

(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2022-156238
(P2022-156238A)

(43)公開日 令和4年10月14日(2022.10.14)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	5 H O 2 4
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	5 H O 2 9
H O 1 M	10/0562	(2010.01)	H O 1 M	10/0562	5 H O 5 0
H O 1 M	6/18	(2006.01)	H O 1 M	6/18	
H O 1 M	4/136	(2010.01)	H O 1 M	4/136	
審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2021-59827(P2021-59827)	(71)出願人	000003207
(22)出願日	令和3年3月31日(2021.3.31)		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	西村 英晃
			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
		最終頁に続く	

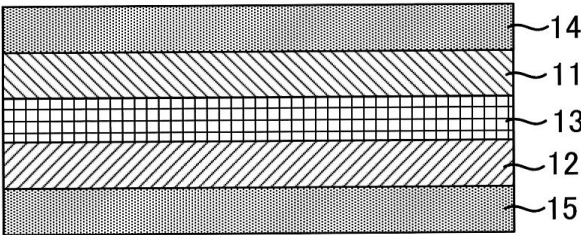
(54)【発明の名称】全固体電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】全固体電池の電気抵抗を低減する。

【解決手段】負極電解質層12、正極電解質層11、及び、負極電解質層と正極電解質層との間に配置される固体電解質層13を有し、正極電解質層には、S、Li₂S、P₂S₅、及び、単層カーボンナノチューブを含む。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極電解質層、正極電解質層、及び、前記負極電解質層と前記正極電解質層との間に配置される固体電解質層を有し、
前記正極電解質層には、 S 、 Li_2S 、 P_2S_5 、及び、単層カーボンナノチューブを含む、
全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本開示は全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体電池は、正極活物質層を含む正極、負極活物質層を含む負極、及び、これらの間に配置された固体電解質を含む固体電解質層を備えている。

例えば特許文献 1 には、全固体リチウム硫黄電池において、正極合材は、硫黄又はその放電生成物である Li_2S を含むこと、導電助剤としてカーボンナノチューブ (CNT) を含むことが例示されている。

特許文献 2 には、 S と、 Li_2S と、導電助剤と、固体電解質とを含む正極合剤を有する全固体リチウム硫黄電池が開示され、導電助剤として、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を用いることが開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014-160572 号公報

【特許文献 2】特開 2018-026199 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示は、従来技術に対して、電池の電気抵抗の低減を可能とする全固体電池を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は上記課題を解決するための一つの手段として、負極電解質層、正極電解質層、及び、負極電解質層と正極電解質層との間に配置される固体電解質層を有し、正極電解質層には、 S 、 Li_2S 、 P_2S_5 、及び、単層カーボンナノチューブを含む、全固体電池を開示する。

【発明の効果】

【0006】

本開示の全固体電池によれば、電池の電気抵抗を低減させることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】全固体電池 10 の層構成を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

1. 全固体電池

図 1 に本開示の 1 つの形態例にかかる全固体電池 10 の概略断面図を示した。本形態の全固体電池 10 は、正極活物質を含有する正極活物質層 11、負極活物質を含有する負極活物質層 12、正極活物質層 11 と負極活物質層 12 との間に形成された固体電解質層 13、正極活物質層 11 の集電を行う正極集電体層 14、及び、負極活物質層 12 の集電を行

50

う負極集電体層 15 を有する。なお、正極活物質層 11 と正極集電体層 14 とを併せて正極と称呼することがあり、負極活物質層 12 と負極集電体層 15 とを併せて負極と称呼することがある。

以下、全固体電池 10 の各構成について説明する。

【0009】

1. 1. 正極活物質層

正極活物質層 11 は、正極活物質、導電助剤、及び、固体電解質材を含有する層であり、必要に応じて、さらに結着材を含有していてもよい。

【0010】

本開示で、正極活物質は、S（硫黄）及び Li_2S を含む。

正極活物質層に対する正極活物質の含有量は、60質量%以上99質量%以下の範囲であることが好ましい。

また、正極活物質中における S と Li_2S との質量比である S 質量 / Li_2S 質量は 3.0 以下が好ましく、0.3 以上 1 以下がより好ましく、0.3 以上 0.5 以下であることがさらに好ましい。これらの比とすることで全固体電池の電気抵抗をより確実に低減させることができる。

正極活物質の粒径は特に限定されないが、例えば $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。ここで本明細書において「粒径」とは、レーザ回折・散乱法によって測定された体積基準の粒度分布において、積算値 50% での粒径 (D_{50}) を意味する。

【0011】

本開示で、正極活物質層には導電助剤として、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) が含まれている。

繊維状である SWCNT の長さは $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより電気抵抗をより確実に低減させることができる。

【0012】

本開示で、固体電解質は P_2S_5 を含む。より具体的な例としては例えば、 P_2S_5 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZmSn}$ （ただし、m、n は正の数。Z は、Ge、Zn、Ga のいずれか。）等を挙げることができる。

【0013】

結着材は、化学的、電氣的に安定なものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系結着材、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等のゴム系結着材、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) 等のオレフィン系結着材、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等のセルロース系結着材等を挙げることができる。

正極活物質層における結着材の含有量は特に限定されないが、例えば 0.1 重量%以上 10 重量%以下の範囲である。

【0014】

正極活物質層 11 の形状は従来と同様とすればよい。特に、全固体電池 10 を容易に構成できる観点から、シート状の正極活物質層 11 が好ましい。この場合、正極活物質層 11 の厚みは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0015】

1. 2. 負極活物質層

負極活物質層 12 は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質、導電助剤及び結着材の少なくとも一つを含有していてもよい。結着材については正極活物質層 11 と同様に考えることができる。

【0016】

負極活物質は特に限定されることはないが、リチウムイオン電池を構成する場合は、負極

10

20

30

40

50

活物質としてグラファイトやハードカーボン等の炭素材料や、チタン酸リチウム等の各種酸化物、SiやSi合金、或いは、金属リチウムやリチウム合金等を挙げることができる。

また、負極活物質の粒径は特に限定されることはないが、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0017】

固体電解質は無機固体電解質が好ましい。有機ポリマー電解質と比較してイオン伝導度が高く、耐熱性に優れるためである。無機固体電解質として例えば、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質等が挙げられる。

Liイオン伝導性を有する硫化物固体電解質材としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZmSn}$ （ただし、m、nは正の数。Zは、Ge、Zn、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、Inのいずれか。）等を挙げることができる。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材を意味し、他の記載についても同様である。

【0018】

一方、Liイオン伝導性を有する酸化物固体電解質材としては、例えば、NASICON型構造を有する化合物等を挙げることができる。NASICON型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0\leq x\leq 2$ ）で表される化合物（LAGP）、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ （ $0\leq x\leq 2$ ）で表される化合物（LATP）等を挙げることができる。また、酸化物固体電解質材の他の例としては、 LiLaTiO （例えば、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ ）、 LiPON （例えば、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ ）、 LiLaZrO （例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）等を挙げることができる。

負極活物質層12における固体電解質の含有量は特に限定されないが、例えば1重量%以上50重量%以下の範囲である。

【0019】

導電助剤は特に限定されることはないが、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を用いることができる。

【0020】

負極活物質層12の厚みは、全固体電池10を容易に構成できる観点から、シート状であることが好ましい。具体的には、負極活物質層12の厚みは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0021】

1. 3. 固体電解質層

固体電解質層13は、正極活物質層11と負極活物質層12の間に配置される固体電解質を含む層である。固体電解質層13は、少なくとも固体電解質を含有する。固体電解質としては、負極活物質層12で説明した固体電解質材と同様に考えることができる。

固体電解質層13における固体電解質の含有量は、例えば50重量%以上99重量%以下の範囲である。

【0022】

固体電解質層13は任意に結着材を備えていてもよい。結着材の種類は、正極活物質層11に用いられる結着材と同様の種類のものを用いることができる。固体電解質層における結着材の含有量は特に限定されないが、例えば0.1重量%以上10重量%以下の範囲である。

【0023】

1. 4. 集電体層

集電体は、正極活物質層11の集電を行う正極集電体層14、及び負極活物質層12の集電を行う負極集電体層15である。正極集電体層14を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体層15を構成する材料としては、例えばステンレス鋼、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。

正極集電体層14、負極集電体層15の厚みは特に限定されず、所望の電池性能に応じて適宜設定すればよい。例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下の範囲である。

【0024】

1. 5. 電池ケース

全固体電池は不図示の電池ケースを備えてもよい。電池ケースは各部材を収納するケースであり、例えばステンレス製の電池ケース等を挙げることができる。

【0025】

2. 全固体電池の製造方法

全固体電池の製造方法は特に限定されることはなく公知の方法によればよいが、以下に一例を説明する。

【0026】

[正極構造体の作製]

正極活物質層を構成する材料を混錬し、スラリー状の正極組成物（正極合材）を得る。その後、正極集電体層となる材料の表面に、作製したスラリー状の正極組成物を塗工し、加熱乾燥させる過程を経て正極活物質層となる層を形成し、加圧して、正極集電体層となる層及び正極活物質層となる層を有する正極構造体を得る。

【0027】

[負極構造体の作製]

負極活物質層を構成する材料を混錬し、スラリー状の負極組成物を得る。その後、負極集電体層となる材料の表面に、作製したスラリー状の負極組成物を塗工し、加熱乾燥させる過程を経て負極活物質層となる層を形成し、加圧して、負極集電体層となる層及び負極活物質層となる層を有する負極構造体を得る。

なお、負極活物質が金属リチウムやリチウム合金等の場合には、リチウム金属箔を用い、これに負極集電体層となる層を積層して構成することができる。

【0028】

[固体電解質層構造体の作製]

固体電解質層を構成する材料を混錬し、スラリー状の固体電解質層組成物を得る。その後、箔の表面に、作製したスラリー状の固体電解質層組成物を塗工し、加熱乾燥させる過程を経て固体電解質層となる層を形成し、箔及び固体電解質層となる層を有する固体電解質層構造体を得る。

【0029】

[各構造体の組み合わせ]

固体電解質層構造体の固体電解質層となる層と、正極構造体の正極活物質層となる層とを重ね、固体電解質層構造体の箔を取り去ることにより、固体電解質となる層が正極構造体に転写される。

さらに転写された固体電解質となる層に、負極構造体の負極活物質層となる層を積層することで全固体電池を得る。

【0030】

3. 効果等

本開示の全固体電池によれば、正極活物質層に Li_2S 、 S 、 P_2O_5 、及び、単層カーボンナノチューブを含むことで、電池の電気抵抗を低減することができる。これは、導電助剤の単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が電子伝導パスをとりやすくするとともに、 Li_2S は充放電時に膨張しないために正極電解質層内の内部応力を低減する。これ

10

20

30

40

50

により、電子伝導パスを保持することができ、電気抵抗を低減することを可能とすると考えられる。

【0031】

4. 実施例

4. 1. 各例にかかる全固体電池の作製

〔実施例1〕

<正極合材の作製>

S（単体硫黄）、 Li_2S 、 P_2S_5 、及び、SWCNT（OCSiAl社製TUBALL）を、Sが0.64g、 Li_2S が0.64g、 P_2S_5 が0.46g、SWCNTが0.3gとなるように秤量し、原料混合物を遊星ボールミルの容器（45cc、 ZrO_2 製）に投入した。さらに容器に ZrO_2 ボール（ $\phi=4\text{mm}$ 、80g）を入れ、容器を完全に密封した。なお、遊星ボールミルの容器及び ZrO_2 ボールとして、60℃で終夜乾燥したものを使用した。

10

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、メカニカルミリング（台盤回転数400rpm）を1時間、15分の停止、逆回転でメカニカルミリング（台盤回転数400rpm）を1時間、及び、15分の停止を1サイクルとし、このサイクルを繰り返し、合計で6時間のメカニカルミリングを行ない、正極合材（正極活物質層となる組成物）を得た。

【0032】

<全固体電池の作製>

20

1cm^2 のセラミックス製の型に、固体電解質である P_2S_5 （粒子径（ D_{50} ）=2.0 μm ）を100mg添加し、1t/cm²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、得られた正極合材を7.8mg添加し、6t/cm²でプレスし、固体電解質層に積層された正極活物質層を得た。

また、固体電解質層の他方の面に、負極活物質層となるリチウム金属箔を配置し、1t/cm²でプレスして発電要素を得た。得られた発電要素を拘束圧2N・mで拘束し、全固体電池とした。

【0033】

〔実施例2、実施例3、比較例1〕

実施例1と同じ材料で投入量を表1に示したように変更した。他は実施例1と同様にして全固体電池を得た。

30

【0034】

〔比較例2〕

実施例1の導電助剤であるSWCNTを、気相法炭素繊維（VGCF-H（VGCFは登録商標）、昭和電工社製）に変更し、表1に示した量で投入して正極合材を準備した。他は実施例1と同様にして全固体電池を得た。

【0035】

表1には、S、 Li_2S 、 P_2S_5 の量、導電助剤の種類及び量、並びに、S/ Li_2S で表す比率を示した。

【0036】

40

【表 1】

(表 1)

	S 量 (g)	Li ₂ S 量 (g)	S/Li ₂ S (-)	P ₂ S ₅ 量 (g)	導電助剤	
					種類	量 (g)
比較例 1	1. 24	0	-	0. 46	SWCNT	0. 3
比較例 2	0. 64	0. 64	1	0. 46	VGCF-H	0. 3
実施例 1	0. 64	0. 64	1	0. 46	SWCNT	0. 3
実施例 2	0. 31	0. 93	0. 3	0. 46	SWCNT	0. 3
実施例 3	0. 93	0. 31	3	0. 46	SWCNT	0. 3

10

【0037】

4. 2. 電池の評価

[抵抗について]

実施例 1～3 および比較例 1、2 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、中電流充放電装置（東洋システム社製）を用いて、0. 46 mA で CC 充放電により行った。

20

具体的には 3 サイクル放電後のインピーダンス装置（ソーラトロン社製）にて電圧振り幅 10 mV、0. 1 Hz～1000 kHz の周波数範囲の応答を測定し 0. 1 Hz までの Z' 成分の大きさを抵抗値として評価した。

比較例 1 で得られた抵抗値を 100 とした場合に実施例 1～実施例 3、及びおよび比較例 2 で得られた抵抗値の大きさを比率で表した。結果を「抵抗比」として表 2 に示す。

【0038】

[容量について]

実施例 1、実施例 2、及び、比較例 1 について、正極活物質層の理論容量に対して実際にどの程度の容量が実現しているかについて確認した。

30

具体的には、正極活物質層の理論容量を下記式（1）で求め、一方で、各例の全固体電池に対して上記抵抗値の評価と同様の条件で 7 サイクル放電後の放電容量（試験容量）を取得し、式（2）により理論容量に対する試験容量の割合を算出した。結果を「容量比」として表 2 に示す。

【0039】

式（1）

$$\text{理論容量 (mAh/g)} = \{ \text{S の理論容量} \times \text{S の質量} / (\text{S の質量} + \text{Li}_2\text{S の質量}) + \text{Li}_2\text{S の理論容量} \times \text{Li}_2\text{S の質量} / (\text{S の質量} + \text{Li}_2\text{S の質量}) \} \times \{ (\text{S の質量} + \text{Li}_2\text{S の質量}) / (\text{S の質量} + \text{Li}_2\text{S の質量} + \text{P}_2\text{S}_5 \text{ の質量} + \text{導電助剤の質量}) \}$$

40

【0040】

式（2）

$$\text{容量比 (\%)} = \{ \text{試験容量} / \text{理論容量} \} \times 100 \%$$

【0041】

4. 3. 結果

【0042】

50

【表 2】

(表 2)

	抵抗比	容量比 (%)
比較例 1	100	62.8
比較例 2	93.0	—
実施例 1	37.0	72.8
実施例 2	41.1	72.9
実施例 3	84.1	—

10

【0043】

表 2 からわかるように、実施例 1～実施例 3 では比較例 1、比較例 2 に対して抵抗比を大きく低減できた。そのなかでも、 S/Li_2S が 1 以下である実施例 1、実施例 2 では特に抵抗比の低減が顕著である。

20

容量比についても実施例 1、実施例 2 は比較例 1 に対して高いことがわかる。

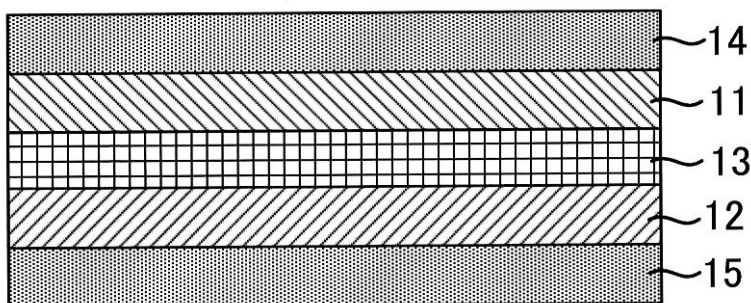
【符号の説明】

【0044】

- 10 全固体電池
- 11 正極活物質層
- 12 負極活物質層
- 13 固体電解質層
- 14 正極集電体層
- 15 負極集電体層

30

【図 1】

10

40

50

 フロントページの続き

(51) Int. Cl.				F I	テーマコード(参考)		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006. 01)</i>		H 0 1 M	4/38	Z	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2010. 01)</i>		H 0 1 M	4/58		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>(2006. 01)</i>		H 0 1 M	4/36	E	

(72)発明者 吉田 淳
 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

(72)発明者 大瀧 光俊
 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

(72)発明者 若杉 悟志
 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

(72)発明者 川島 奨平
 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

(72)発明者 由淵 想
 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) 5H024 AA07 AA12 CC04 EE03 EE07 FF23
 5H029 AJ06 AK05 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM12 BJ04 DJ08
 DJ09 DJ12 DJ16 EJ04 EJ07 HJ02
 5H050 AA12 BA15 CB03 CB07 CB08 CB11 CB12 DA02 DA10 DA13
 EA08 EA15 FA12 FA17 HA02