

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7151658号
(P7151658)

(45)発行日 令和4年10月12日(2022. 10. 12)

(24)登録日 令和4年10月3日(2022. 10. 3)

(51)Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/136

(2010. 01)

H O 1 M 4/136

H O 1 M 4/62

(2006. 01)

H O 1 M 4/62

Z

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2019-141921(P2019-141921)
(22)出願日 令和1年8月1日(2019. 8. 1)
(65)公開番号 特開2021-26836(P2021-26836A)
(43)公開日 令和3年2月22日(2021. 2. 22)
審査請求日 令和3年10月20日(2021. 10. 20)

(73)特許権者 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74)代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
(74)代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
(74)代理人 100129838
弁理士 山本 典輝
(72)発明者 竹内 和也
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 野瀬 雅文
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極合材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質として単体硫黄と、含硫化合物として P_2S_5 と、ハロゲン化リチウムとしてLiBrと、導電助剤として気相成長カーボンファイバとを含有し、前記含硫化合物に対する前記ハロゲン化リチウムのモル比が0.21~0.44であることを特徴とする、全固体電池用の正極合材。

【請求項2】

前記含硫化合物に対する前記ハロゲン化リチウムのモル比が0.21である、請求項1に記載の全固体電池用の正極合材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、正極合材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。

硫黄を正極活物質として用いたリチウム硫黄電池の開発が進められている。硫黄は、理論

容量が 1675mAh/g と非常に高いといった特徴を有する。また、リチウム硫黄電池の分野では硫黄の利用率を向上させ、リチウム硫黄電池の充放電容量を増加させる試みがなされてきた。

【0003】

特許文献1には、硫黄の利用率を向上させ、硫黄電池の充放電容量を大きくすることが可能な正極合材が開示されている。

【0004】

特許文献2には、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた正極合材当たりの充放電容量を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に好適に用いることができる正極合材が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2019-033067号公報

【特許文献2】特開2015-176849号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

電池の高容量化が求められている。本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、電池の放電容量を向上させることができる正極合材を提供することを主目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示においては、S元素を有する正極活物質と、P元素およびS元素を有する含硫化合物と、LiX（XはF、Cl及びBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素）で表されるハロゲン化リチウムと、導電助剤とを含有し、前記含硫化合物に対する前記ハロゲン化リチウムのモル比が $0.21 \sim 0.44$ であることを特徴とする、全固体電池用の正極合材を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本開示は、電池の放電容量を向上させることができる正極合材を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示において用いられる全固体電池の一例を示す断面模式図である。

【図2】LiXの含硫化合物に対するmol比と1Cレートでの全固体電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示においては、S元素を有する正極活物質と、P元素およびS元素を有する含硫化合物と、LiX（XはF、Cl及びBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素）で表されるハロゲン化リチウムと、導電助剤とを含有し、前記含硫化合物に対する前記ハロゲン化リチウムのモル比が $0.21 \sim 0.44$ であることを特徴とする、全固体電池用の正極合材を提供する。

40

【0011】

全固体電池用の正極合材として、高価な硫化リチウム（ Li_2S ）の代替としてのS元素を有する正極活物質と、P元素およびS元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有する合材は、Liを挿入するとLiを挿入した状態での当該合材のイオン伝導度が低いため、電池の初期充電後の高電流での放電が困難であるという問題がある。本研究者らは、当該合材に特定のハロゲン化リチウムを添加することで当該合材のイオン伝導度を向上させ、電池の放電容量（特に1Cレートでの放電容量）を向上させることができることを見出した。

50

【0012】

1. 正極活物質

正極活物質は、S元素を有する。S元素を有する正極活物質としては種々の材料が採用できる。例えば、正極活物質は、単体硫黄であってもよい。単体硫黄としては、例えばS₈硫黄が挙げられる。S₈硫黄は、 α 硫黄（斜方硫黄）、 β 硫黄（単斜硫黄）、 γ 硫黄（単斜硫黄）という3つの結晶形を有し得るが、いずれの結晶形であってもよい。

【0013】

正極合材に含有される正極活物質の量は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材は、正極活物質を10質量%以上80質量%以下含有していてもよい。下限は15質量%以上であってもよく、20質量%以上 10
 であってもよく、25質量%以上であってもよい。上限は70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよい。正極活物質の含有量が多すぎると、電池の正極層におけるイオン伝導性および電子伝導性が不足する場合がある。

【0014】

正極活物質の一部または全部は、後述する含硫化合物に固溶していてもよい。言い換えると、正極合材は、正極活物質と含硫化合物との固溶体を含有していてもよい。また、正極活物質におけるS元素と、含硫化合物におけるS元素とは化学結合（S—S結合）を有していてもよい。

【0015】

2. 含硫化合物

本開示における正極合材は、含硫化合物として、P元素およびS元素を有する含硫化合物を少なくとも含有する。正極合材は、P元素およびS元素を有する含硫化合物のみを含有していてもよく、他の元素（例えば、Ge、Sn、Si、BまたはAl）およびS元素を有する含硫化合物をさらに含有していてもよい。後者の場合、正極合材は、P元素およびS元素を有する含硫化合物を、含硫化合物の主体として含有するものであってもよい。具体的には、正極合材に含まれる含硫化合物の全体を100質量%として、P元素およびS元素を有する含硫化合物を50質量%以上100質量%以下含有していてもよい。

【0016】

電池の放電時に、Liイオンは負極層から固体電解質層を介して正極層に伝導するが、正極層に到達したLiイオンは、正極活物質と反応し、イオン伝導性の低い放電生成物（例えば、Li₂S）を生じ得る。そのため、正極層に含硫化合物が存在しない場合、放電生成物のイオン伝導性が低いため、正極層内のイオン伝導パスが不足し、放電反応が進行し難くなる場合がある。これに対して、正極層に含硫化合物が存在する場合、放電生成物のイオン伝導性が低くても、含硫化合物により正極層内のイオン伝導パスが確保されるため、放電反応が進行しやすい。

【0017】

正極合材において含硫化合物は種々の形態を採り得る。例えば、正極合材はオルト組成の構造を有する含硫化合物を含有していてもよい。すなわち、含硫化合物は、P元素のオルト構造を備えていてもよい。P元素のオルト構造は、具体的には、PS₄構造である。

また、含硫化合物は、M元素（Mは、例えば、Ge、Sn、Si、BまたはAlである）のオルト構造を備えていてもよい。M元素のオルト構造としては、例えば、GeS₄構造、SnS₄構造、SiS₄構造、BS₃構造、AlS₃構造が挙げられる。

一方、含硫化合物は、P元素の硫化物（例えばP₂S₅）を含有していてもよい。

また、含硫化合物は、M元素の硫化物（M_xS_y）を有していてもよい。ここで、xおよびyは、Mの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数である。硫化物（M_xS_y）としては、例えば、GeS₂、SnS₂、SiS₂、B₂S₃、Al₂S₃が挙げられる。

また、これらの硫化物は、例えば、出発原料の残留物であってもよい。

【0018】

また、上述したように、含硫化合物におけるS元素と、正極活物質におけるS元素とは化学結合（S—S結合）を有していてもよい。特に、オルト構造体におけるS元素と、正極 50

活物質におけるS元素とが化学結合(S-S結合)を有していることが好ましい。
正極合材に含有される含硫化合物の量は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材は、含硫化合物を10質量%以上80質量%以下含有していてもよい。下限は15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、25質量%以上であってもよい。上限は70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよい。含硫化合物の含有量が多すぎると、相対的に正極活物質の含有量が少なくなり、十分な容量を有する正極合材が得られない場合がある。

【0019】

3. 導電助剤

導電助剤は、正極合材の電子伝導性を向上させる機能を有する。また、導電助剤は、例えば原料混合物にメカニカルミリングを行う際に、単体硫黄(正極活物質)を還元する還元剤として機能すると推測される。導電助剤は、正極合材において分散して存在していてもよい。

10

【0020】

導電助剤としては、例えば炭素材料、金属材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、気相成長カーボンファイバ(VGCF)、アセチレンブラック、活性炭、ファーネスブラック、カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック、及びグラフェン等が挙げられる。正極合材においては2種以上の導電助剤を混合して用いてもよい。

正極合材に含有される導電助剤の量は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材は、導電助剤を5質量%以上50質量%以下含有していてもよい。下限は10質量%以上であってもよい。上限は40質量%以下であってもよい。導電助剤の含有量が多すぎると、相対的に正極活物質の含有量が少なくなり、十分な容量を有する正極合材が得られない場合がある。

20

【0021】

4. ハロゲン化リチウム

ハロゲン化リチウムは、LiF、LiCl及びLiBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化リチウムであればよく、中でもLiCl及びLiBrの少なくともいずれか一方であってもよい。

正極合材において、正極合材中の含硫化合物に対するハロゲン化リチウムのモル比は0.21~0.44である。正極合材中に上記の範囲内のハロゲン化リチウムが含まれることにより、正極合材のイオン伝導性を向上させ、電池の放電容量を向上させることができる。

30

【0022】

5. 正極合材

本開示における正極合材は、正極活物質、含硫化合物、ハロゲン化リチウムおよび導電助剤のみを含有していてもよく、さらにバインダー等の他の材料を含有していてもよい。バインダーとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム(ABR)、ブタジエンゴム(BR)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等を例示することができる。正極合材におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではない。

40

正極合材の形状は、粉体状であってもよいし、複数の粒子が凝集・結合してなる塊状であってもよいし、これら以外の形状であってもよい。目的とする電池の形態等に応じて、種々の形状を採り得る。

【0023】

6. 正極合材の製造方法

本開示における正極合材の製造方法は、少なくとも(1)S元素を有する正極活物質、P元素およびS元素を有する含硫化合物、LiX(XはF、Cl及びBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素)で表されるハロゲン化リチウムおよび導電助剤を含有する原料を準備する準備工程、及び、(2)前記原料を混合して正極合材を得る混合工程を有する。

50

【0024】

(1) 準備工程

準備工程は、S元素を有する正極活物質と、P元素およびS元素を有する含硫化物と、LiX(XはF、Cl及びBrからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン元素)で表されるハロゲン化リチウムと、導電助剤とを含有する原料を準備する工程である。原料は、自ら作製してもよく、他者から購入してもよい。

【0025】

原料は、正極活物質、含硫化物、ハロゲン化リチウムおよび導電助剤のみを含有していてもよく、さらに他の材料を含有していてもよい。

【0026】

正極活物質は、上述の通り、単体硫黄であってもよい。単体硫黄は、純度が高いことが好ましい。

含硫化物としては、例えば、 P_2S_5 が挙げられる。原料は、含硫化物として、P元素の含硫化物のみを含有していてもよく、他の元素の含硫化物をさらに含有していてもよい。他の元素の含硫化物としては、例えば、 GeS_2 、 SnS_2 、 SiS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 が挙げられる。原料は、他の元素の含硫化物を1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

ハロゲン化リチウムおよび導電助剤については、上述の通りであり、ここでは説明を省略する。

【0027】

原料における正極活物質、含硫化物、ハロゲン化リチウムおよび導電助剤の含有量は、上述した正極合材における正極活物質、含硫化物、ハロゲン化リチウムおよび導電助剤の含有量と同様の含有量とすることができる。

【0028】

(2) 混合工程

混合工程は、前記原料を混合して正極合材を得る工程である。原料を混合する手段は特に限定されるものではない。例えば、メカニカルミリングによって原料を混合してもよい。メカニカルミリングにより、原料をより容易に非晶質化することができる。

【0029】

メカニカルミリングは、正極合材を、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミルが挙げられる。原料の非晶質化を一層容易とする観点から、遊星型ボールミルを採用してもよい。

【0030】

メカニカルミリングは、乾式メカニカルミリングであってもよく、湿式メカニカルミリングであってもよい。湿式メカニカルミリングに用いられる液体としては、例えば、硫化水素が発生しない程度の非プロトン性を有するものが挙げられる。具体的には、極性の非プロトン性液体、無極性の非プロトン性液体等の非プロトン性液体が挙げられる。

【0031】

メカニカルミリングの条件は、所望の正極合材が得られるように適宜設定される。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、容器に原料混合物および粉碎用ボールを加え、所定の台盤回転数および時間で処理を行う。台盤回転数は、例えば200rpm以上であり、300rpm以上であってもよく、500rpm以上であってもよい。一方、台盤回転数は、例えば800rpm以下であり、600rpm以下であってもよい。また、遊星型ボールミルの処理時間は、例えば30分間以上であり、5時間以上であってもよい。一方、遊星型ボールミルの処理時間は、例えば100時間以下であり、60時間以下であってもよい。遊星型ボールミルに用いられる容器および粉碎用ボールの材料としては、例えば ZrO_2 、 Al_2O_3 が挙げられる。粉碎用ボールの径は、例えば、1mm以上、20mm以下である。メカニカルミリングは、不活性ガス雰囲気(例えばArガス雰囲気)で行なうことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0032】

7. 全固体電池

図1は、本開示において用いられる全固体電池の一例を示す断面模式図である。

図1に示すように、全固体電池100は、正極層12及び正極集電体14を含む正極16と、負極層13及び負極集電体15を含む負極17と、正極層12と負極層13の間に配置される固体電解質層11とを備える。

【0033】

正極層は上述した正極合材からなる。

正極層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

また、正極層の目付量は、特に限定されるものではないが、例えば、 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよいし、 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよいし、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよい。

正極層は、例えば、上記の正極合材をプレスすることにより、容易に形成することができる。

【0034】

負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。

負極活物質は、Li元素を有していてもよい。このような負極活物質としては、リチウム単体又はリチウム合金が挙げられる。リチウム合金としては、例えば、Li-In合金が挙げられる。

負極層は、必要に応じて、固体電解質、導電助剤及びバインダーのうちの少なくとも一つを含有していてもよい。固体電解質については、後述する固体電解質層に含まれ得る固体電解質から適宜選択すればよい。導電助剤及びバインダーについては、上述した正極合材に含まれ得る導電助剤及びバインダーから適宜選択すればよい。

負極層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

負極層は、例えば、上述の負極活物質等をプレスすることにより、容易に形成可能である。或いは、負極層として上記材料からなる箔を採用してもよい。

【0035】

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有する層であり、必要に応じて、バインダーを含有していてもよい。

固体電解質としては、例えば、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、窒化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質が挙げられ、中でも、硫化物系固体電解質が好ましい。

硫化物系固体電解質は、Li元素と、A元素（Aは、P、Ge、Si、Sn、B及びAlの少なくとも1種である）と、S元素とを有することが好ましい。硫化物系固体電解質は、ハロゲン元素をさらに有していてもよい。ハロゲン元素としては、例えば、F元素、Cl元素、Br元素、I元素が挙げられ、F元素、Cl元素、及びBr元素が好ましい。また、硫化物系固体電解質は、O元素をさらに有していてもよい。

硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、m、nは正の数。Zは、Ge、Zn又はGaのいずれか。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、x、yは正の数。Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga又はInのいずれか。）が挙げられる。

固体電解質は、1種単独で、又は2種以上のものを用いることができる。また、2種以上の固体電解質を用いる場合、2種以上の固体電解質を混合してもよく、又は2層以上の固

10

20

30

40

50

体電解質それぞれの層を形成して多層構造としてもよい。

固体電解質層に含まれる固体電解質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば、50体積%以上であってもよいし、70体積%以上であってもよいし、90体積%以上であってもよい。固体電解質層に用いられるバインダーについては、上述した正極合材に含まれ得るバインダーから適宜選択すればよい。

固体電解質層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質層は、例えば、上述の固体電解質等をプレスすることにより、容易に形成可能である。

【0036】

正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等が挙げられる。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等が挙げられる。

正極集電体および負極集電体は、例えば、箔状であってもよいし、メッシュ状であってもよい。

【0037】

全固体電池は、必要に応じ、正極、負極、及び、固体電解質層を収容する外装体を備える。

外装体の形状としては、特に限定されないが、ラミネート型等を挙げることができる。

外装体の材質は、電解質に安定なものであれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び、アクリル樹脂等の樹脂等が挙げられる。

【0038】

本開示における全固体電池は、硫黄電池であってもよい。硫黄電池とは、正極活物質として単体硫黄を用いた電池を意味する。本開示における全固体電池は、リチウム硫黄電池（LiS電池）であってもよい。全固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、後者が好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。なお、二次電池には、二次電池の一次電池的使用（充電後、一度の放電だけを目的とした使用）も含まれる。

全固体電池の形状としては、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。

【0039】

本開示の全固体電池の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。

【実施例】

【0040】

（実施例1）

（正極合材の作製）

単体硫黄S（正極活物質、高純度化学製）、 P_2S_5 （含硫化物）、LiBr（ハロゲン化リチウム）およびVGCf（導電助剤）を準備した。これらを、表1記載の質量比となるように秤量し、各原料をメノウ乳鉢で15分間混練し、原料を得た。得られた原料を遊星ボールミルの容器（45cc、 ZrO_2 製）に投入し、さらに ZrO_2 ボール（ $\phi=4\ \text{mm}$ 、96g）を投入し、容器を完全に密封した。この容器を遊星ボールミル機（フリッツユ製P7）に取り付け、1時間メカニカルミリング（台盤回転数500rpm）、15分停止、逆回転で1時間メカニカルミリング（台盤回転数500rpm）、15分停止のサイクルを繰り返し、合計48時間メカニカルミリングを行った。これにより、正極合材を得た。

【0041】

（全固体電池の作製）

$1\ \text{cm}^2$ のセラミックス製の型に固体電解質を $100\ \text{mg}$ 入れ、 $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスし、固体電解質層を得た。その片側に正極合材を $7.8\ \text{mg}$ （目付量： $7.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ ）入れ、 $6\ \text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスして正極層を作成した。その逆側に、負極層であ

10

20

30

40

50

るリチウム金属箔を配置して、 $1\text{ t o n}/\text{c m}^2$ でプレスすることで、発電要素を得た。正極層側にA l箔（正極集電体）、負極層側にC u箔（負極集電体）を配置した。これにより、全固体電池を得た。

【0042】

[実施例2および比較例1～5]

各原料を表1記載の質量比となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、正極合材および全固体電池を得た。尚、比較例4～5については、L i B rに替えてL i Iを用いるものとした。

【0043】

【表1】

10

	仕込み質量[g]					LiX/P ₂ S ₅ mol 比
	S	P ₂ S ₅	VGCF	LiBr	LiI	
比較例1	1.050	0.852	0.570	-	-	0.00
実施例1	1.050	0.852	0.570	0.070	-	0.21
実施例2	1.050	0.852	0.570	0.148	-	0.44
比較例2	1.050	0.852	0.570	0.235	-	0.71
比較例3	1.050	0.852	0.570	0.333	-	1.00
比較例4	1.050	0.852	0.570	-	0.108	0.21
比較例5	1.050	0.852	0.570	-	0.228	0.44

20

【0044】

（充放電試験）

実施例1～2、比較例1～5で得られた全固体電池に対して、充放電試験を行った。充放電試験は、以下の手順で行った。なお、温度環境は25℃とし、1Cは4.56mA/cm²に該当する。

30

（1）0.1Cで1.5Vまで放電、10分間休止し

（2）0.1Cで3.1Vまで充電、10分間休止、0.1Cで1.5Vまで放電、10分間休止し、これを合計5サイクル

（3）0.1Cで3.1Vまで充電、10分間休止、0.33Cで1.5Vまで放電、10分間休止、0.1Cで1.5Vまで放電、10分間休止

（4）0.1Cで3.1Vまで充電、10分間休止、1Cで1.5Vまで放電、10分間休止、0.1Cで1.5Vまで放電、10分間休止

【0045】

上記の手順（4）で得られた、L i Xの含硫化物に対するmol比と1Cレートでの全固体電池の放電容量との関係を図2に示す。

40

図2に示すように、L i X未添加の比較例1に比べて、L i B rを含硫化物に対するmol比が0.21～0.44となるように添加することにより、電池の1Cでの放電容量が向上することが明らかとなった。

これは、B r⁻がP₂S₅（含硫化物）の構造内に取り込まれることで、B r⁻がリチウムイオン伝導性の向上に寄与したと考えられる。

一方、L i B rの含硫化物に対するmol比が0.44を超える比較例2～3では1Cでの放電容量の向上の効果は見られなかった。

これは正極合材中のL i B rの含有量が多すぎると、P₂S₅（含硫化物）の構造内へのB r⁻の固溶限界を超え、L i B rが高抵抗体として正極合材中に残存しているためであると考えられる。

50

また、LiIを添加した比較例4～5では放電容量の向上は見られなかった。
これは、Br⁻のイオン半径がS²⁻と同程度であったのに対して、I⁻のイオン半径はS²⁻に比べて大きく、P₂S₅（含硫化物）の構造内へ固溶しにくいためであると考えられる。

【0046】

上述の通り、LiX添加による放電容量向上効果は、単体硫黄（正極活物質）のS²⁻がP₂S₅（含硫化物）の構造内に固溶するのと併せて、LiXのアニオン種がP₂S₅（含硫化物）の構造内に固溶することで、正極合材のイオン伝導性向上に寄与したためと考えられる。

添加するLiX種として上記の他にLiClやLiFが挙げられる。表2にLiXのアニオンのイオン半径を示す。Cl⁻のイオン半径はS²⁻と同程度であり、LiBr添加時と同様の効果が得られると推察される。F⁻のイオン半径はS²⁻よりも小さいためLiBr添加時と同様の効果が得られると推察される。

【0047】

【表2】

	イオン半径[pm]
S ²⁻	184
F ⁻	136
Cl ⁻	181
Br ⁻	195
I ⁻	216

【符号の説明】

【0048】

- 11 固体電解質層

12 正極層

13 負極層

14 正極集電体

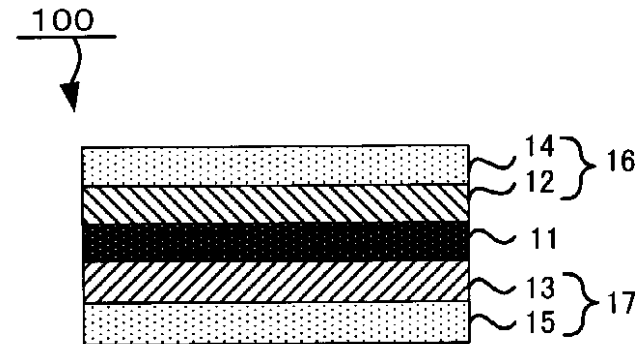
15 負極集電体

16 正極

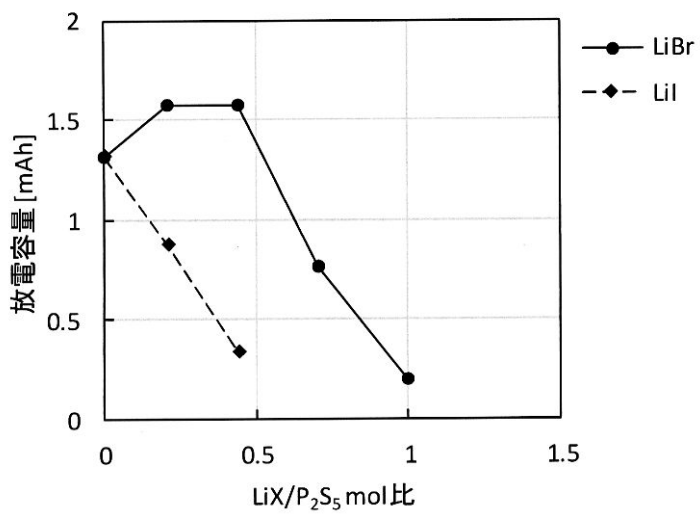
17 負極

100 全固体電池
- 30

【図1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2018-005985 (JP, A)
特開2013-201110 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/136
H01M 4/62