

(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2019-212600

(P2019-212600A)

(43) 公開日 令和1年12月12日 (2019. 12. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 10/0562 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/0562	5 H O 2 9
<b>HO 1 M 4/38 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/38	Z 5 H O 5 0
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/62	Z
<b>HO 1 M 10/052 (2010.01)</b>	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2019-70253 (P2019-70253)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成31年4月1日 (2019. 4. 1)		トヨタ自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-106342 (P2018-106342)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(32) 優先日	平成30年6月1日 (2018. 6. 1)	(74) 代理人	100101203
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(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
		Fターム (参考)	5H029 AJ06 AK05 AL12 AL13 AM12
			DJ09 EJ07 HJ02
			5H050 AA12 BA16 BA17 CA11 CB12
			DA02 DA13 EA15 HA02

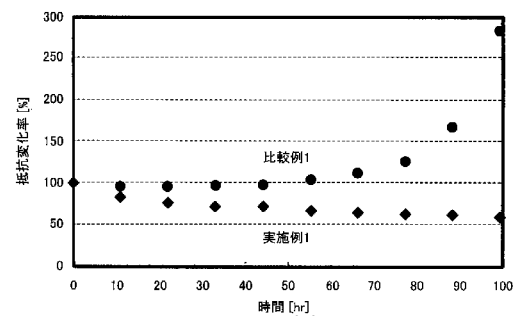
(54) 【発明の名称】 全固体電池

## (57) 【要約】

【課題】本開示は、放電中の抵抗増加を抑制した全固体電池を提供することを主目的とする。

【解決手段】本開示においては、正極層と、固体電解質層と、負極層とをこの順に有し、上記正極層が、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである）およびS元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有し、Li元素を実質的に含有せず、上記固体電解質層が、ガーネット型酸化物固体電解質または - アルミナを含有する、全固体電池を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極層と、固体電解質層と、負極層とをこの順に有し、

前記正極層が、S 元素を有する正極活物質と、M 元素（M は、P、Ge、Sn、Si、B または Al である）および S 元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有し、Li 元素を実質的に含有せず、

前記固体電解質層が、ガーネット型酸化物固体電解質または - アルミナを含有する、全固体電池。

## 【請求項 2】

前記 Li 元素の割合が、0 mol % 以上、20 mol % 以下である、請求項 1 に記載の全固体電池。

10

## 【請求項 3】

前記 M 元素が、P 元素である、請求項 1 または請求項 2 に記載の全固体電池。

## 【請求項 4】

前記ガーネット型酸化物固体電解質が、一般式  $(Li_{x-3y-z}, E_y, H_z) LMO$  で表される組成を有し、上記一般式において、E は、Al、Ga、Fe および Si の少なくとも 1 種であり、H は水素元素であり、L は、アルカリ土類金属およびランタノイド元素の少なくとも 1 種であり、M は、酸素と 6 配位をとることが可能な遷移元素、および、周期律表第 12 族～第 15 族に属する典型元素の少なくとも 1 種であり、O は酸素元素であり、x、y、z は、 $3 < x - 3y - z < 7$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$  を満たし、x、y、z は、それぞれ、2.5、3.5、1.5、2.5、および 1.1、1.3 を満たす、請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、全固体電池に関する。

## 【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。

30

## 【0003】

硫黄を正極活物質として用いた硫黄電池の開発が進められている。硫黄は、理論容量が  $1675 \text{ mAh/g}$  と非常に高いといった特徴を有する。非特許文献 1 には、硫黄 (S)、 $P_2S_5$  およびケッチェンブラックの混合物にメカニカルミリングを行い、正極合材を作製することが開示されている。また、非特許文献 1 には、固体電解質層に  $Li_3PS_4$  ガラスを用いることが開示されている。

## 【0004】

また、特許文献 1 には、硫黄および導電材を含有する正極と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する固体電解質層とを有し、固体電解質層が酸化物系固体電解質を含有する全固体リチウム硫黄電池が開示されている。また、特許文献 2 には、硫黄、導電材、バインダーおよびイオン液体もしくは溶媒和イオン液体を含有するリチウム硫黄固体電池用正極材が開示されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2017 - 168434 号公報

【特許文献 2】特開 2017 - 168435 号公報

【非特許文献】

50

## 【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】N. Tanibata et al., "A novel discharge-charge mechanism of a S-P2S5 composite electrode without electrolytes in all-solid-state Li/S batteries", J. Mater. Chem. A, 2017 5 11224-11228

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

電池の高性能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、放電中の抵抗増加を抑制した全固体電池を提供することを主目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本開示においては、正極層と、固体電解質層と、負極層とをこの順に有し、上記正極層が、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである）およびS元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有し、Li元素を実質的に含有せず、上記固体電解質層が、ガーネット型酸化物固体電解質または $\gamma$ -アルミナを含有する、全固体電池を提供する。

## 【 0 0 0 9 】

本開示によれば、特定の正極層と、特定の固体電解質層とを組み合わせることにより、放電中の抵抗増加を抑制した全固体電池とすることができる。

## 【 0 0 1 0 】

上記開示においては、上記Li元素の割合が、0mol%以上、20mol%以下であってもよい。

## 【 0 0 1 1 】

上記開示においては、上記M元素が、P元素であってもよい。

## 【 0 0 1 2 】

上記開示においては、上記ガーネット型酸化物固体電解質が、一般式 $(Li_{x-3y-z}, E_y, H_z)LMO$ で表される組成を有し、上記一般式において、Eは、Al、Ga、FeおよびSiの少なくとも1種であり、Hは水素元素であり、Lは、アルカリ土類金属およびランタノイド元素の少なくとも1種であり、Mは、酸素と6配位をとることが可能な遷移元素、および、周期律表第12族～第15族に属する典型元素の少なくとも1種であり、Oは酸素元素であり、x、y、zは、 $3 \leq x-3y-z \leq 7$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 5$ を満たし、x、y、zは、それぞれ、2、5、3、5、1、5、2、5、および1、1、1、3を満たしてもよい。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 3 】

本開示における全固体電池は、放電中の抵抗増加を抑制できるという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 4 】

【図 1】本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本開示における正極合材の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図 3】実施例 1 における原料（ $P_2S_5$  および S）および実施例 1 で得られた正極合材に対する XRD 測定の結果である。

【図 4】実施例 1 および比較例 1 で得られた全固体電池に対する抵抗測定の結果である。

【図 5】参考例 1～3 で得られた正極合材に対する XRD 測定の結果である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 5 】

以下、本開示における全固体電池について、詳細に説明する。

## 【 0 0 1 6 】

図 1 は、本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。図 1 に示される全固体電池 10 は、正極層 1 と、固体電解質層 2 と、負極層 3 とをこの順に有する。さらに

10

20

30

40

50

、全固体電池 10 は、正極層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極層 3 の集電を行う負極集電体 5 とを有する。正極層 1 は、S 元素を有する正極活物質と、M 元素（M は、P、Ge、Sn、Si、B または Al である）および S 元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有し、Li 元素を実質的に含有しない。さらに、固体電解質層 2 は、固体電解質として、ガーネット型酸化物固体電解質または - アルミナを含有する。

【0017】

本開示によれば、特定の正極層と、特定の固体電解質層とを組み合わせることにより、放電中の抵抗増加を抑制した全固体電池とすることができる。

【0018】

上述したように、非特許文献 1 には、硫黄（S）、 $P_2S_5$  およびケッチェンブラックの混合物を原料として用いた正極合材が開示されている。さらに、非特許文献 1 には、固体電解質層に  $Li_3PS_4$  ガラスを用いることが開示されている。正極層に上記正極合材を用い、固体電解質層に  $Li_3PS_4$  ガラス等の柔らかい材料を用いた場合、後述する比較例 1 に記載するように、放電中に電池の抵抗増加が生じるという新たな課題が生じた。このような課題に対して、発明者が鋭意研究を重ねたところ、固体電解質層に硬い材料を用いることで、放電中の抵抗増加を抑制できることが確認された。

10

【0019】

ここで、放電中に電池の抵抗増加が生じる理由は、以下のように推測される。例えば、硫黄（S）、 $P_2S_5$  および導電助剤の混合物を原料として用いた正極合材は、S 元素を含むため、柔らかい材料である。一方、 $Li_3PS_4$  ガラス等の硫化物固体電解質も、S 元素を含むため、同様に柔らかい材料である。柔らかい正極層と、柔らかい固体電解質層との間には、均一な界面が形成されると推測される。

20

【0020】

その結果、放電時に、Li が界面において均一に正極活物質と反応し、Li の濃化が幅方向（厚さ方向に直交する方向）に生じると推測される。正極層には、 $P_2S_5$  に由来する含硫化合物（例えば  $PS_4$  構造体）が存在するが、Li の濃化が幅方向に生じることで、界面において幅方向に均一にイオン伝導体（Li を含有するイオン伝導体）が存在する状態が形成され、それが抵抗成分となり、放電中に電池の抵抗増加が生じると推測される。

【0021】

これに対して、本開示における全固体電池は、硫化物固体電解質を用いた柔らかい固体電解質層ではなく、特定の酸化物を用いた硬い固体電解質層を有する。そのため、柔らかい正極層と、硬い固体電解質層との間には、不均一な界面が形成されると推測される。

30

【0022】

その結果、放電時に、Li が界面において不均一に正極活物質と反応し、Li の濃化が厚さ方向に生じると推測される。Li の濃化が厚さ方向に生じることで、界面において幅方向に均一にイオン伝導体（Li を含有するイオン伝導体）が存在する状態が形成されにくくなり、放電中の抵抗増加が抑制されると推測される。なお、厚さ方向に移動した Li（例えば、正極層の正極集電体近傍の領域まで移動した Li）は、放電の進行に伴い、幅方向にも移動し、正極層全体で電池反応が生じると推測される。

40

【0023】

また、上述したように、特許文献 1 には、硫黄および導電材を含有する正極と、リチウム金属を含有する負極と、正極と負極の間に介在する固体電解質層とを有し、固体電解質層が酸化物系固体電解質を含有する全固体リチウム硫黄電池が開示されている。しかしながら、特許文献 1 における正極層はイオン伝導体を有しないため、正極層におけるイオン伝導パスが不足し、正極活物質の利用率が低くなる。これに対して、本開示においては、正極層が含硫化合物を有するため、正極層におけるイオン伝導パスを確保でき、正極活物質の利用率を向上させることができる。

【0024】

また、本開示における正極層は、Li 元素を実質的に含有しないことから、容量の低下

50

を抑制できる。ここで、Li元素を有するイオン伝導体（固体電解質）を含有する正極合材が知られている。例えば、原料として $\text{Li}_2\text{S}$ を用いたイオン伝導体を用いた場合、 $\text{Li}_2\text{S}$ は耐水性が低いため、このような正極合材を正極層に用いた電池は、容量が低くなる傾向がある。これに対して、本開示における正極層は、Li元素（すなわち、 $\text{Li}_2\text{S}$ ）を実質的に含有しないため、容量の低下を抑制できる。

#### 【0025】

「Li元素を実質的に含有しない」とは、正極合材に含まれる全ての元素に対するLi元素の割合が、20mol%以下であることをいう。Li元素の割合は、16mol%以下であってもよく、8mol%以下であってもよく、4mol%以下であってもよく、0mol%であってもよい。また、本開示における正極合材は、Na元素を実質的に含有しなくてもよい。「Na元素を実質的に含有しない」とは、正極合材に含まれる全ての元素に対するNa元素の割合が、20mol%以下であることをいう。Na元素の割合は、16mol%以下であってもよく、8mol%以下であってもよく、4mol%以下であってもよく、0mol%であってもよい。

10

#### 【0026】

##### 1. 正極層

正極層は、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである）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。一方、正極層は、Li元素を実質的に含有しない。

20

#### 【0027】

##### (1) 正極活物質

正極活物質は、S元素を有する。中でも、正極活物質は、単体硫黄であることが好ましい。単体硫黄としては、例えば $\text{S}_8$ 硫黄が挙げられる。 $\text{S}_8$ 硫黄は、硫黄（斜方硫黄）、硫黄（単斜硫黄）、硫黄（単斜硫黄）という3つの結晶形を有し、いずれの結晶形であってもよい。

#### 【0028】

正極層が正極活物質として単体硫黄を含有する場合、正極活物質は、XRD測定において、単体硫黄のピークを有していてもよく、有していなくてもよい。単体硫黄の典型的なピークは、CuK $\alpha$ 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 23.05^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $25.84^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $27.70^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。これらのピーク位置は、それぞれ、 $\pm 0.30^\circ$ であってもよく、 $\pm 0.10^\circ$ であってもよい。

30

#### 【0029】

単体硫黄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、正極活物質は、単体硫黄と含硫化合物との固溶体を含有していてもよい。また、単体硫黄における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。なお、正極層における正極活物質の含有量については、後述する原料混合物における正極活物質の含有量と同様であるので、ここでの記載は省略する。

#### 【0030】

##### (2) 含硫化合物

本開示における含硫化合物は、M元素（Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである）およびS元素を有する。また、正極合材は、含硫化合物を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。

40

#### 【0031】

一方、本開示における含硫化合物は、Li元素を実質的に含有しない。また、含硫化合物は、充放電時にイオン伝導パスとなることが好ましい。ここで、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、正極活物質と反応する。正極層に含硫化合物が存在しない場合、放電生成物（例えば $\text{Li}_2\text{S}$ ）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、放電反応が進行しにくい。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（例えば $\text{Li}_2\text{S}$ ）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

50

されるため、放電反応が進行しやすい。

#### 【0032】

含硫化合物は、M元素のオルト構造体を含有することが好ましい。オルト構造体としては、例えば、 $PS_4$  構造体、 $GeS_4$  構造体、 $SnS_4$  構造体、 $SiS_4$  構造体、 $BS_3$  構造体、 $AlS_3$  構造体が挙げられる。含硫化合物は、オルト構造体を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。一方、含硫化合物は、M元素の硫化物( $M_xS_y$ )を含有していてもよい。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。また、硫化物( $M_xS_y$ )は、例えば、出発原料の残留物である。硫化物( $M_xS_y$ )としては、例えば、 $P_2S_5$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$ 、 $SiS_2$ 、 $B_2S_3$ 、 $Al_2S_3$  が挙げられる。含硫化合物は、硫化物( $M_xS_y$ )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。

10

#### 【0033】

含硫化合物は、オルト構造体を少なくとも有することが好ましく、オルト構造体のみを有していてもよい。オルト構造体の存在は、例えば、ラマン分光測定で確認することができる。一方、含硫化合物は、硫化物( $M_xS_y$ )を含有していてもよく、含有していなくてもよい。例えば、単体硫黄(正極活物質)および硫化物( $M_xS_y$ )を含有する原料混合物をメカニカルミリングし、正極合材を作製する場合、単体硫黄の割合が十分に多い場合には、オルト構造体が形成されやすくなり、硫化物( $M_xS_y$ )を含有しない正極合材が得られやすい。一方、単体硫黄の割合が比較的少ない場合には、硫化物( $M_xS_y$ )の一部が残留しやすくなり、硫化物( $M_xS_y$ )を含有する正極合材が得られやすい。

20

#### 【0034】

正極層は、XRD測定において、硫化物( $M_xS_y$ )のピークを有していてもよく、有していなくてもよい。 $P_2S_5$ の典型的なピークは、CuK 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 25.84^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $30.35^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $31.32^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。 $GeS_2$ の典型的なピークは、CuK 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 15.43^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.50^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $28.60^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。また、 $SnS_2$ の典型的なピークは、CuK 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 15.02^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $32.11^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $46.14^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。また、 $SiS_2$ の典型的なピークは、CuK 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 18.36^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $29.36^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $47.31^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。これらのピーク位置は、それぞれ、 $\pm 0.30^\circ$ であってもよく、 $\pm 0.10^\circ$ であってもよい。

30

#### 【0035】

また、上述したように、含硫化合物におけるS元素と、単体硫黄(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、単体硫黄(正極活物質)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。なお、正極層における含硫化合物の含有量については、後述する原料混合物における硫化物の含有量と同様であるので、ここでの記載は省略する。

#### 【0036】

#### (3) 導電助剤

導電助剤は、正極層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、正極層において分散して存在することが好ましい。

40

#### 【0037】

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、ファーンズブラック、カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック、グラフェンが挙げられる。なお、正極層における導電助剤の含有量については、後述する原料混合物における導電助剤の含有量と同様であるので、ここでの記載は省略する。

#### 【0038】

50

#### (4) 正極層

本開示における正極層は、S元素を有する正極活物質と、M元素(Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである)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。正極層は、正極活物質、含硫化合物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。

##### 【0039】

正極合材において、S元素に対するM元素のモル比(M/S)は、特に限定されないが、例えば、0.03以上であり、0.06以上であってもよく、0.09以上であってもよい。一方、モル比(M/S)は、例えば、0.5以下であり、0.3以下であってもよく、0.25以下であってもよく、0.23以下であってもよい。なお、モル比(M/S)の分母は、正極合材に含まれる全てのS元素の量を意味する。本開示における正極活物質および含硫化合物は、ともにS元素を含有するため、両者のS元素の量を合計する。

10

##### 【0040】

正極層の厚さは、例えば、0.1 μm以上、1000 μm以下である。また、正極層は、例えば、後述する正極合材をプレスすることにより、得ることができる。

##### 【0041】

#### (5) 正極合材の製造方法

図2は、本開示における正極合材の製造方法の一例を示すフローチャートである。図2においては、まず、正極合材の原料混合物として、単体硫黄(S)、硫化物(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)および導電助剤(VGCF)を含有する混合物を準備する(準備工程)。次に、原料混合物にメカニカルミリングを行う(メカニカルミリング工程)。これにより、正極合材が得られる。メカニカルミリングを行うことにより、正極活物質と、イオン伝導パスとなる含硫化合物と、電子伝導パスとなる導電助剤が共存している良好な三相界面が形成される。これにより、充放電容量を向上させることができる。

20

##### 【0042】

#### (i) 準備工程

準備工程は、S元素を有する正極活物質と、M元素(Mは、P、Ge、Sn、Si、BまたはAlである)およびS元素を有する硫化物と、導電助剤とを含有し、Li元素を実質的に含有しない原料混合物を準備する工程である。原料混合物は、自ら作製してもよく、他者から購入してもよい。

30

##### 【0043】

原料混合物は、正極活物質、硫化物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。また、原料混合物は、Li元素を実質的に含有しないことが好ましい。同様に、原料混合物は、Na元素を実質的に含有しないことが好ましい。

##### 【0044】

正極活物質は、単体硫黄であることが好ましい。単体硫黄は、純度が高いことが好ましい。一方、硫化物(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)としては、例えば、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、GeS<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>、SiS<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>が挙げられる。原料混合物は、硫化物(M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)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。導電助剤については、上記「A. 正極合材」に記載した内容と同様である。

40

##### 【0045】

原料混合物における正極活物質の含有量は、例えば、10重量%以上であってもよく、20重量%以上であってもよく、25重量%以上であってもよい。正極活物質の含有量が少なすぎると、十分な容量を有する正極合材が得られない場合がある。一方、原料混合物における正極活物質の含有量は、例えば、80重量%以下であってもよく、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。正極活物質の含有量が多すぎると、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。

##### 【0046】

原料混合物における硫化物の含有量は、例えば、10重量%以上であってもよく、20重量%以上であってもよい。硫化物の含有量が少なすぎると、正極層におけるイオン伝導

50

性が不足する場合がある。一方、原料混合物における硫化物の含有量は、例えば、80重量%以下であってもよく、70重量%以下であってもよい。硫化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。

#### 【0047】

原料混合物における導電助剤の含有量は、例えば、5重量%以上であってもよく、10重量%以上であってもよい。導電助剤の含有量が少なすぎると、正極層における電子伝導性が不足する場合がある。一方、原料混合物における導電助剤の含有量は、例えば、50重量%以下であってもよく、40重量%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。

10

#### 【0048】

原料混合物において、正極活物質に対する硫化物の重量比は、例えば、0.4以上であり、0.5以上であってもよく、0.6以上であってもよい。一方、上記重量比は、例えば、4以下であり、3以下であってもよく、2以下であってもよく、1.2以下であってもよい。

#### 【0049】

##### (ii) メカニカルミリング工程

メカニカルミリング工程は、上記原料混合物に、メカニカルミリングを行う工程である。メカニカルミリングで原料混合物を非晶質化することにより、正極合材が得られる。

20

#### 【0050】

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、特に遊星型ボールミルが好ましい。

#### 【0051】

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、硫化水素が発生しない程度に非プロトン性を有していることが好ましく、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。

30

#### 【0052】

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、510rpm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。

40

#### 【0053】

##### 2. 負極層

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元素を有することが好ましい。このような負極活物質としては、リチウム単体、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。負極活物質は、Na元素を有することが好ましい。このような負極活物質としては、ナトリウム単体、ナトリウム合金が挙げられる。

#### 【0054】

負極層は、必要に応じて、固体電解質、導電助剤およびバインダーの少なくとも一つを

50



含有していてもよい。導電助剤については、上述した正極層に記載した内容と同様である。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等のフッ素系バインダーが挙げられる。また、負極層の厚さは、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0055】

### 3. 固体電解質層

固体電解質層は、正極層および負極層の間に形成される層である。また、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。また、固体電解質層は、固体電解質として、ガーネット型酸化物固体電解質または $\alpha$ -アルミナを含有する。ガーネット型酸化物固体電解質は、 $\text{Li}$ イオン伝導性を有することが好ましい。 $\alpha$ -アルミナは、 $\text{Na}$ イオン伝導性を有することが好ましい。

10

【0056】

ガーネット型酸化物固体電解質としては、例えば、一般式 $(\text{Li}_{x-3y-z}\text{E}_y\text{H}_z)\text{LM}_2\text{O}_{10}$ で表される組成を有する固体電解質が挙げられる。上記一般式において、 $\text{E}$ は、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Fe}$ および $\text{Si}$ の少なくとも1種であり、 $\text{H}$ は水素元素であり、 $\text{L}$ は、アルカリ土類金属およびランタノイド元素の少なくとも1種であり、 $\text{M}$ は、酸素と6配位をとることが可能な遷移元素、および、周期律表第12族～第15族に属する典型元素の少なくとも1種であり、 $\text{O}$ は酸素元素である。

【0057】

上記一般式において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、 $3 \leq x-3y-z \leq 7$ を満たすことが好ましい。 $x-3y-z$ が大きすぎると、ガーネット型酸化物固体電解質の結晶構造が立方晶から正方晶に変化しやすい。その結果、結晶の対称性が損なわれ、リチウムイオン伝導性が低下する場合がある。 $x-3y-z$ が小さすぎると、 $\text{Li}$ の特有のサイトである96hサイトのポテンシャルが高くなりやすい。その結果、結晶中に $\text{Li}$ が位置しにくくなることで、 $\text{Li}$ 占有率が低下し、リチウムイオン伝導性が低下する場合がある。

20

【0058】

上記一般式において、 $y$ は、 $y=0$ を満たしてもよく、 $0 < y$ を満たしてもよい。一方、 $y$ は、 $y \leq 0.25$ を満たしてもよく、 $y \leq 0.12$ を満たしてもよい。また、 $z$ は、 $z=0$ を満たしてもよく、 $0 < z$ を満たしてもよい。一方、 $z$ は、 $z \leq 3.5$ を満たしてもよく、 $z \leq 2.7$ を満たしてもよく、 $z \leq 2.3$ を満たしてもよい。

30

【0059】

上記一般式において、 $\text{L}$ は、アルカリ土類金属およびランタノイド元素の少なくとも1種であることが好ましい。アルカリ土類金属としては、例えば、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ra}$ が挙げられる。ランタノイド元素は、特に限定されないが、 $\text{La}$ であることが好ましい。リチウムイオン伝導性を高くすることができるからである。また、上記一般式において、 $x$ は、 $2.5 \leq x-3y-z \leq 7$ を満たしてもよく、 $2.7 \leq x-3y-z \leq 7$ を満たしてもよい。一方、 $x$ は、 $3 \leq x-3y-z \leq 7$ を満たしてもよく、 $3 \leq x-3y-z \leq 7$ を満たしてもよい。特に、 $x-3y-z=3$ を満たすことが好ましい。

【0060】

上記一般式において、 $\text{M}$ は、酸素と6配位をとることが可能な遷移元素、および、周期律表第12族～第15族に属する典型元素の少なくとも1種であることが好ましい。 $\text{M}$ としては、例えば、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ が挙げられる。 $\text{M}$ は、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ および $\text{Ta}$ の少なくとも1種であることが好ましい。また、 $\text{M}$ は、少なくとも $\text{Zr}$ を有することが好ましく、 $\text{Zr}$ のみを有していてもよく、他の元素を有していてもよい。後者の場合、他の元素が、 $\text{Nb}$ および $\text{Ta}$ の少なくとも1種であることが好ましい。また、上記一般式において、 $y$ は、 $0.5 \leq y \leq 0.7$ を満たしてもよく、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ を満たしてもよい。一方、 $y$ は、 $0.5 \leq y \leq 0.7$ を満たしてもよく、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ を満たしてもよい。特に、 $y=0.5$ を満たすことが好ましい。

40

【0061】

50

上記一般式において、 $x$ は、 $1 \leq x \leq 1.5$ を満たしてもよく、 $1 \leq x \leq 1.5$ を満たしてもよい。一方、 $y$ は、 $1 \leq y \leq 1.3$ を満たしてもよく、 $1 \leq y \leq 1.5$ を満たしてもよい。特に、 $x = y = 1.2$ を満たすことが好ましい。

#### 【0062】

また、ガーネット型酸化物固体電解質は、Li元素と、La元素と、Zr元素およびTa元素の少なくとも一方と、O元素とを有することが好ましい。

#### 【0063】

固体電解質層に含まれる固体電解質の割合は、例えば50体積%以上であり、70体積%以上であってもよく、90体積%以上であってもよい。なお、固体電解質層に用いられるバインダーについては、上述した負極層に記載した内容と同様である。また、固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1000 \mu\text{m}$ 以下である。

10

#### 【0064】

#### 4. 全固体電池

本開示における全固体電池は、上述した正極層、負極層および固体電解質層を有する。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および負極層の集電を行う負極集電体を有する。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が挙げられる。

#### 【0065】

本開示における全固体電池は、硫黄電池であることが好ましい。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いう。本開示における全固体電池は、リチウム硫黄電池(LiS電池)であってもよく、ナトリウム硫黄電池(NaS電池)であってもよい。また、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。

20

#### 【0066】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

30

#### 【実施例】

#### 【0067】

以下に実施例を示して本開示をさらに具体的に説明する。なお、特段の断りがない限り、秤量、合成、乾燥等の各操作は、Ar雰囲気下で行った。

#### 【0068】

#### [実施例1]

#### (正極合材の作製)

単体硫黄(正極活物質、高純度化学製)、 $\text{P}_2\text{S}_5$ (硫化物)およびVGCf(導電助剤)を準備した。単体硫黄が $1.050 \text{ g}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ が $0.852 \text{ g}$ 、VGCfが $0.570 \text{ g}$ 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、原料混合物を得た。得られた原料混合物を遊星ボールミルの容器( $45 \text{ cc}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 製)に投入し、さらに $\text{ZrO}_2$ ボール( $\phi = 4 \text{ mm}$ 、 $96 \text{ g}$ )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(フリッチュ製P7)に取り付け、1時間メカニカルミリング(台盤回転数 $510 \text{ rpm}$ )、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 $510 \text{ rpm}$ )、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。

40

#### 【0069】

#### (全固体電池の作製)

$1 \text{ cm}^2$ のセラミックス製の型に、正極合材を $31.3 \text{ mg}$ 入れ、 $1 \text{ ton/cm}^2$ でプレスし、正極層を得た。正極層の上に厚さ $1.5 \text{ mm}$ のガーネット型酸化物固体電解質

50

( $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ ) のペレットを入れ、固体電解質層を得た。固体電解質層の上に、負極層であるリチウム金属箔を配置して発電要素を得た。正極層側に Al 箔（正極集電体）、負極層側に Cu 箔（負極集電体）を配置した。これにより、全固体電池を得た。

【0070】

[ 比較例 1 ]

1 cm<sup>2</sup> のセラミックス製の型に、実施例 1 で作製した正極合材を 31.3 mg 入れ、1 ton/cm<sup>2</sup> でプレスして正極層を得た。正極層の上に LiI - LiBr - Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 系ガラスセラミックスを 100 mg 入れ、1 ton/cm<sup>2</sup> でプレスし、固体電解質層を得た。固体電解質層の上に、負極層であるリチウム金属箔を配置して発電要素を得た。正極層側に Al 箔（正極集電体）、負極層側に Cu 箔（負極集電体）を配置した。これにより、全固体電池を得た。

10

【0071】

[ 評価 ]

( X 線回折測定 )

実施例 1 における原料（硫化物および単体硫黄）、および、実施例 1 で得られた正極合材に対して、CuK 線を用いた X 線回折（XRD）測定を行った。その結果を図 3 に示す。図 3（a）および図 3（b）に示すように、原料である硫化物（P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>）および単体硫黄（S）は、所定に位置にピークを有し、結晶性が高いことが確認された。これに対して、図 3（c）に示すように、メカニカルミリング後の正極合材は、十分に非晶質化していることが確認された。

20

【0072】

( 抵抗測定 )

実施例 1 および比較例 1 で得られた全固体電池に対して抵抗測定を行い、放電中の抵抗変化率を評価した。放電は、電流密度 10 μA/cm<sup>2</sup> で、1.5 V（vs Li/Li<sup>+</sup>）まで行い、1 時間毎に、交流インピーダンス測定（±10 mV、1 MHz ~ 10 MHz）を行った。高周波数（96716.3 Hz）の抵抗推移を図 4 に示す。なお、図 4 に示す抵抗変化率は、測定開始時の抵抗を基準（100%）とした。

【0073】

図 4 に示すように、比較例 1 では、放電中に直流抵抗が徐々に増加した。これに対して、実施例 1 では、放電中に直流抵抗は増加せず、逆に低下するという顕著な効果が得られた。その理由は、S 元素を含有する柔らかい正極層と、酸化物を含有する硬い固体電解質層との間に、不均一な界面が形成され、放電時に、Li が厚さ方向に濃化し、界面において幅方向に均一に抵抗成分が生じることを抑制できたためであると推測される。

30

【0074】

[ 参考例 1 ~ 3 ]

硫化物として、それぞれ GeS<sub>2</sub>、SnS<sub>2</sub>、SiS<sub>2</sub> を用い、各原料を表 1 記載の重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。

【0075】

40

【表 1】

	S [g]	MxSy [g]		C [g]
参考例1	1.050	GeS <sub>2</sub>	0.852	0.570
参考例2	0.867	SnS <sub>2</sub>	1.035	0.570
参考例3	1.188	SiS <sub>2</sub>	0.714	0.570

【0076】

参考例 1 ~ 3 で得られた正極合材に対して、XRD 測定を行った。その結果を図 5 に示

50

す。図 5 に示すように、参考例 1 ～ 3 で得られた正極合材は、十分に非晶質化していることが確認された。また、参考例 1 ～ 3 で得られた全固体電池は、電池として機能することが確認された。

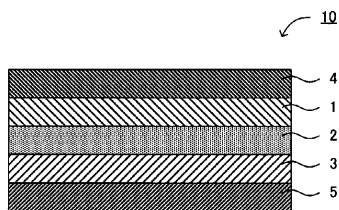
【符号の説明】

【 0 0 7 7 】

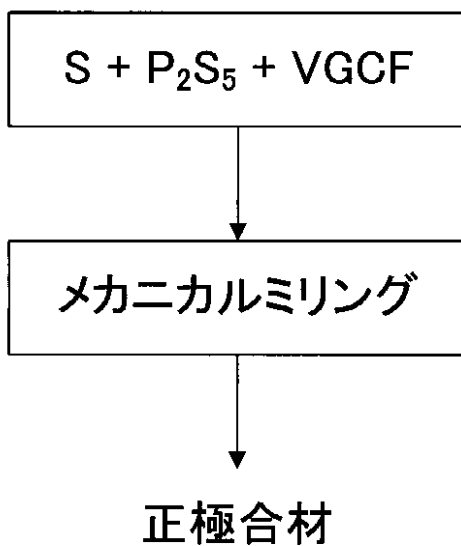
- 1 ... 正極層
- 2 ... 固体電解質層
- 3 ... 負極層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 1 0 ... 全固体電池

10

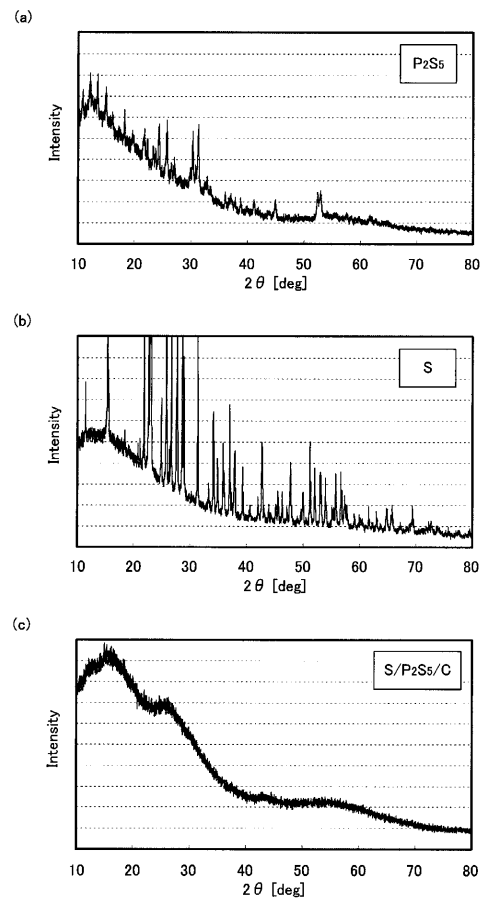
【 図 1 】



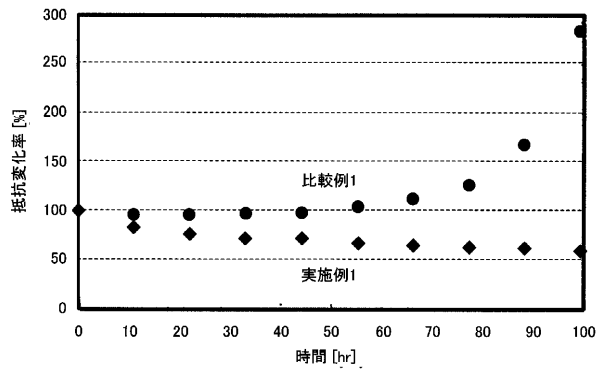
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

