

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6648649号  
(P6648649)

(45) 発行日 令和2年2月14日 (2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月20日 (2020.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/1397 (2010.01)

H O 1 M 4/1397

H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/139

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-155366 (P2016-155366)

(22) 出願日 平成28年8月8日 (2016.8.8)

(65) 公開番号 特開2018-26199 (P2018-26199A)

(43) 公開日 平成30年2月15日 (2018.2.15)

審査請求日 平成30年9月26日 (2018.9.26)

(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 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 穂積 正人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 磯部 香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム硫黄電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S と、 $\text{Li}_2\text{S}$  と、導電助剤と、固体電解質とを混合して正極合剤を作製する、正極合剤作製工程と、

負極と、前記正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた固体電解質層と、を備える電池を作製する、電池作製工程と、

を有する、全固体リチウム硫黄電池の製造方法であって、

前記正極合剤作製工程において、S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  の混合比率が、S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  の合計質量に対する  $\text{Li}_2\text{S}$  の質量の割合 ( $\text{Li}_2\text{S} / (\text{S} + \text{Li}_2\text{S})$ ) を X とするとき、 $0.26 \leq X \leq 0.85$  を満たす、全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項2】

前記 X が  $0.48 \leq X \leq 0.68$  を満たす、請求項1に記載の全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項3】

S と、 $\text{Li}_2\text{S}$  と、導電助剤と、固体電解質とを備えた、全固体リチウム硫黄電池用正極合剤であって、

S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  の混合比率が、S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  の合計質量に対する  $\text{Li}_2\text{S}$  の質量の割合 ( $\text{Li}_2\text{S} / (\text{S} + \text{Li}_2\text{S})$ ) を X とするとき、 $0.26 \leq X \leq 0.85$  を満たす、全固体リチウム硫黄電池用正極合剤。

【請求項4】

10

20

前記  $X$  が  $0.48 < X < 0.68$  を満たす、請求項 3 に記載の全固体リチウム硫黄電池用正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体リチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の正極に硫黄を用いるリチウム硫黄電池は、活物質として用いる硫黄が高い理論電気化学容量を有するため、次世代型の蓄電池として注目を集めている。また、リチウム多硫化物が電解液に溶出することに伴う容量劣化を解決し得る形態として、電解液を固体電解質に置き換えた全固体リチウム硫黄電池が開発されてきている。

10

【0003】

このような全固体リチウム硫黄電池に関する技術として、例えば特許文献 1 には、硫黄と、 $100\text{ nm}$  以下の平均粒子径の炭素材料と、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{M}_x\text{S}_y$  ( $\text{M}$  は  $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$  から選択され、 $x$  及び  $y$  は、 $\text{M}$  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ことで複合体を得た後、この複合体を成形することで正極を得る、全固体リチウム二次電池用正極の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011-181260 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

活物質として硫黄 ( $\text{S}$ ) のみを用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池では、充電開始時に、正極活物質が硫黄 ( $\text{S}$ ) の状態で存在し、充電終了時には正極活物質が硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) の状態で存在するようになる。一方、正極活物質として硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) のみを有する全固体リチウム硫黄電池では、放電開始時に  $\text{Li}_2\text{S}$  の状態で存在していた正極活物質が、放電終了時には  $\text{S}$  の状態で存在するようになる。ここで、 $\text{S}$  が  $\text{Li}_2\text{S}$  になる際に活物質は膨張し、 $\text{Li}_2\text{S}$  が  $\text{S}$  になる際に活物質は収縮する。このようにして膨張収縮すると、活物質へのイオン伝導や電子伝導の経路が途切れやすい。特に、全固体電池の場合、電極は固体粒子が緻密に充填されているため、膨張収縮の影響が大きい。充放電時の膨張収縮により、活物質へのイオン伝導や電子伝導の経路が途切れる全固体リチウム硫黄電池は、放電容量が小さいため、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を開発することが求められていた。

30

【0006】

そこで本発明は、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、鋭意検討の結果、全固体リチウム硫黄電池の正極を作製する際に、活物質として  $\text{S}$  及び  $\text{Li}_2\text{S}$  を混合して用いることにより、最初の充放電時から活物質の膨張収縮による影響を緩和することができるので、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能になることを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、 $\text{S}$  と、 $\text{Li}_2\text{S}$  と、導電助剤と、固体電解質とを用いて正極合剤を作製する正極合剤作製工程と、負極と、正極合剤作製工程で作製した正極合剤を用いて作製した正

50

極と、これらに挟まれた固体電解質層と、を備える電池を作製する電池作製工程と、を有する、全固体リチウム硫黄電池の製造方法である。

【0009】

本発明において、正極合剤を作製する際に用いられる導電助剤は、活物質（ $S$ 及び $Li_2S$ ）及び固体電解質のみを用いて作製したものよりも電子伝導性を向上させた正極を作製する目的で使用される。導電助剤としては、炭素材料や金属材料を用いることができる。

【0010】

活物質である $S$ 及び $Li_2S$ を用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池は、最初の充放電時から、正極の膨張収縮を従来よりも緩和することができる。その結果、活物質として $S$ のみを用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池や、活物質として $Li_2S$ のみを用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池よりも、イオン伝導経路や電子伝導経路が途切れ難くなるので、放電容量を増加させることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明を説明するフロー図である。

【図2】本発明における正極作製工程を説明する図である。

【図3】実験結果を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0014】

図1は、本発明を説明するフロー図である。図1に示した全固体リチウム硫黄電池の製造方法S10は、正極合剤作製工程S11と、電池作製工程S12と、を有している。

【0015】

1. 正極合剤作製工程S11

S11は、 $S$ と、 $Li_2S$ と、導電助剤と、固体電解質とを用いて正極合剤を作製する工程である。S11は、充電開始時の正極活物質である硫黄（ $S$ ）と、放電開始時の正極活物質である硫化リチウム（ $Li_2S$ ）と、全固体リチウム硫黄電池で使用可能な導電助剤及び固体電解質とを用いて正極合剤を作製する工程であれば、その形態は特に限定されない。S11は、例えば、硫黄、硫化リチウム、導電助剤、及び、固体電解質をそれぞれ秤量し、これらをボールミルポットに入れ、さらにこのボールミルポットにボールを入れてからボールミル装置にセットし、所定の時間に亘ってボールミルすることにより、正極合剤を作製する工程、とすることができる。S11の形態例を、図2に簡略化して示す。

【0016】

本発明において、S11で用いる $S$ 及び $Li_2S$ の混合比率は、特に限定されない。ただし、放電容量を増加させやすい形態にする観点からは、S11で用いる $S$ 及び $Li_2S$ の合計質量に対する $Li_2S$ の質量の割合（ $Li_2S / (S + Li_2S)$ ）を $X$ とすると、小数第三位を四捨五入した値で、 $X$ は $0.48 \leq X \leq 0.68$ を満たすことが好ましい。

【0017】

2. 電池作製工程S12

S12は、負極と、S11で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた固体電解質層と、を備える電池を作製する工程である。S12は、負極と、S11で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた固体電解質層と、を備える

10

20

30

40

50

電池を作製する工程であれば、その形態は特に限定されない。S 1 2では、例えば、固体電解質粒子を所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層を作製する。その後、この固体電解質層の一方の面に、S 1 1で作製した正極合剤を配置し、次いで、所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層に接触した正極を作製する。さらに、正極が形成されている側とは反対側の固体電解質層の表面へ、I n箔を配置し、さらに固体電解質層とI n箔との間にL i箔を配置した後、所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層に接触した負極を作製することができる。S 1 2では、例えばこのようにして、負極と、S 1 1で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた固体電解質層と、を有する電極体を作製することができる。作製された電極体は、必要に応じて、外装体に収容する等の過程を経ることにより、電池（全固体リチウム硫黄電池）を作製することができる。

10

#### 【0018】

S 1 1及びS 1 2を経て製造された全固体リチウム硫黄電池は、活物質であるS及び $Li_2S$ を用いて作製した正極を有している。そのため、最初の充放電時から、正極の膨張収縮を従来よりも緩和することができる。その結果、活物質としてSのみを用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池や、活物質として $Li_2S$ のみを用いて作製した正極を有する全固体リチウム硫黄電池よりも、イオン伝導経路や電子伝導経路が途切れ難くなるので、放電容量を増加させることができる。

#### 【0019】

本発明において、正極合剤や電極体を作製する際に使用される固体電解質は、全固体リチウム硫黄電池で使用可能な固体電解質であれば特に限定されない。ただし、有機ポリマー電解質と比較してイオン伝導度が高い等の観点から、無機固体電解質が好ましい。好ましい固体電解質としては、 $Li_3PO_4$ 等の酸化物固体電解質や $Li_2S-P_2S_5$ 等の硫化物固体電解質のほか、 $LiBH_4$ 等の水素化物固体電解質を例示することができる。イオン伝導度が高い等の観点から、これらの中でも、特に、 $Li_2S-P_2S_5$ を含む硫化物固体電解質が好ましい。

20

#### 【0020】

また、正極合剤を作製する際に使用される導電助剤は、全固体リチウム硫黄電池の正極で使用可能な導電助剤であれば、特に限定されない。本発明で使用可能な導電助剤としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素材料や、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料等を例示することができる。

30

#### 【0021】

上記説明では、負極がL i箔及びI n箔である形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明で使用可能な負極としては、L i箔及びI n箔のほか、L i-I n合金、カーボン、S i、S n等を例示することができる。

#### 【0022】

上記説明では、正極集電体や負極集電体について特に言及していないが、本発明では、正極集電体及び負極集電体の有無、並びに、これらの集電体が備えられる場合におけるその具体的な形態は、特に限定されない。本発明における全固体リチウム硫黄電池は、正極集電体及び負極集電体を用いる形態であっても良く、正極集電体及び負極集電体の一方を用いない形態であっても良く、正極集電体及び負極集電体を両方とも用いない形態であっても良い。本発明で使用可能な正極集電体としては、S U S箔等を例示することができ、本発明で使用可能な負極集電体としては、C u箔のほか、S U S箔、A l箔等を例示することができる。

40

#### 【0023】

また、本発明において、固体電解質は、結晶であっても良く、非晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても良い。

#### 【実施例】

#### 【0024】

以下、実施例と比較例に基づいて本発明についてさらに説明する。

50

## 【 0 0 2 5 】

## &lt; 実施例 &gt;

## 1. 試料の作製

## 1. 1. 固体電解質の合成

$\text{Li}_2\text{S}$  (日本化学工業社製) 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  (アルドリッチ社製) を出発原料とした。それぞれを秤量し、メノウ乳鉢で混合した。その後、得られた混合物及びヘプタンを容器へ入れ、遊星型ボールミル装置で 40 時間に亘ってメカニカルミリングすることにより、固体電解質を得た。

## 【 0 0 2 6 】

## 1. 2. 正極合剤の作製

S、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、アセチレンブラック、及び、上述の方法で合成した固体電解質を、表 1 に示す通りに秤量し、これらを 45 mL のボールミルポット ( $\text{ZrO}_2$  製) に入れた。さらに、 $\text{ZrO}_2$  ボール (5 mm) 160 個を上記ボールミルポットに入れた。このボールミルポットをボールミル装置にセットし、毎分 370 回転で 5 時間に亘って混合した。ボールミルの終了後に、作製した正極合剤を回収した。表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 は、S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  を用いて正極合剤を作製し、S 及び  $\text{Li}_2\text{S}$  の混合比率を変えた。これに対し、比較例 1 は  $\text{Li}_2\text{S}$  を使用せずに正極合剤を作製し、比較例 2 は S を使用せずに正極合剤を作製した。実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 は、同モル (同じ重量) の S 元素を含有している。

## 【 0 0 2 7 】

## 【表 1】

	S (g)	$\text{Li}_2\text{S}$ (g)	導電助剤 (g)	固体電解質 (g)
比較例1	0.25	0	0.25	0.5
実施例1	0.2	0.07	0.25	0.5
実施例2	0.15	0.14	0.25	0.5
実施例3	0.1	0.21	0.25	0.5
実施例4	0.05	0.29	0.25	0.5
比較例2	0	0.36	0.25	0.5

## 【 0 0 2 8 】

## 1. 3. 電池の作製

上記「1. 1. 固体電解質の合成」の方法で合成した固体電解質 130 mg を秤量し、これを  $1\text{ cm}^2$  のセラミックス製の型に入れた後、 $4\text{ ton/cm}^2$  のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層を作製した。このようにして作製した固体電解質層の片側に、上記「1. 2. 正極合剤の作製」の方法で作製した正極合剤を、表 2 に示す重量だけ入れた後、 $3\text{ ton/cm}^2$  のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層の片側に正極を作製した。その後、正極を作製した側とは反対側の、固体電解質層の片側に、In 箔を入れ、さらに固体電解質層と In 箔との間に Li 箔を入れた後、 $1\text{ ton/cm}^2$  のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層の片側に負極を作製することにより、電極体を作製した。

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】

	正極重量 (mg)
比較例1	10.0
実施例1	10.2
実施例2	10.4
実施例3	10.6
実施例4	10.9
比較例2	11.1

10

## 【0030】

## 2. 試料の評価

得られた実施例1～4の全固体リチウム硫黄電池、及び、比較例1～2の全固体リチウム硫黄電池を、25℃の温度環境下で、一旦0.419mAで0.5Vまで放電した後、同じ電流値で0.5～2.5Vの範囲で3サイクルに亘って充放電した。続いて、2.10mAで0.5～2.5Vの範囲で100サイクルに亘って充放電した後、0.419mAで0.5～2.5Vの範囲で3サイクルに亘って充放電した。各全固体リチウム硫黄電池の、3サイクル目（100サイクルの充放電後に行った3サイクルに亘る充放電の、3サイクル目）の放電容量を、図3及び表3に示す。図3の縦軸は、比較例1の全固体リチウム硫黄電池における、硫黄（S）1g当たりの放電容量を100としたときの放電容量の相対値である。

20

## 【0031】

【表 3】

	放電容量 (相対値)
比較例 1	100
実施例 1	122
実施例 2	145
実施例 3	151
実施例 4	131
比較例 2	92

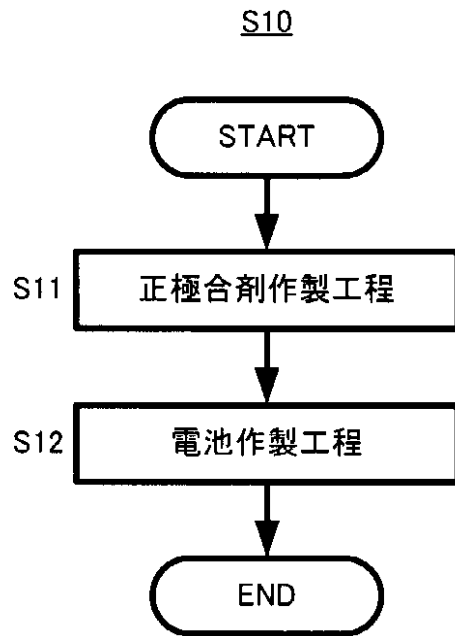
30

40

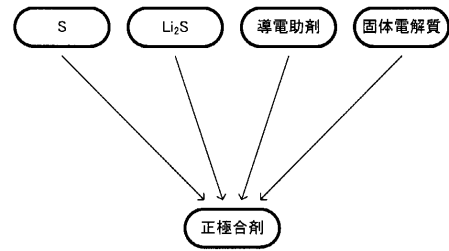
## 【0032】

図3及び表3に示したように、 $\text{Li}_2\text{S}$ を含まない正極を備えた比較例1、及び、Sを含まない正極を備えた比較例2は、何れも、硫黄（S）1g当たりの放電容量（mAh/g-S）の相対値が100以下であった。これに対し、正極にS及び $\text{Li}_2\text{S}$ が含まれている実施例1～4は、比較例1～2よりも放電容量が増加し、特に実施例2～3は、比較例1～2よりも放電容量が4割以上増加した。この結果から、本発明によれば、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池が得られることが確認された。

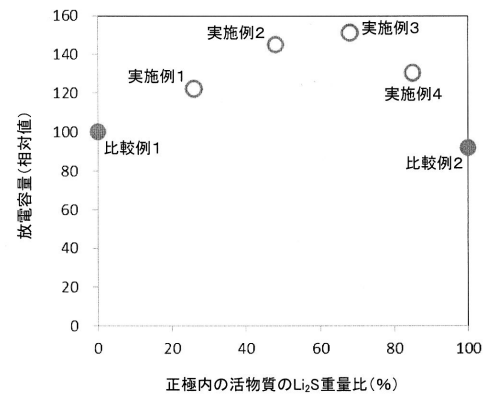
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/136	(2010.01)	H 0 1 M	4/136	
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M	4/36	E
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 0 5 4 5 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 5 - 0 7 9 6 2 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 5 - 1 4 6 2 8 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 2 1 3 0 0 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8  
 H 0 1 M 4 / 1 3  
 H 0 1 M 4 / 1 3 6  
 H 0 1 M 4 / 1 3 9  
 H 0 1 M 4 / 1 3 9 7  
 H 0 1 M 4 / 3 6  
 H 0 1 M 4 / 3 8  
 H 0 1 M 4 / 5 8  
 H 0 1 M 4 / 6 2  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 2  
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2  
 J S T P l u s ( J D r e a m I I I )  
 J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )  
 J S T C h i n a ( J D r e a m I I I )