

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6691747号  
(P6691747)

(45) 発行日 令和2年5月13日 (2020.5.13)

(24) 登録日 令和2年4月15日 (2020.4.15)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 7 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2015-130455 (P2015-130455)	(73) 特許権者	504407000
(22) 出願日	平成27年6月29日 (2015. 6. 29)		パロ アルト リサーチ センター イン
(65) 公開番号	特開2016-21392 (P2016-21392A)		コーポレイテッド
(43) 公開日	平成28年2月4日 (2016. 2. 4)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
審査請求日	平成30年6月27日 (2018. 6. 27)		304 パロ アルト カイオーテ ヒル
(31) 優先権主張番号	14/329, 537		ロード 3333
(32) 優先日	平成26年7月11日 (2014. 7. 11)	(74) 代理人	100086771
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 西島 孝喜
		(74) 代理人	100088694
			弁理士 弟子丸 健
		(74) 代理人	100094569
			弁理士 田中 伸一郎
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 迅速なリチウムイオン伝導性を有する高性能全固体リチウム硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムアノード；

前記アノードに隣接するセパレータ；および

前記アノードに対向し、前記セパレータに隣接するカソードを含む電池であって、前記カソードが、第1の材料および第2の材料の複数の櫛型縞を含み、前記第1の材料および前記第2の材料は、前記セパレータと接触するとともに、互いに接触し、前記第1の材料が、リチウム硫黄またはリチウム超イオン性スルフィドのうちの少なくとも1つ、および第1の固体ポリマー電解質からなるバインダを含み、前記第1の材料中の第1の固体ポリマー電解質の量は、前記第1の材料中の他の材料の量よりも少量であり、前記第2の材料

10

【請求項 2】

前記アノードおよび前記カソードに隣接し、前記セパレータに対向する集電体をさらに含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記第2の材料が、ガラスまたはセラミック電解質または有機電解質のいずれかの1つを含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

前記第2の材料が、ガラスおよび/またはセラミック電解質を含み、前記電解質が、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス； $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ ガラス - セラミック； $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_4\text{S}$

20

$\text{Li}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 + \text{Li}_2\text{SiO}_4$ ; および  $\text{Li}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$  からなる群の 1 つを含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 5】

前記第 2 の材料がポリマーを含み、前記ポリマーが固体またはゲルポリマーのいずれか 1 つを含む、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

前記ポリマーがポリ(エチレンオキシド)を含む、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 7】

前記ポリマーが、ポリ(フッ化ビニリデン)、室温イオン性液体、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(アクリロニトリル)およびエチレングリコール系ポリマーからなる群の 1 つを含む、請求項 5 に記載の電池。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

従来のリチウムイオン(Liイオン)化学物質を超えるエネルギー密度を有する電池システムが強く所望されている。リチウム-硫黄電池は、それらの高い比容量、ならびに元素状硫黄の豊富な存在量および低コストのために好ましい選択肢である。典型的なLi-S電池セルは、負極としてのリチウム、正極としての硫黄-炭素複合体、および有機液体電解質からなる。通常は、Li-S電池は、1675 Ah/kg - 1までの比容量および200 Wh/L - 1までのエネルギー密度を提供する。比容量は、通常、特定の放電電流において電池が放電されるときに利用可能なキログラムあたりの総アンペア・時間(Ah)であり、エネルギー密度は、リットルあたりのワット・時間(Wh)である。これらの電池は、現在のところ、180 Wh/kgでの従来のLiイオン電池の密度を既に超え350 Wh/kgのエネルギー密度を送達する。しかしながら、これらの電池は、短いサイクル寿命、低充電効率、高い自己放電率、および安全性の懸念という問題がある。

20

【0002】

これらの問題の多くは、液体電解質中の、硫黄の還元中間体のファミリーであるリチウムポリスルフィド( $\text{PS}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_n$ )の溶解が原因である。溶解の問題にかかわらず、Li-S電池を適切に操作するためのプロセスが必要である。放電工程の間、リチウムイオンの輸送は、液体電解質を通してアノードからカソードまで行われ、約2.2~2.3ボルトでリチウムおよび硫黄の反応によって $\text{Li}_2\text{S}_8$ が生じる。一般に、元素状硫黄およびその還元生成物の両方は非伝導性であるので、伝導性の炭素表面が、硫黄およびリチウムポリスルフィドの還元のための堆積部位を提供しなければならない。理想的には、リチウムポリスルフィドの最終的な溶解により、伝導性の炭素表面が再び露呈する。

30

【0003】

しかしながら、カソード電極にて溶解されるリチウムポリスルフィド種はまた、電解質を通してリチウムアノードへ拡散し、不溶性のリチウムポリスルフィド種を形成することがある。「PS酸化還元シャトル」と呼ばれることもあるこの寄生反応は、活物質の損失、リチウムアノードの腐食、およびサイクル寿命の短縮を生じる。さらに、可燃性の有機液体電解質中の準安定なリチウム金属の存在、およびセパレータを浸透したリチウムから形成されたりチウムデンドライトのために、電池サイクリングの間に火災の危険性がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1】図1は、電池の先行技術の実施形態を示す。

【図2】図2は、ねじれた固体電解質を通る長いリチウム輸送経路の先行技術の実施形態を示す。

【図3】図3は、材料の櫛型縞を有するリチウム硫黄電池の実施形態を示す。

【図4】図4は、固体電解質によって埋められたチャンネルを通る短いリチウム輸送経路の実施形態を示す。

50

【図 5】図 5 は、リチウム硫黄電池を製造するためのプロセスの実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0005】

図 1 は、電池の先行技術の実施形態を示す。典型的には、電池は、セパレータ 14 によって分離されたカソード 18 およびアノード 20 を有する。不活性構成成分は、電解質、バインダおよび炭素からなってもよい。電池はまた、集電体 12 および集電体 16 を含んでいてもよい。現在の電気自動車 (EV) 用途に関して、大きな電池は、従来の薄い電極の多くの層をスタッキングすることによって製造される。これは、結果として多量の不活性構成成分をもたらし、コストおよび低い体積エネルギー密度に寄与する。図 2 は、電解質 24 の部分 20 を通ってどのように  $Li$  イオン輸送経路 22 が生じるかを示す。経路はねじまがり、電池の効率に影響を及ぼす。

10

【0006】

米国特許出願第 13,727,960 号に議論されるように、孔チャンネルを用いて迅速なリチウム輸送を可能にするミクロ構造を有するリチウム構造を形成できる。これは、安全性に配慮して、 $Li-S$  電池および固体電解質の高いエネルギー密度に適用できる。図 3 は、こうした電池 50 の実施形態を示す。

【0007】

電池 50 は、リチウムアノードであるアノード 60 に隣接する集電体 56 を有する。セパレータ 54 は、アノード 60 とカソード 58 との間に配置される。カソードは、櫛型縞または縞材料からなる。材料 70 の領域を見ると、第 1 の材料が第 2 の材料よりも厚い縞を有することがわかる。

20

【0008】

ここで第 1 の材料は、図 4 において硫黄、グラファイト、および固体電解質 62 を含有する。相対的に少量の固体電解質が第 1 の材料に添加され、バインダとして作用する。材料がリチウム孔チャンネルを形成するために、この材料は、リチウム硫黄、例えばリチウム硫黄またはリチウム超イオン性スルフィド ( $LiSS$ ) である可能性が高い。

【0009】

第 2 の材料は、図 4 の固体電解質 64 からなる。一部の実施形態において、電解質はポリマーであり、他の場合にはガラス、セラミック、またはガラス/セラミック混合物である。ポリマー電解質は、薄膜系デバイスおよび可撓性電池設計に好適であると同時に、無機セラミック電解質は硬質電池設計に好適である。固体電解質は、不燃性であるため安全であり、硫黄のリチウムアノードへの移動を低減することによって電池の寿命も改善する。これにより、不溶性ポリスルフィド種の形成を防止する。

30

【0010】

電解質は、いくつかの異なるタイプの材料からなってもよい。例えば、ガラス/セラミック材料は、 $Li_2S-P_2S_5$  ガラス;  $Li_2S-P_2S_5$  ガラス-セラミック;  $Li_2S-P_2S_5-Li_4SiO_4$ ;  $Li_2S-SiS_2+Li_2SiO_4$ ; および  $Li_2S-Ga_2S_5-GeS_2$  からなってもよい。ポリマー電解質は、固体またはゲル電解質のいずれかからなってもよい。固体ポリマー電解質の例はポリ(エチレンオキシド)である。ゲルポリマー電解質材料の例としては、ポリ(フッ化ビニリデン)、室温イオン性液体、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(アクリロニトリル)およびエチレングリコール系ポリマーが挙げられる。

40

【0011】

これらの材料は、硬質または薄膜のいずれかで、固体電池構造を形成するために使用される。図 5 は、 $Li-S$  電池を形成するためのプロセスの実施形態を示す。図 5 に示されるように、活物質、典型的には硫黄、炭素および固体電解質は、溶媒と共に混合され、80 にて押出可能なペーストまたは液体を形成する。相対的に少量の固体電解質が第 1 の材料に添加され、バインダとして作用する。同様に、固体電解質材料も、溶媒と共に混合されて、82 で押出可能となる。次いで 2 つの材料は、共押出ヘッドに供給され、84 にて材料の櫛型の交互縞に押出される。

50

## 【 0 0 1 2 】

次いで溶媒は、８６にて材料から除去される。次いで材料は、固体電池カソードを形成するために固化する。カソードが形成されたら、８８にてセパレータをカソードに隣接して配置する。次いでリチウムアノードは、９０にて電池を形成するためにアノードに隣接させて配置する。

## 【 0 0 1 3 】

得られた電池は、典型的なリチウムコバルトオキシド電池よりも良好なエネルギー密度を有し、液体電解質を用いる電池よりも安全である。固体電解質はまた、リチウムアノード電極への硫黄種の移動を低減する。イオン伝導度は、有機炭酸塩の液体電解質のイオン伝導度に匹敵する。

10

【 図 1 】

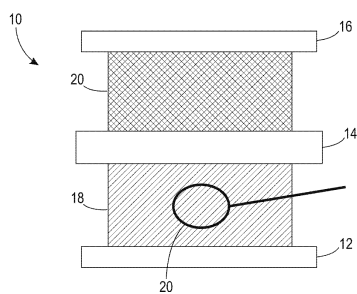


図 1

先行技術

【 図 3 】

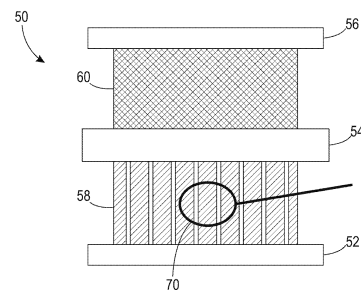


図 3

【 図 2 】

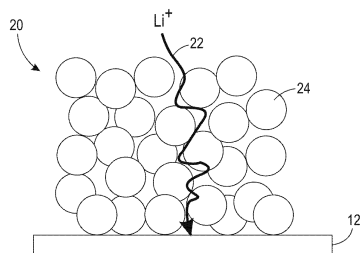


図 2

先行技術

【 図 4 】

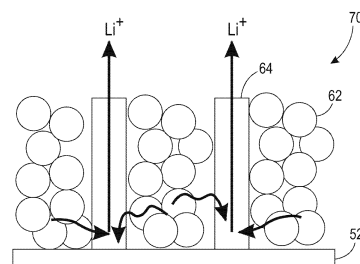


図 4

## 【図 5】

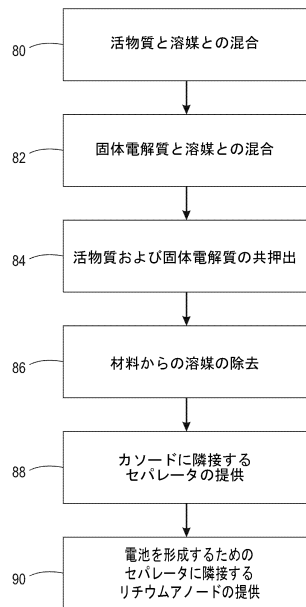


図 5

## フロントページの続き

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(74)代理人 100120525

弁理士 近藤 直樹

(72)発明者 チャン - ジュン・ベ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 4 3 マウンテン・ビュー エル・カミノ・リアル  
2 0 4 3 0 アpartment 1 1 6

(72)発明者 ランジート・ラオ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 4 1 レッドウッド・シティ ヴェラ・アベニュー  
7 2 8

(72)発明者 エリック・ジェイ・シュラダー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 0 2 ベルモント ヒルマン・アベニュー 1 9 3 4

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2009-181877(JP,A)

特開2014-120432(JP,A)

特開2013-254620(JP,A)

特開2012-234720(JP,A)

ZHAN LIN et . al. , LITHIUM SUPERIONIC SULFIDE CATHODE FOR ALL-SOLID LITHIUM-SULFUR BATT  
ERIES , ACSNANO , 米国 , 2 0 1 3 年 , VOL.7 NO.3 , p.2829-2833

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2