力であればよい。工程 S 3 における加圧方法は特に限定されるものではなく、C I P、H I P、ロールプレス、一軸プレス、金型プレス等の種々の加圧方法を採用可能である。

40

【 0 0 6 1 】

尚、工程 S 3 並びに後述の工程 S 4 及び S 5 において、「積層方向に圧力を加える」とは、少なくとも積層方向に圧力を加えることを意味し、積層方向への圧力とともに、積層方向以外の方向への圧力が含まれていてもよい。

【 0 0 6 2 】

50

工程 S 3 においては、上記のようにして第 1 転写材 5 1 と正極 1 0 とを積層して加圧した後、第 1 転写材 5 1 から基材 4 1 を剥がし取る等して除去することで、正極 1 0 と第 1 電解質層 2 1 との第 1 積層体 6 1 を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

2 . 4 工程 S 4

図 3 D に示されるように、工程 S 4 においては、前記第 2 転写材 5 2 と前記第 1 積層体 6 1 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_2 を加え、前記第 2 電解質層 2 2 を前記第 1 積層体 6 1 の前記第 1 電解質層 2 1 の表面に転写して、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 と前記第 2 電解質層 2 2 との第 2 積層体 6 2 を得る。

【 0 0 6 4 】

工程 S 4 においては、例えば、第 2 転写材 5 2 の第 2 電解質層 2 2 と、第 1 積層体 6 1 の第 1 電解質層 2 1 とを重ね合わせて積層し、積層方向に圧力 P_2 を加えて第 1 電解質層 2 1 と第 2 電解質層 2 2 との界面を密着させる。圧力 P_2 は、第 2 電解質層 2 2 に含まれる電解質を塑性変形させ得る圧力であってもよい。具体的には、圧力 P_2 は、100 MPa 以上、200 MPa 以上又は 300 MPa 以上であってもよい。圧力 P_2 の上限は特に限定されず、各層が破損しない程度の圧力であればよい。工程 S 4 における加圧方法は特に限定されるものではなく、CIP、HIP、ロールプレス、一軸プレス、金型プレス等の種々の加圧方法を採用可能である。

【 0 0 6 5 】

工程 S 4 においては、上記のようにして第 2 転写材 5 2 と第 1 積層体 6 1 とを積層して加圧した後、第 2 転写材 5 2 から基材 4 2 を剥がし取る等して除去することで、正極 1 0 と第 1 電解質層 2 1 と第 2 電解質層 2 2 との第 2 積層体 6 2 を得ることができる。

【 0 0 6 6 】

2 . 5 工程 S 5

図 3 E に示されるように、工程 S 5 においては、前記第 2 積層体 6 2 と負極 3 0 とを積層したうえで積層方向に圧力 P_3 を加えることで、前記正極 1 0 と前記第 1 電解質層 2 1 と前記第 2 電解質層 2 2 と前記負極 3 0 とをこの順に有するリチウム硫黄電池 1 0 0 を得る。

【 0 0 6 7 】

負極 3 0 は、上述の通り、負極活物質層 3 1 と負極集電体 3 2 とを有するものであってよい。この場合、例えば、負極活物質層 3 1 を構成する材料を含むスラリーを負極集電体 3 2 の表面に塗工したうえで乾燥することによって、負極 3 0 を得てもよい。或いは、負極活物質層 3 1 を構成する材料を、負極集電体 3 2 とともに乾式成形することによって、負極 3 0 を得てもよい。或いは、負極集電体 3 2 の表面に負極活物質層 3 1 としての金属リチウム箔又はリチウム合金箔を貼り付けることによって、負極 3 0 を得てもよい。

【 0 0 6 8 】

工程 S 5 においては、例えば、第 2 積層体 6 2 の第 2 電解質層 2 2 と、負極 3 0 の負極活物質層 3 1 とを重ね合わせて積層し、積層方向に圧力 P_3 を加えて第 2 電解質層 2 2 と負極活物質層 3 1 との界面を密着させる。圧力 P_3 は、特に限定されるものではなく、例えば、100 MPa 未満であってもよい。圧力 P_3 の下限は特に限定されず、所望の界面密着性が得られる程度の圧力であればよい。工程 S 5 における加圧方法は特に限定されるものではなく、CIP、HIP、ロールプレス、一軸プレス、金型プレス等の種々の加圧方法を採用可能である。

【 0 0 6 9 】

以上の通りにして製造されたリチウム硫黄電池 1 0 0 は、例えば、必要に応じて端子等が取り付けられたうえで外装体等に収容されてもよい。

【 0 0 7 0 】

3 . リチウム硫黄電池を有する車両

上述の通り、本開示のリチウム硫黄電池は高い容量を有する。このような電池は、例えば、ハイブリッド車 (HEV)、プラグインハイブリッド車 (PHEV) 及び電気自動車

10

20

30

40

50

(BEV)から選ばれる少なくとも1種の車両において好適に使用され得る。すなわち、本開示の技術は、リチウム硫黄電池を有する車両であって、前記リチウム硫黄電池が、正極と第1電解質層と第2電解質層と負極とを有し、前記第1電解質層が、前記正極と前記第2電解質層との間に配置され、且つ、前記正極と接触し、前記第2電解質層が、前記第1電解質層と前記負極との間に配置され、前記第1電解質層が、水素化物固体電解質を含み、前記水素化物固体電解質が、LiイオンとHを含む錯イオンとを有し、前記第2電解質層が、前記水素化物固体電解質とは異なる電解質を含むもの、としての側面も有する。

【実施例】

【0071】

以下、実施例を示しつつ、本開示の技術についてさらに詳細に説明するが、本開示の技術は以下の実施例に限定されるものではない。 10

【0072】

1. 実施例1

1.1 正極合材の作製

正極合材を構成する出発原料として、1.05gの単体硫黄(S)と、0.852gの P_2S_5 と、0.57gのVGCfとを用い、当該出発原料をメカニカルミリングによって複合化した。具体的には、露点温度が-70以下のグローブボックス内で上記の出発原料を秤量後、メノウ乳鉢で15分混練した。予め60で乾燥させたポット(45mL、 ZrO_2 製)とジルコニアボール(4mm、約96g、約500個)とを用意し、混練後の粉をジルコニアボールとともにポットに入れて、500rpmで1時間のメカニカルミリングと、15分間の停止と、逆回転且つ500rpmで1時間のメカニカルミリングと、15分間の停止と、を48時間繰り返すことで、正極合材を得た。 20

【0073】

1.2 正極の作製

SBRを5質量%含むメシチレン溶液と、メシチレンとをポリプロピレン製の容器に投入し、振とう機で3分間混合した。ここに、正極合材($S_8-P_2S_5/C$)を投入したうえで、振とう機で3分間混合することと、超音波分散装置によって30秒混合することとを各々2回繰り返した。続けて、超音波分散装置で5秒混合した直後に得られた正極合材スラリーを、塗工ギャップが350 μm のドクターブレードを用いて、正極集電体としてのAl箔上に塗工した。塗工した正極合材の表面が乾燥したことを目視で確認した後、さらに、100のホットプレート上で30分間乾燥させることで、正極活物質層と正極集電体とを有する正極を得た。得られた正極は11.28mmに打ち抜いて使用した。 30

【0074】

1.3 第1転写材の作製

ABRを5質量%含むヘプタン溶液と、ヘプタンと、酪酸ブチルとをポリプロピレン製の容器に投入し、振とう機で3分間混合した。ここに、水素化物固体電解質($[LiCB_9H_{10}]_0.7[LiCB_{11}H_{12}]_0.3$ 、 $D50=2\mu m$)を投入したうえで、振とう機で3分間混合することと、超音波分散装置によって30秒混合することとを各々2回繰り返した。続けて、超音波分散装置で5秒混合した直後に得られた第1電解質スラリーを、塗工ギャップが500 μm のアプリータを用いて、基材としてのAl箔上に塗工した。塗工した電解質の表面が乾燥したことを目視で確認した後、さらに、165のホットプレート上で30分間乾燥させることで、基材と第1電解質層とからなる第1転写材を得た。第1電解質層に含まれるABRの量は10質量%であった。得られた第1転写材は13mmに打ち抜いて使用した。 40

【0075】

1.4 第2転写材の作製

ABRを5質量%含むヘプタン溶液と、ヘプタンと、酪酸ブチルとをポリプロピレン製の容器に投入し、振とう機で3分間混合した。ここに、硫化物固体電解質($Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$ 系固体電解質、 $D50=0.5\mu m$)を投入したうえで、振とう機で3分間混合することと、超音波分散装置によって30秒混合することとを各々2回 50

繰り返した。続けて、超音波分散装置で5秒混合した直後に得られた第2電解質スラリーを、塗工ギャップが350 μ mのアプリケータを用いて、基材としてのA1箔上に塗工した。塗工した電解質の表面が乾燥したことを目視で確認した後、さらに、165のホットプレート上で30分間乾燥させることで、基材と第2電解質層とからなる第2転写材を得た。第2電解質層に含まれるABRの量は10質量%であった。得られた第2転写材は13mmに打ち抜いて使用した。

【0076】

1.5 負極の作製

負極集電体としてのカーボンシートの表面に金属リチウム箔(厚さ70 μ m)を貼り付けることで、負極を作製した。得られた負極は13mmに打ち抜いて使用した。

10

【0077】

1.6 リチウム硫黄電池の作製

正極と第1転写材とを重ね合わせて、392MPaの圧力でプレスしたうえで基材を剥がすことで、正極活物質層の表面に第1電解質層を転写し、正極と第1電解質層との第1積層体を得た。

【0078】

次に、第1積層体と第2転写材とを重ね合わせて、392MPaの圧力でプレスしたうえで基材を剥がすことで、第1積層体の第1電解質層の表面に第2電解質層を転写し、正極と第1電解質層と第2電解質層との第2積層体を得た。

【0079】

次に、第2積層体と負極とを重ね合わせて仮プレスした後、さらに冷間等方圧プレス(CIP)で98MPaの圧力でプレスすることで、正極と第1電解質層と第2電解質層と負極とをこの順に有するリチウム硫黄電池を得た。得られた電池をラミネート材に封入したうえで、10MPaで拘束した。

20

【0080】

2. 実施例2

正極として13mmに打ち抜いたものを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてリチウム硫黄電池を作製した。

【0081】

3. 比較例1

第1転写材に替えて第2転写材を用いたこと(すなわち、正極と第2電解質層と第2電解質層と負極とをこの順に有するリチウム硫黄電池を作製したこと)以外は、実施例2と同様にしてリチウム硫黄電池を作製した。

30

【0082】

4. 比較例2

第1転写材と第2転写材とを入れ替えたこと(すなわち、正極と第2電解質層と第1電解質層と負極とをこの順に有するリチウム硫黄電池を作製したこと)以外は、実施例2と同様にしてリチウム硫黄電池を作製した。

【0083】

5. 比較例3

第2転写材に替えて第1転写材を用いたこと(すなわち、正極と第1電解質層と第1電解質層と負極とをこの順に有するリチウム硫黄電池を作製したこと)以外は、実施例2と同様にしてリチウム硫黄電池を作製した。

40

【0084】

6. 電気化学測定

実施例及び比較例に係る電池の各々について、60の恒温槽で3時間均熱化した後、電流0.46mA(0.05C相当)の電流密度で下記の容量ステップで放電及び充電を行った。各ステップ間に10分間休止するものとした。カットオフ電圧は1.5-3.1Vであった。実施例及び比較例に係る電池の各々について、短絡に至るまでに得られた最大の充電容量を測定し、当該最大の充電容量から正極合材1gあたりの「電池容量」を特

50

定した。

【0085】

ステップ1：0.1mAhまで、ステップ2：0.5mAhまで、ステップ3：1.0mAhまで、ステップ4：2.0mAhまで、ステップ5：3.0mAhまで、ステップ6：3.5mAhまで、ステップ7：4.0mAhまで、ステップ8：5.0mAhまで、ステップ9：6.0mAhまで、ステップ10：7.0mAhまで、ステップ11：8.0mAhまで

【0086】

7. 評価結果

下記表1に、実施例及び比較例の各々について、正極と電解質層との面積比、電解質層の構成、及び、電池容量を示す。

【0087】

【表1】

(表1)

	面積比 (正極/電解質層)	電解質層の構成		電池容量 [mAh/g(合材)]
		正極側	負極側	
実施例1	75%	第1電解質層 (水素化物)	第2電解質層 (硫化物)	768.1
実施例2	100%	第1電解質層 (水素化物)	第2電解質層 (硫化物)	780.7
比較例1	100%	第2電解質層 (硫化物)	第2電解質層 (硫化物)	235.3
比較例2	100%	第2電解質層 (硫化物)	第1電解質層 (水素化物)	315.3
比較例3	100%	第1電解質層 (水素化物)	第1電解質層 (水素化物)	450.5

【0088】

表1に示される結果から、以下のことが分かる。

(1) 電解質層として硫化物固体電解質層のみを採用した場合(比較例1)、短絡に至るまでに得られる充電容量が小さい。放電時、正極活物質としての硫黄の膨張によって、電解質層全体に割れが生じ、充電時に当該割れを介してリチウムが成長して、低容量で短絡が生じたものと考えられる。

(2) 電解質層として硫化物固体電解質層と水素化物固体電解質層とを組み合わせ、且つ、正極側に硫化物固体電解質層、負極側に水素化物固体電解質層を配置した場合(比較例2)、短絡に至るまでに得られる充電容量が、比較例1に比べて若干向上する。比較例2においては、放電時、正極活物質としての硫黄の膨張によって、硫化物固体電解質層に割れが生じ、さらに一部の割れが水素化物固体電解質層にまで伝搬したのと考えられる。すなわち、比較例1よりも割れの量が若干少なくなった可能性があり、これにより、短絡に至るまでの容量が若干高まったものと考えられる。

(3) 電解質層として水素化物固体電解質層のみを採用した場合(比較例3)、短絡に至るまでに得られる充電容量が、比較例1及び2に比べてさらに向上する。比較例3においては、放電時、正極活物質としての硫黄が膨張して電解質層に応力が生じたとしても、柔軟な水素化物固体電解質層によって当該応力が吸収され、割れが生じ難くなったものと考えられ、これにより、短絡に至るまでの容量が高まったものと考えられる。ただし、水素化物固体電解質層は、イオン伝導度といった諸性能が硫化物固体電解質よりも低いことから、十分な電池容量が得られ難い。

(4) 電解質層として硫化物固体電解質層と水素化物固体電解質層とを組み合わせ、且つ

、正極側に水素化物固体電解質層、負極側に硫化物固体電解質層を配置した場合（実施例 1、2）、短絡に至るまでに得られる充電容量が、比較例 3 に比べてさらに向上する。実施例 1、2 においては、放電時、正極活物質としての硫黄が膨張して電解質層に応力が生じたとしても、柔軟な水素化物固体電解質層によって当該応力が吸収され、割れが生じ難くなったものと考えられ、これにより、短絡に至るまでの容量が高まったものと考えられる。また、負極側にイオン伝導度等の諸性能に優れる硫化物固体電解質を配置したことで、さらに電池容量が高まったものと考えられる。

【0089】

尚、上記の実施例では、第 1 電解質層において電解質として特定の水素化物固体電解質のみを用い、第 2 電解質層において電解質として特定の硫化物固体電解質のみを用いた場合を例示したが、本開示の技術はこの形態に限定されない。例えば、第 2 電解質層において水素化物固体電解質や硫化物固体電解質以外の電解質を採用した場合にも、本開示の技術による高い効果が期待できる。また、第 1 電解質層や第 2 電解質層において、何らかの電解質が含まれていてもよい。

10

【0090】

また、上記の実施例では、正極活物質として単体硫黄のみを用い、負極活物質として金属リチウムのみを用いた場合を例示したが、本開示の技術はこの形態に限定されない。単体硫黄以外の硫黄系正極活物質であっても、充放電時に体積変化を伴うことから、単体硫黄の場合と同様の課題が生じるところ、本開示の技術により当該課題を解決することができる。また、負極活物質は、放電時に硫黄系正極活物質に対してリチウムを供給できるのである。すなわち、本開示の技術は、正極活物質として硫黄系活物質が採用され、且つ、キャリアイオンとしてリチウムイオンが採用されるリチウム硫黄電池に対して広く適用可能と考えられる。

20

【0091】

以上の通り、以下の構成を備えるリチウム硫黄電池によれば、短絡に至るまでの充電容量を高めることができ、すなわち、高い充放電容量を有するものといえる。

- (1) 前記リチウム硫黄電池は、正極と第 1 電解質層と第 2 電解質層と負極とを有する。
- (2) 前記第 1 電解質層は、前記正極と前記第 2 電解質層との間に配置され、且つ、前記正極と接触する。
- (3) 前記第 2 電解質層は、前記第 1 電解質層と前記負極との間に配置される。
- (4) 前記第 1 電解質層は、水素化物固体電解質を含み、前記水素化物固体電解質は、Li イオンと H を含む錯イオンとを有する。
- (5) 前記第 2 電解質層は、前記水素化物固体電解質とは異なる電解質を含む。

30

【符号の説明】

【0092】

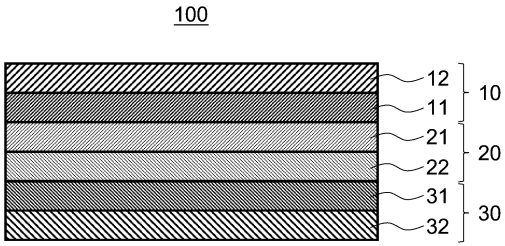
- 10 正極
 - 11 正極活物質層
 - 12 正極集電体
- 20 電解質層
 - 21 第 1 電解質層
 - 22 第 2 電解質層
- 30 負極
 - 31 負極活物質層
 - 32 負極集電体
- 100 リチウム硫黄電池

40

【 図面 】

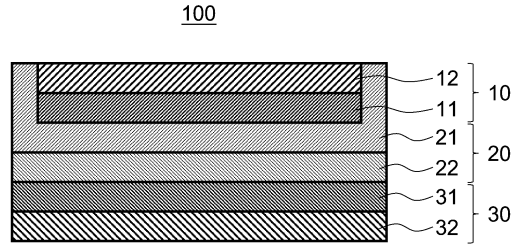
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

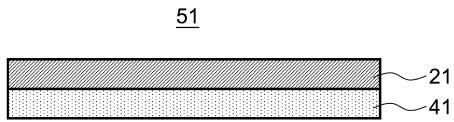
図2



10

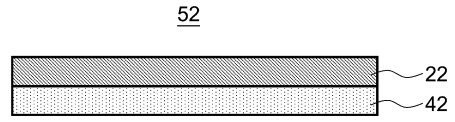
【 図 3 A 】

図3A



【 図 3 B 】

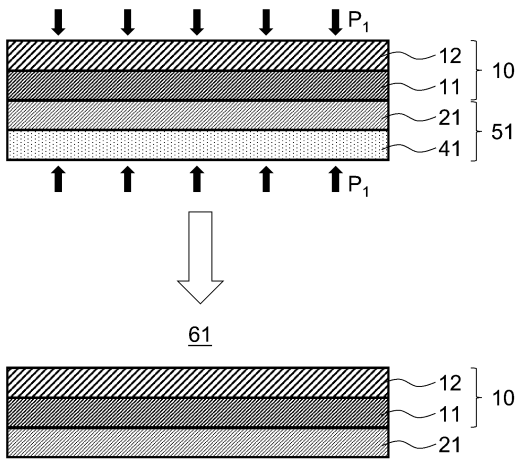
図3B



20

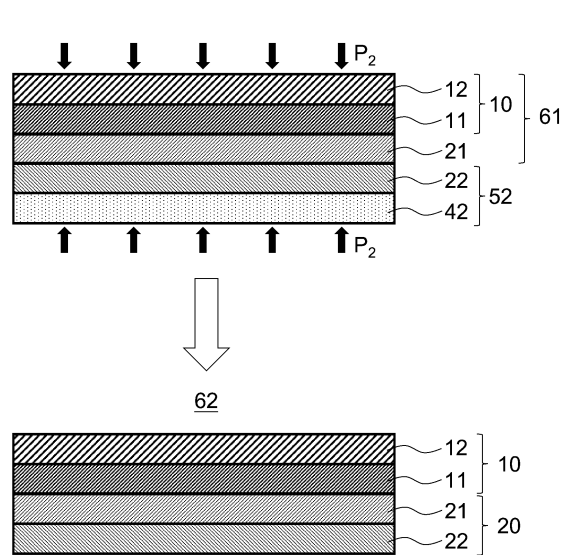
【 図 3 C 】

図3C



【 図 3 D 】

図3D



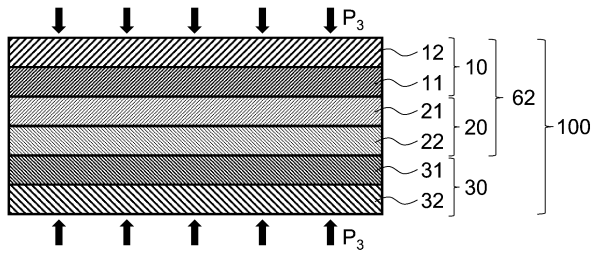
30

40

50

【 図 3 E 】

図3E



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100202441

弁理士 岩田 純

(72)発明者 李 西濠

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 金子 咲南

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高木 春樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AK05 AL06 AL07 AL11 AL12 AM12 HJ07

HJ12

5H050 AA08 BA16 CA01 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08 CB11 CB12

HA07 HA12