

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2022-158610
(P2022-158610A)

(43)公開日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H O 1 M	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z	5 H O 5 0
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/36	A	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2021-63627(P2021-63627)	(71)出願人	000003207
(22)出願日	令和3年4月2日(2021.4.2)		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	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(74)代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74)代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72)発明者	川上 真世
			東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号
			プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
		Fターム(参考)	5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA11 DA10 DA13 EA08 HA01

(54)【発明の名称】全固体リチウム硫黄電池用正極

(57)【要約】

【課題】放電容量を向上する全固体リチウム硫黄電池用正極を提供する。

【解決手段】硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 と、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質と、を含む正極合材を備え、硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 とは複合体を形成しており、正極合材におけるカーボンナノチューブの含有量が0重量%より大きく20重量%以下である、全固体リチウム硫黄電池用正極である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 と、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質と、を含む正極合材を備え、
前記硫黄と、前記カーボンナノチューブと、前記 P_2S_5 とは複合体を形成しており、
前記正極合材における前記カーボンナノチューブの含有量が0重量%より大きく20重量%以下である、
全固体リチウム硫黄電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本願は全固体リチウム硫黄電池用正極に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1は、硫黄と、100nm以下の平均粒子径の炭素材料と、 $Li_2S-M_xS_y$ （MはP、Si、Ge、B、Alから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である）で表される電解質とを含む原料混合物をメカニカルミリング処理に付することで得られた複合体の成形体からなることを特徴とする全固体リチウム二次電池用正極を開示している。

【0003】

20

特許文献2は、硫黄と、導電材料と、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質と、 Li_3PO_4 とを含む正極合材を備え、前記正極合材における Li_3PO_4 の含有量が1質量%以上15質量%以下である、全固体リチウム硫黄電池用正極を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-181260号公報

【特許文献2】特開2018-60680号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

特許文献1、2に記載されているような全固体リチウム硫黄電池用正極は硫黄を含有しているため、放電の際に硫黄(S)が硫化リチウム(Li_2S)に変換され、体積が膨張する。また、充電の際に硫化リチウムから硫黄に変換され、体積が収縮する。このように全固体リチウム硫黄電池用正極は充放電の際に体積が膨張収縮するため、電子伝導パス及びイオン伝導パスが切断され、正極の電子伝導度及びイオン伝導度が低下し、抵抗が増加する虞がある。抵抗が増加すると電池の放電容量も低下する虞がある。

【0006】

そこで、本願の目的は、上記実情を鑑み、放電容量を向上する全固体リチウム硫黄電池用正極を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示は、上記課題を解決するための一つの手段として、硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 と、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質と、を含む正極合材を備え、硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 とは複合体を形成しており、正極合材におけるカーボンナノチューブの含有量が0重量%より大きく20重量%以下である、全固体リチウム硫黄電池用正極を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極は、上記の通り、硫黄とカーボンナノチューブ（

50

CNT)と P_2S_5 とから形成された複合体($S-CNT-P_2S_5$ 複合体)を含有している。 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体は硫黄とCNTとが複合体化しているため、充放電時における硫黄の膨張収縮に起因する電子伝導パスの切断を抑制することができる。また、 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体はさらに P_2S_5 を含むものである。 P_2S_5 は硫黄の放電生成物である Li_2S との接触により活物質近傍のイオン伝導パスを確保することができる。さらに、正極に含有される $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質により、長距離のイオン伝導パスを確保することができる。このように、本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極によれば、充放電による正極の膨張収縮に起因する電子伝導パス及びイオン伝導パスの切断を抑制し、放電容量を向上することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

〔全固体リチウム硫黄電池用正極〕

本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極は、硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 と、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質と、を含む正極合材を備え、硫黄と、カーボンナノチューブと、 P_2S_5 とは複合体を形成しており、正極合材におけるカーボンナノチューブの含有量が0重量%より大きく20重量%以下であることを特徴としている。

【0010】

「全固体リチウム硫黄電池」とは、正極活物質として硫黄が含まれており、且つ、電解質としてリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を用いた、全固体の電池をいう。

【0011】

本開示の正極において、硫黄(S)は正極活物質として機能する。尚、本願に言う硫黄とは単体の硫黄を意味する。硫黄の形状や大きさは特に限定されるものではなく、従来と同様とすることができる。例えば、粒子状の硫黄を採用可能である。正極合材における硫黄の含有量は特に限定されるものではないが、例えば1重量%以上99重量%以下の範囲としてよい。

【0012】

本開示の正極において、カーボンナノチューブ(CNT)は導電助剤として機能する。CNTにより正極合材の導電性が向上する。CNTの種類は特に限定されないが、シングルウォールCNT(SWCNT)としてよい。CNTの繊維長は $2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下としてもよく、2以上 $5\mu m$ 以下としてよい。CNTの直径は $1nm$ 以上 $100nm$ 以下としてよく、 $1nm$ 以上 $10nm$ 以下としてよく、 $1nm$ 以上 $2nm$ 以下としてよい。「繊維長」とはCNTに外接する矩形の長辺の長さであり、「直径」とはCNTに外接する矩形の短辺の長さである。正極合材におけるCNTの含有量は0重量%より大きく20重量%以下である。好ましくは12重量%以上20重量%以下であり、より好ましくは14重量%以上18.2重量%以下である。

【0013】

本開示の正極において、 P_2S_5 は固体電解質として機能する。正極合材における P_2S_5 の含有量は特に限定されるものではないが、例えば1重量%以上50重量%以下の範囲としてよい。

【0014】

本開示の正極において、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質により正極合材のリチウムイオン電導性が向上する。 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質は、 $Li_2S-P_2S_5$ を含む固体電解質をいう。ただし、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質には、 $Li_2S-P_2S_5$ に加えて、その他の成分が導入されていてもよい。その他の成分としてはLiI等のハロゲン化リチウムや $LiBH_4$ 等のリチウム水素化物、 Li_3PO_4 等が挙げられる。 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質において、 $Li_2S-P_2S_5$ は好ましくは90重量%以上、より好ましくは99重量%以上含まれており、 $Li_2S-P_2S_5$ のみからなる固体電解質であってもよい。 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質は結晶質であっても非晶質であってもよい。 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質において、 Li_2S と P_2S_5 との配合比は特に限定されるものではない。例えば、モル比で $Li_2S:P_2S_5=50:50\sim90:$

10

20

30

40

50

10となるような配合比とすることができる。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の形状や大きさは特に限定されるものではなく、従来と同様とすることができる。例えば、粒子状の $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を採用可能である。正極合材における $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の含有量は特に限定されるものではないが、例えば1重量%以上50重量%以下の範囲である。

【0015】

本開示の正極において、硫黄(S)と、カーボンナノチューブ(CNT)と、 P_2S_5 とは複合体($\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体)を形成している。このような $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体は次のように作製することができる。

【0016】

まず、SとCNTとの混合部とを熱処理する。これにより $\text{S}-\text{CNT}$ 複合体が得られる。ここで、熱処理は大気中で行ってもよい。また、熱処理温度はSの溶融温度以上300℃以下で行う。熱処理により $\text{S}-\text{CNT}$ 複合体を得る理由は、Sを溶融してCNTと混合することにより、CNTの繊維長を短くすることなく十分にSと混合された $\text{S}-\text{CNT}$ 複合体を得るためである。

【0017】

次に、 $\text{S}-\text{CNT}$ 複合体と P_2S_5 とをメカニカルミリング処理する。これにより、 $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体が得られる。ここで、メカニカルミリング処理には、例えば遊星ボールミルを用いることができる。遊星ボールミルの条件は従来の正極合材の混合条件と同様でよい。例えば、材料粉末とZrボールとの割合を1:30~1:50(wt)の割合とすることができる。また、回転数300~500rpm、時間3~12時間とすることができる。

【0018】

SとCNTと P_2S_5 とが複合体を形成しているか否かは、SEMによる断面観察によって判断することができる。例えば、 $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体と $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質とは、観察される相が異なる。また、SとCNTとが含まれる複合体中にPやSが存在すれば $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体が形成していることが分かる。

【0019】

本開示の正極は $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を含有することにより、次の効果を奏する。まず、 $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体は $\text{S}-\text{CNT}$ 複合体を含有しているため、充放電時における硫黄の膨張収縮に起因する電子伝導パスの切断を抑制することができる。また、 $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体はさらに P_2S_5 を含むものである。 P_2S_5 は硫黄の放電生成物である Li_2S との接触により活物質近傍のイオン伝導パスを確保することができる。さらに、正極に含有される $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質により、長距離のイオン伝導パスを確保することができる。このように、本開示の正極によれば、充放電による正極の膨張収縮に起因する電子伝導パス及びイオン伝導パスの切断を抑制し、放電容量を向上することができる。

【0020】

また、本開示の正極は、CNTにSWCNTを用いることでさらにイオン伝導パスの切断を抑制することができる。SWCNTは直径が小さいため、 $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体中における分散性が高く、また $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質に対する $\text{S}-\text{CNT}-\text{P}_2\text{S}_5$ 複合体の分散性も高くなるためである。

【0021】

本開示の正極は、上記した効果を損なわない範囲で、正極合材中に硫黄に加えて硫黄以外の正極活物質が含まれていてもよい。また、上記した効果を損なわない範囲で、正極合材中に $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質に加えて、これ以外の固体電解質が含まれていてもよい。また、上記した効果を損なわない範囲で、正極合材中にバインダ等の任意成分が含まれていてもよい。さらに、本開示の正極は、上記の正極合材のほか、任意に金属箔や金属メッシュ等の正極集電体を備えていてもよい。

【0022】

10

20

30

40

50

本開示の正極は、 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体及び $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質を含む正極材料を適当な溶媒（例えば、酪酸ブチル等の有機溶媒）で混合して、スラリーを形成し、当該スラリーを正極集電体や基材に塗布して乾燥させることにより得られる。また、本開示の正極は、 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体及び $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質を含む正極材料を混合して正極合材を得て、これをプレス成形すること等によって作製してもよい。

【0023】

〔全固体リチウム硫黄電池〕

本開示の全固体リチウム硫黄電池は上記の正極を備えることを特徴とする。全固体リチウム硫黄電池は正極のほか、固体電解質層と、負極とを備える。

10

【0024】

固体電解質層は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含む層である。固体電解質の種類は特に限定されず、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質等、全固体リチウム硫黄電池の固体電解質として公知のものをいずれも採用可能である。全固体リチウム硫黄電池の固体電解質層の構成は当業者にとって自明であるため、ここでは説明を省略する。

【0025】

負極は負極活物質を含む層と任意に負極集電体とを備えており、全固体リチウム硫黄電池の負極として公知のものをいずれも採用可能である。全固体リチウム硫黄電池の負極の構成は当業者にとって自明であるため、ここでは説明を省略する。

【0026】

本開示の全固体リチウム硫黄電池は、正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して任意にプレスし、必要に応じて端子等を取り付け、電池ケース内に封入すること等によって容易に製造可能である。

20

【実施例】

【0027】

以下、実施例を用いて本開示についてさらに説明する。

【0028】

〔評価用電池の作製〕

以下のように実施例1、2及び比較例1～10に係る評価用電池を作製した。ここで、表1には正極合材全体を基準とする導電助剤、 P_2S_5 、及び固体電解質の含有量を記載している。

30

【0029】

＜実施例1＞

（正極の作製）

S及びSWCNT（OCSiAL製TUBALL、繊維長及び直径は表1に記載した）をそれぞれ重量比72.0%、28.0%の割合で秤量し、乳鉢で30分間混合した。得られた混合物を大気中で150℃、1時間の条件で熱処理し、 $S-CNT$ 複合体を得た。次に $S-CNT$ 複合体を1.620g、 P_2S_5 を0.385g秤量し、それらを遊星ボールミルの容器（45cm³、ジルコニア（ ZrO_2 ）製）に投入し、更に ZrO_2 ボール（φ4mm）を80g投入し、容器を密封した。密閉した容器を遊星ボールミル機（フリツチュ製、P7）に取り付け、回転数400rpmで1時間メカニカルミリングした後15分休止し、その後逆回転にて回転数400rpmで1時間メカニカルミリングした後15分休止するサイクルを合計6時間行い、 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体を得た。続いて、ポリプロピレン（PP）製容器に、酪酸ブチル（キシダ化学製）440mg、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）系バインダ（クレハ製）5mg、 $S-CNT-P_2S_5$ 複合体500mg、及び固体電解質（ $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスセラミクス）293mgを投入し、超音波分散装置（エスエムテ製、UH-50）でPP製容器を30秒間攪拌した。次に、PP製容器を振とう器（柴田科学製、TTM-1）で3分間振とうさせ、更に超音波分散装置で30秒間攪拌し、塗工液を得た。得られた塗工液を、正極集電体であるアルミ（A1）箔（UACJ製）基材上に、アプリケーションターを用いて、ブレード法により塗工

40

50

した。塗工層を自然乾燥後、 100°C のホットプレート上で30分間乾燥させ、Al箔基材の一方の表面上に正極層を形成した。

【0030】

(全固体リチウム硫黄電池の作製)

$\phi 11.28\text{mm}$ (面積 1cm^2)のセラミクス製の型に、上記と同様の種類の固体電解質を 100mg 投入し、 $10\text{kN}/\text{cm}^2$ でプレスし、固体電解質層を得た。得られた固体電解質層の一方の面に $\phi 11.28\text{mm}$ で打ち抜いた正極層を投入し、 $60\text{kN}/\text{cm}^2$ でプレスし、正極層を得た。また、固体電解質層の他方の面に負極層であるリチウム金属箔を投入し、 $10\text{kN}/\text{cm}^2$ でプレスし、電極体を得た。得られた電極体を3本のM6ボルトを用いてトルク $2\text{N}\cdot\text{m}$ で拘束し、実施例1に係る評価用電池(全固体リチウム硫黄電池)を得た。

10

【0031】

<実施例2>

S及びSWCNTをそれぞれ重量比78.4%、21.6%の割合で秤量したこと以外は実施例1と同様の方法により実施例2に係る評価用電池を得た。

【0032】

<比較例1>

次のようにS-CNT- P_2S_5 複合体を作製したこと以外は、実施例1と同様の方法により比較例1に係る評価用電池を得た。

【0033】

S及びVGCF(気相法炭素繊維、昭和電工製VGCF-H)をそれぞれ重量比64.8%、35.2%の割合で秤量し、乳鉢で30分間混合し、S-CNT複合体を得た。次にS-CNT複合体を 1.620g 、 P_2S_5 を 0.385g 秤量し、それらを遊星ボールミルの容器(45cm^3 、ジルコニア(ZrO_2)製)に投入し、更に ZrO_2 ボール($\phi 4\text{mm}$)を 96g 投入し、容器を密封した。密閉した容器を遊星ボールミル機(フリッチュ製、P7)に取り付け、回転数 500rpm で1時間メカニカルミリングした後15分休止し、逆回転にて回転数 500rpm で1時間メカニカルミリングした後15分休止するサイクルを合計38時間行い、S-CNT- P_2S_5 複合体を得た。

20

【0034】

<比較例2>

S及びVGCFをそれぞれ重量比72%、28%の割合で秤量したこと以外は比較例1と同様の方法により比較例2に係る評価用電池を得た。

30

【0035】

<比較例3>

繊維長 $1\mu\text{m}$ のSWCNT(OCSiAL社製TUBALL)に変更し、かつ、S及びSWCNTをそれぞれ重量比64.8%、35.2%の割合で秤量したこと以外は実施例1と同様の方法により比較例3に係る評価用電池を得た。

【0036】

<比較例4>

S及びSWCNTをそれぞれ重量比72%、28%の割合で秤量したこと以外は比較例3と同様の方法により比較例4に係る評価用電池を得た。

40

【0037】

<比較例5>

VGCFを繊維長 $5\mu\text{m}$ のSWCNT(OCSiAL社製TUBALL)に変更したこと以外は比較例1と同様の方法により比較例5に係る評価用電池を得た。

【0038】

<比較例6>

S及びSWCNTをそれぞれ重量比64.8%、35.2%の割合で秤量したこと以外は実施例1と同様の方法により比較例6に係る評価用電池を得た。

【0039】

50

<比較例 7>

S 及び SWCNT をそれぞれ重量比 81.8%、18.2%の割合で秤量したこと以外は実施例 1 と同様の方法により比較例 7 に係る評価用電池を得た。

【0040】

<比較例 8>

S 及び SWCNT をそれぞれ重量比 85.2%、14.8%の割合で秤量したこと以外は実施例 1 と同様の方法により比較例 8 に係る評価用電池を得た。

【0041】

<比較例 9>

固体電解質を用いずに正極を作製したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により比較例 9 に係る評価用電池を得た。

【0042】

<比較例 10>

P₂S₅を用いずに正極を作製したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により比較例 10 に係る評価用電池を得た。

【0043】

〔放電比容量の測定〕

作製した評価用電池について電池評価を行った。充放電装置（東洋システム製）を用いて、電圧範囲：1.5－3.1V、電流値0.46mAの定電流条件で充放電試験を実施した。2サイクル目に得られた放電容量mAhを、正極全体の目付mgで除したものを放電比容量mAh/gとした。結果を表1に示した。

【0044】

〔表1〕

(表1)

	導電助剤				S-CNT複合体 の作製方法	正極合材中の P ₂ S ₅ の含有量 (重量%)	正極合材中の 固体電解質の含有量 (重量%)	放電比容量 (mAh/g)
	種類	繊維長 (μm)	直径 (nm)	正極合材中 の含有量 (重量%)				
比較例 1	VGCF	6	150	22.9	ボールミル	15.5	18.7	626
比較例 2	VGCF	6	150	18.8	ボールミル	15.5	18.7	564
比較例 3	SWCNT	1	2	22.9	熔融	15.5	18.7	602
比較例 4	SWCNT	1	2	18.2	熔融	15.5	18.7	550
比較例 5	SWCNT	5	2	22.9	ボールミル	15.5	18.7	564
比較例 6	SWCNT	5	2	22.9	熔融	15.5	18.7	510
比較例 7	SWCNT	5	2	11.8	熔融	15.5	18.7	598
比較例 8	SWCNT	5	2	9.6	熔融	15.5	18.7	587
比較例 9	SWCNT	5	2	22.9	熔融	19.0	0.0	119
比較例 10	SWCNT	5	2	21.5	熔融	0.0	22.2	101
実施例 1	SWCNT	5	2	18.2	熔融	15.5	18.7	630
実施例 2	SWCNT	5	2	14.0	熔融	15.5	18.7	664

【0045】

表1より、SWCNTを用いた実施例1はVGCFを用いた比較例2に比べて放電比容量が高かった。また、比較例2よりもVGCFの含有量が多い比較例1よりも、実施例1の放電比容量は高かった。これはSWCNTの直径が小さいため、正極合材におけるSWCNTの分散性がVGCFに比べて高いためと考えられる。

【0046】

表1より、実施例1は繊維長1μmのSWCNTを用いた比較例4よりも放電比容量が高かった。また、比較例4よりもSWCNTの含有量の多い比較例3よりも実施例1の放電比容量は高かった。これは、SWCNTの繊維長が2μm未満であると、正極合材における電子伝導パスが適切に確保できなかったためと考えられる。

【0047】

表1より、実施例1、2は比較例6～8よりも放電比容量が高かった。このことからSWCNTの含有量は12重量%以上20重量%以下であることが好ましいといえる。

【0048】

表1より、比較例9、10の放電比容量はその他の試験例に比べて非常に低い値となった。これは、比較例9では正極合材中の長距離のイオン伝導パスが確保されておらず、比較例10では正極合材中の正極活物質近傍のイオン伝導パスが確保されていないためと考えられる。

10

20

30

40

50