

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6589802号  
(P6589802)

(45) 発行日 令和1年10月16日 (2019. 10. 16)

(24) 登録日 令和1年9月27日 (2019. 9. 27)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/136 (2010. 01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06 A
CO 1 B 25/30 (2006. 01)	CO 1 B 25/30 Z
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-197481 (P2016-197481)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成28年10月5日 (2016. 10. 5)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2018-60680 (P2018-60680A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成30年4月12日 (2018. 4. 12)	(74) 代理人	100129838
審査請求日	平成30年10月15日 (2018. 10. 15)		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	式部 玲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム硫黄電池用正極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄と、導電材料と、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ とを含む正極合材を備え、

前記正極合材における $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、全固体リチウム硫黄電池用正極を開示するものである。

10

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、正極活物質として硫黄と、導電材料として炭素材料と、電解質として $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質とを含む正極合材を備える全固体リチウム硫黄電池用正極が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2011-181260号公報

【発明の概要】

20

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

特許文献1に開示された正極によれば、電池の放電容量をある程度増加させることができるものの、十分な放電容量とはいえず改善の余地がある。そこで、本願は、従来よりも放電容量を増加させることが可能な全固体リチウム硫黄電池用正極を開示する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者の知見では、正極活物質として硫黄を含む電池においては、硫黄の放電反応に酸素が寄与する。特許文献1に開示された正極を備える電池の放電容量が小さいのは、電池の放電時に、正極内に十分な量の酸素が存在していないことが一因であると考えられる。本発明者はこの考えに基づき鋭意研究を進めたところ、正極合材中に特定の酸化物を特定の量だけ含ませることで、リチウムイオン伝導性を過度に低下させることなく、電池の放電時に酸化物から硫黄へと酸素を供給することができ、結果として電池の放電容量を増加させ得ることを見出した。

## 【0006】

本願は、上記課題を解決するための手段の一つとして、

硫黄と、導電材料と、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ とを含む正極合材を備え、前記正極合材における $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 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する。

## 【0007】

「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。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本開示の正極においては、正極合材中に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が所定の量だけ含まれており、リチウムイオン伝導性を過度に低下させることなく、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に由来する酸素を放電反応に寄与させることができる。これにより、電池の放電容量が増加する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】全固体リチウム硫黄電池の放電容量を比較した結果を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

## 1. 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、導電材料と、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ とを含む正極合材を備えている。また、正極合材における $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の含有量は1質量%以上15質量%以下である。

## 【0011】

## 1.1. 硫黄

本開示の正極において、硫黄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、下限が好ましくは20質量%以上であり、上限が好ましくは75質量%以下である。

## 【0012】

## 1.2. 導電材料

本開示の正極において、導電材料により正極合材の導電性が向上する。導電材料としてはアセチレンブラック等の炭素材料やニッケル、アルミニウム等の金属材料が挙げられる。特に炭素材料が好ましい。導電材料の形状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、粒子状の導電材料や繊維状の導電材料を採用可能である。

正極合材における導電材料の含有量は特に限定されるものではないが、下限が好ましくは5質量%以上であり、上限が好ましくは30質量%以下である。

#### 【0013】

##### 1.3. $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質

本開示の正極において、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 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。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を含む固体電解質をいう。ただし、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ に加えて、後述する $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を除く、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 $\text{LiI}$ 等のハロゲン化リチウムや $\text{LiBH}_4$ 等のリチウム水素化物等が挙げられる。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質において、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ は好ましくは90質量%以上、より好ましくは99質量%以上含まれており、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ のみからなる固体電解質であってもよい。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 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。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質において、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 50 : 50 \sim 90 : 10$ 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、下限が好ましくは10質量%以上であり、上限が好ましくは60質量%以下である。

#### 【0014】

##### 1.4. $\text{Li}_3\text{PO}_4$

本開示の正極において、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ は電池反応時に硫黄への酸素供給源として機能する。また、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ は酸化物固体電解質としても機能し得る。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の形状や大きさは特に限定されるものではない。例えば、粒子状の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を採用可能である。正極合材における $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の含有量は1質量%以上15質量%以下であることが重要である。下限が好ましくは2質量%以上であり、上限が好ましくは10質量%以下である。また、正極合材において、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ は、硫黄100質量部に対して、4質量部以上60質量部以下含まれることが好ましい。正極内に十分な量の酸素を供給する観点からは、正極合材中の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の割合が高いほうが良いといえるが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ は $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と比較してリチウムイオン伝導性が低いことから、正極合材中の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の割合が高くなりすぎると、電池の放電容量が逆に低下してしまう。

#### 【0015】

##### 1.5. その他の構成

本開示の正極は、正極合材中に、上記した効果を損なわない範囲で、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、正極合材中に、上記した効果を損なわない範囲で、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に加えてこれら以外の固体電解質が含まれていてもよい。また、正極合材中に、上記した効果を損なわない範囲で、バインダー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。

#### 【0016】

##### 2. 正極の製造方法

本開示の正極は、上記した硫黄、導電材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 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容易に製造可能である。

#### 【0017】

##### 3. 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。

#### 【0018】

##### 3.1. 固体電解質層

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。

【0019】

### 3. 2. 負極

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。

【0020】

### 4. 電池の製造方法

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。

【0021】

### 5. 本開示の正極による効果及び推定メカニズム

以上の通り、本開示の全固体リチウム硫黄電池用正極においては、正極合材中に硫黄、導電材料及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質とともに、所定量の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が含まれている。このような正極を用いて全固体リチウム硫黄電池を構成した場合、電池の放電時、正極合材中の硫黄が $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に由来する酸素と反応し、中間体として硫黄酸化物が生成するものと考えられる。硫黄酸化物を経由する電池反応は活性化エネルギーが低いものと考えられ、従来のような酸素を含まない系での電池反応と比較して、放電反応が容易に進むものと考えられる。すなわち、従来系では電池反応に寄与することができなかった硫黄まで、放電反応に寄与することができ、電池の放電容量が増加するものと考えられる。

【実施例】

【0022】

### 1. 固体電解質の合成

$\text{Li}_2\text{S}$ （日本化学工業社製）と $\text{P}_2\text{S}_5$ （アルドリッチ社製）とを出発原料とし、モル比で $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=3:1$ となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合した。その後、混合物とヘプタンとを容器に入れ、遊星型ボールミルを用いて40時間メカニカルミリングを行うことで $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質（ $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ）を得た。

【0023】

### 2. 正極合材の作製

硫黄（S）、アセチレンブラック（AB）、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ をそれぞれ秤量し、45mLのジルコニア製のボールミルポットに入れた。さらに、ジルコニアボール（5mm）を160個入れた。ポットをボールミルに設置し、370rpmで5時間、混合した。ボールミル終了後、正極合材として回収した。正極合材における各成分の配合比を下記表1に示す。

【0024】

10

20

30

40

【表 1】

	S (g)	AB (g)	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (g)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g)
比較例 1	0.25	0.25	0.50	0.00
実施例 1			0.49	0.01
実施例 2			0.48	0.02
実施例 3			0.45	0.05
実施例 4			0.40	0.10
実施例 5			0.35	0.15
比較例 2			0.25	0.25

10

## 【0025】

## 3. 全固体リチウム硫黄電池の作製

開口面積  $1\text{ cm}^2$  の型に  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  を  $130\text{ mg}$  秤量し、 $4\text{ ton/cm}^2$  でプレスし、固体電解質層を作製した。固体電解質層の一方側の面に正極合材を  $10\text{ mg}$  載せ、 $3\text{ ton/cm}^2$  でプレスして正極を作製した。固体電解質層の他方側の面にリチウム箔とインジウム泊とを重ね、 $1\text{ ton/cm}^2$  でプレスすることで負極を作製した。作製した正極、固体電解質層及び負極の積層体を大気暴露しないように、アルゴン雰囲気ガラス容器に封入して評価用の全固体リチウム硫黄電池とした。

20

## 【0026】

## 4. 電池の評価

全固体リチウム硫黄電池を  $25^\circ\text{C}$  で、 $0.0836\text{ mA}$  で  $0.5\text{ V}$  まで放電したときの各電池の相対放電容量を図 1 に示す。相対放電容量は、比較例 1 に係る電池の放電容量を  $100$  として規格化した。

## 【0027】

図 1 に示す結果から明らかなように、全固体リチウム硫黄電池は、正極合材に含まれる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の割合を  $2\text{ 質量}\%$  まで増加させると、放電容量も顕著に増加する。一方で、正極合材に含まれる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の割合が  $2\text{ 質量}\%$  を超えると、放電容量が徐々に低下する。これは、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  に比べて  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のリチウムイオン伝導性が低く、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の増加に伴って、正極合材全体としてのリチウムイオン伝導性が低下したためと考えられる。本実施例から、全固体リチウム硫黄電池においては、正極合材に含まれる  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  の含有量が  $1\text{ 質量}\%$  以上  $15\text{ 質量}\%$  以下である場合において、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を含まない場合よりも電池の放電容量を増加させ得ることが分かる。

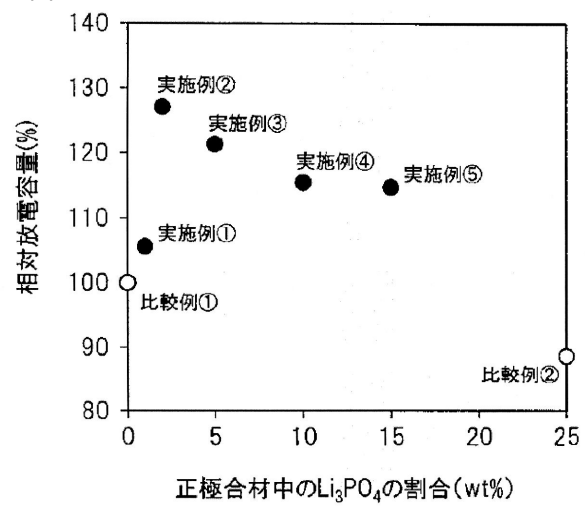
30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0028】

本開示の正極を用いた全固体リチウム硫黄電池は、例えば、車載用の大型電源として利用可能である。

【図 1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7  
H 0 1 B 1 / 0 6  
C 0 1 B 2 5 / 3 0