

(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2018-190658

(P2018-190658A)

(43) 公開日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5G301
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5H029
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	5H050
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2017-94161 (P2017-94161)  
 (22) 出願日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(出願人による申告) 平成24年度国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発特別重点技術領域「次世代蓄電池」委託研究産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 505127721  
 公立大学法人大阪府立大学  
 大阪府堺市中央区学園町1番1号  
 (74) 代理人 100065248  
 弁理士 野河 信太郎  
 (74) 代理人 100159385  
 弁理士 甲斐 伸二  
 (74) 代理人 100163407  
 弁理士 金子 裕輔  
 (74) 代理人 100166936  
 弁理士 稲本 潔  
 (72) 発明者 林 晃敏  
 大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学  
 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

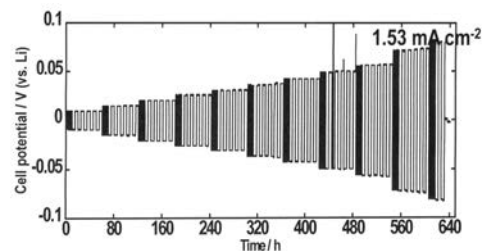
(54) 【発明の名称】 全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層及び全固体アルカリ金属二次電池

(57) 【要約】

【課題】 金属リチウムそのものを負極として使用しつつ、デンドライトの発生を抑制した全固体リチウム二次電池を作製可能な固体電解質層を提供することを課題とする。

【解決手段】 金属負極、固体電解質層及び正極とから構成される全固体二次電池用の固体電解質層であって、前記金属負極が、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極であり、前記固体電解質層が、(i)  $A_2S - M_xS_y$  (AはLi及びNaから選択され、MはP、Si、Ge、B、Al、Sn、Sb及びGaから選択され、xとyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である) で表される固体電解質及び、(ii) 前記アルカリ金属の無機化合物を含み、前記アルカリ金属の無機化合物が、前記アルカリ金属の電位を0Vとすると、0Vと、前記固体電解質の電位窓の下限との間の範囲に含まれ又は、前記範囲と重複する電位窓を有することを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層により上記課題を解決する。

【選択図】 図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属負極、固体電解質層及び正極とから構成される全固体二次電池用の固体電解質層であって、

前記金属負極が、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極であり、

前記固体電解質層が、

(i)  $A_2S - M_xS_y$  (AはLi及びNaから選択され、MはP、Si、Ge、B、Al、Sn、Sb及びGaから選択され、xとyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である)で表される固体電解質及び、

(ii) 前記アルカリ金属の無機化合物

を含み、

前記アルカリ金属の無機化合物が、前記アルカリ金属の電位を0Vとすると、0Vと、前記固体電解質の電位窓の下限との間の範囲に含まれ又は、前記範囲と重複する電位窓を有することを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層。

## 【請求項 2】

前記アルカリ金属の無機化合物が、前記アルカリ金属がLiの場合、 $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$ 及び $LiX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択され、前記アルカリ金属がNaの場合、 $Na_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3N$ 及び $NaX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択される請求項1に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層。

## 【請求項 3】

前記アルカリ金属の無機化合物が、100において、前記固体電解質のみ層の安定作動可能電流密度を1とすると、前記固体電解質層の安定作動可能電流密度を1より大きくし得る量で前記固体電解質層に含まれる請求項1又は2に記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層。

## 【請求項 4】

前記 $A_2S - M_xS_y$ が $Li_2S - P_2S_5$ であり、前記アルカリ金属の無機化合物が $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$ 及び $LiX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択され、前記 $A_2S - M_xS_y$ とアルカリ金属の無機化合物が1:99~99:1(モル比)の割合で含まれる請求項1~3のいずれか1つに記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層。

## 【請求項 5】

前記 $A_2S - M_xS_y$ が、 $A_2S$ と $M_xS_y$ とを50:50~90:10(モル比)の割合で含む請求項1~4のいずれか1つに記載の全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層。

## 【請求項 6】

正極及び金属負極と、正極と金属負極間に位置する固体電解質層とを備え、

前記金属負極が、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極であり、

前記固体電解質層が、請求項1~5のいずれか1つに記載の固体電解質層であることを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層及び全固体アルカリ金属二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、Li及びNaから選択されるアルカリ金属から構成される金属負極を備えた全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層及び全固体アルカリ金属二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、高電圧、高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ

10

20

30

40

50

、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウムイオン二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

安全性を確保するために、非水系溶媒を使用せずに、電解質を固体材料から形成する、いわゆる固体電解質層を使用した全固体リチウム二次電池が提案されている。この全固体リチウム二次電池は、正極及び負極と、正極と負極間に位置する固体電解質層とを備えた構成を有している。固体電解質層を構成する材料としては、硫化物系のリチウム含有固体電解質が知られている。

#### 【0003】

全固体リチウム二次電池の負極に使用する材料として、種々の材料が提案されている。まず、考えられるのは金属リチウムそのものを負極として使用することである。金属リチウムからなる負極は、最も高い理論容量を全固体リチウム二次電池に付与できる。

しかし、金属リチウムからなる負極は、充放電を繰り返すことで、不均一な溶解析出により、デンドライトが発生し、このデンドライトが全固体リチウム二次電池を短絡させることが知られている。そのため、金属リチウムの不均一な溶解析出を抑制するために、インジウム(In)のような他の金属とリチウムとの合金を負極として使用することが、全固体リチウム二次電池の技術分野では通常行われている(K. Takada et al., Solid State Ionics, 86-88(1996), 877-882: 非特許文献1)。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0004】

【非特許文献1】K. Takada et al., Solid State Ionics, 86-88(1996), 877-882

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

他の金属とリチウムとの合金を負極として使用すると、デンドライトの発生はある程度抑制できる。しかし、他の金属を含むことで、負極の容量が低下してしまう。そのため、金属リチウムそのものを負極として使用しつつ、デンドライトの発生を抑制した全固体リチウム二次電池の提供が望まれていた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明の発明者等は、金属リチウムの溶解析出を均一にすることでデンドライトの発生を抑制するという理論の下で検討した結果、硫化物系のリチウム含有固体電解質と特定のリチウムの無機化合物とを含む固体電解質層を使用すれば、デンドライトの発生が抑制された全固体リチウム二次電池を提供できることを見だし本発明に到った。なお、デンドライトの発生の抑制は、金属リチウムだけの課題ではなく、金属ナトリウムでの課題でもあると発明者等は考えている。

#### 【0007】

かくして本発明によれば、金属負極、固体電解質層及び正極とから構成される全固体二次電池用の固体電解質層であって、

前記金属負極が、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極であり、

前記固体電解質層が、

(i)  $A_2S - M_xS_y$  (AはLi及びNaから選択され、MはP、Si、Ge、B、Al、Sn、Sb及びGaから選択され、xとyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である)で表される固体電解質及び、

(ii) 前記アルカリ金属の無機化合物

を含み、

前記アルカリ金属の無機化合物が、前記アルカリ金属の電位を0Vとすると、0Vと、前記固体電解質の電位窓の下限との間の範囲に含まれ又は、前記範囲と重複する電位窓を

10

20

30

40

50

有することを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層が提供される。

また、本発明によれば、正極及び金属負極と、正極と金属負極間に位置する固体電解質層とを備え、

前記金属負極が、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極であり、

前記固体電解質層が、上記固体電解質層であることを特徴とする全固体アルカリ金属二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、アルカリ金属を金属負極として使用しても dendrite の発生が抑制され、かつ高容量の全固体アルカリ金属二次電池及び、その電池に使用される固体電解質層を提供できる。

10

また、以下の構成のいずれかを有する場合、dendrite の発生がより抑制され、かつより高容量の全固体アルカリ金属二次電池を提供できる。

(1) アルカリ金属の無機化合物が、アルカリ金属がLiの場合、 $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$ 及び $LiX$ (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択され、アルカリ金属がNaの場合、 $Na_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3N$ 及び $NaX$ (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択される。

(2) アルカリ金属の無機化合物が、100において、固体電解質のみ層の安定作動可能電流密度を1とすると、固体電解質層の安定作動可能電流密度を1より大きくし得る量で固体電解質層に含まれる。

20

(3)  $A_2S - M_xS_y$  が  $Li_2S - P_2S_5$  であり、アルカリ金属の無機化合物が  $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$  及び  $LiX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択され、 $A_2S - M_xS_y$  とアルカリ金属の無機化合物が 1 : 99 ~ 99 : 1 (モル比) の割合で含まれる。

(4)  $A_2S - M_xS_y$  が、 $A_2S$  と  $M_xS_y$  とを 50 : 50 ~ 90 : 10 (モル比) の割合で含む。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】アルカリ金属の無機化合物と固体電解質の電位窓の関係を概説するためのグラフである。

30

【図2】比較例1の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図3】比較例2の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図4】比較例4の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図5】実施例1の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図6】実施例2の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図7】図6の拡大図である。

【図8】実施例4の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【図9】実施例2の定電流サイクル試験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

40

(全固体アルカリ金属二次電池用の固体電解質層)

本発明の固体電解質層は、金属負極、固体電解質層及び正極とから構成される全固体二次電池用の固体電解質層である。特に、金属負極は、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極である。アルカリ金属を金属負極として使用すると、dendrite の発生が懸念されるが、本発明の固体電解質は、dendrite の発生を抑制することが可能である。そのため、本発明の固体電解質層は、高容量の全固体二次電池を提供可能である。

固体電解質層は、

(i)  $A_2S - M_xS_y$  (AはLi及びNaから選択され、MはP、Si、Ge、B、Al、Sn、Sb及びGaから選択され、xとyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である)で表される固体電解質及び、

50

( i i ) アルカリ金属の無機化合物を含む。

【 0 0 1 1 】

( 1 ) 固体電解質

固体電解質は、 $A_2S - M_xS_y$  で表される。 $A_2S$  は、 $Li_2S$  又は  $Na_2S$  である。

$M_xS_y$  は、硫化物であり、M は P、Si、Ge、B、Al、Sn、Sb 及び Ga から選択され、x と y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える数である。M として使用可能な 6 種の元素は、種々の価数を取り得、その価数に応じて x と y を設定できる。例えば P は 3 価及び 5 価、Si は 4 価、Ge は 2 価及び 4 価、B は 3 価、Al は 3 価、Sn は 2 価及び 4 価、Sb は 3 価及び 5 価、Ga は 3 価を取り得る。具体的な  $M_xS_y$  としては、 $P_2S_5$ 、 $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $B_2S_3$ 、 $Al_2S_3$ 、 $Ga_2S_3$ 、 $SnS$ 、 $SnS_2$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2S_5$  等が挙げられる。この内、 $P_2S_5$  が特に好ましい。これら具体的な  $M_xS_y$  は、1 種のみ使用してもよく、2 種以上併用してもよい。例えば、2 種併用する場合は、 $A_2S - M_{x_1}S_{y_1} - M_{x_2}S_{y_2}$  ( x 1、x 2、y 1 及び y 2 は x 及び y と同じ ) で表され、具体例としては、 $A_2S - P_2S_5 - GeS_2$  が挙げられる。

10

【 0 0 1 2 】

$A_2S$  と  $M_xS_y$  の配合割合は、固体電解質として使用可能でありさえすれば、特に限定されない。

$A_2S$  と  $M_xS_y$  との比は、50 : 50 ~ 90 : 10 ( モル比 ) の割合であることが好ましい。 $Li_2S$  又は  $Na_2S$  の比が 50 より小さい場合や 90 より大きい場合、イオン伝導度が低くなることがある。より好ましい比は 60 : 40 ~ 80 : 20 であり、更に好ましい比は 70 : 30 ~ 80 : 20 である。

20

固体電解質は、ガラス状であっても、ガラスセラミックス状であってもよい。なお、ガラス状とは、実質的に非結晶状態を意味する。ここで、実質的とは、100% 非結晶状態に加えて、結晶状態の固体電解質が微分散している場合を含んでいる。ガラスセラミックス状とは、ガラス状の固体電解質をガラス転移点以上の温度で加熱することにより生じる状態を意味する。

ガラスセラミックス状の固体電解質は、非晶質状態のガラス成分中に、結晶質部が分散した状態であってもよい。結晶質部の割合は、ガラスセラミックス全体に対して、50 質量% 以上であることが好ましく、80 質量% 以上であることがより好ましい。なお、結晶質部の割合は固体 NMR により測定可能である。

30

更に、ガラスセラミックス状の固体電解質は、対応するガラス状の固体電解質に存在していたガラス転移点が存在しないものであることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

( 2 ) アルカリ金属の無機化合物

アルカリ金属の無機化合物は、アルカリ金属の電位を 0 V とすると、0 V と、固体電解質の電位窓の下限との間の範囲に含まれ又は、範囲と重複する電位窓を有する化合物である。アルカリ金属の無機化合物と固体電解質の電位窓の関係を図 1 を用いて概説する。図 1 において、LiGPS から右側の棒グラフが固体電解質の電位窓を意味し、 $Li_3P$  から左側の棒グラフがアルカリ金属の無機化合物の電位窓を意味する。例えば、固体電解質として、 $75Li_2S - 25P_2S_5$  ( $Li_3PS_4$  に対応) を使用する場合、固体電解質の電位窓の下限は、約 2 V である ( アルカリ金属の電位を 0 V とした場合 )。この場合、選択可能なアルカリ金属の無機化合物は、0 V と 2 V の範囲に含まれ又はこの範囲と重複する電位窓を有する化合物である。図 1 において、含まれる電位窓を有する化合物は、 $Li_3N$  及び  $Li_3P$  である。また、重複する電位窓を有する化合物は、 $Li_2S$ 、 $Li_2O$ 、 $LiI$ 、 $LiCl$  及び  $LiF$  である。なお、図 1 中、LiGPS は  $Li_{1.0}GeP_2S_{1.2}$ 、 $LiZO$  は  $Li_7La_3Zr_2O_{1.2}$ 、 $LiTO$  は  $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$ 、LATP は  $Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO_4)_3$ 、LAGP は  $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ 、 $LiSiCON$  は  $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$  をそれぞれ意味する。

40

50

アルカリ金属の無機化合物は、アルカリ金属がLiの場合、 $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$ 及び $LiX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択でき、アルカリ金属がNaの場合、 $Na_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3N$ 及び $NaX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択できる。

#### 【0014】

##### (3) アルカリ金属の無機化合物の含有量

固体電解質層中のアルカリ金属の無機化合物の含有量は、充放電の繰り返しにより、アルカリ金属の負極からのデンドライトの発生を抑制できさえすれば、特に限定されない。アルカリ金属の無機化合物は、少なくとも固体電解質層中に含まれていさえすれば、デンドライトの発生を抑制できるため、好適な含有量の下限は、固体電解質100質量部に対して、0質量部より多い量である。また、好適な含有量の上限は、固体電解質の量が少なくなると固体電解質層の導電率が低下するため、100質量部未満である。

アルカリ金属の無機化合物の含有量は、次の量より多い量であることが好ましい。即ち、アルカリ金属の無機化合物は、100において、固体電解質のみ層の安定作動可能電流密度を1とすると、固体電解質層の安定作動可能電流密度を1より大きくし得る量で固体電解質層に含まれることが好ましい。この量で含まれることで、安定に作動可能な全固体アルカリ金属二次電池を提供できる。

#### 【0015】

ここで、安定作動可能電流密度とは、定電流サイクル試験に固体電解質層を付した際の短絡直前の電流密度を意味する。具体的には、固体電解質層を一对のアルカリ金属製の電極で挟んだセルを用意する。一方の電極から他方の電極に向けて、1時間特定の電流密度の電流を印加した後、他方の電極から一方の電極に向けて、1時間前記と同じ電流密度の電流を印加する。この2つの印加を1回のサイクルAとして5回繰り返す。次に、一方の電極から他方の電極に向けて、5時間前記と同じ電流密度の電流を印加した後、他方の電極から一方の電極に向けて、5時間前記と同じ電流密度の電流を印加する。この2つの印加を1回のサイクルBとして5回繰り返す。5回のサイクルAの印加と続く5回のサイクルBの印加をまとめてサイクルセットと称する。徐々に電流密度を上げながら、サイクルセットを繰り返し、短絡直前の電流密度を安定作動可能電流密度と称する。

例えば、 $Li_3PS_4$  ガラス製の固体電解質層の安定作動可能電流密度は $0.38 \text{ mA cm}^{-2}$ であり、 $54Li_3PS_4 \cdot 46LiI$  ガラス製の固体電解質層の安定作動可能電流密度は $1.53 \text{ mA cm}^{-2}$ である。従って、固体電解質のみの層の安定作動可能電流密度を1とすると、固体電解質層の安定作動可能電流密度が約4 ( $1.53 \div 0.38$ )を示す量で固体電解質層に含まれていることになる。

#### 【0016】

アルカリ金属の無機化合物の含有量は、次の量より少ない量であることが好ましい。即ち、導電率を $a \cdot b \times 10^T$  (aは1~9の整数、bは0~9の整数、Tは乗数)で表すと、アルカリ金属の無機化合物と固体電解質とを含む固体電解質層の導電率の乗数が、固体電解質のみの層の導電率の乗数以上となる量でアルカリ金属の無機化合物が含まれていることが好ましい。この量で含まれることで、安定に作動可能な全固体アルカリ金属二次電池を提供できる。

より具体的には、固体電解質( $A_2S - M_xS_y$ )が $Li_2S - P_2S_5$ であり、アルカリ金属の無機化合物が $Li_2O$ 、 $Li_2S$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3N$ 及び $LiX$  (Xは、F、Cl、Br及びIから選択される)から選択される場合、 $A_2S - M_xS_y$ とアルカリ金属の無機化合物は1:99~99:1(モル比)の割合で固体電解質層に含まれていることが好ましい。このモル比は、10:90~95:5であることがより好ましく、50:50~90:10であることが更に好ましい。

#### 【0017】

##### (4) 他の成分

固体電解質層は、固体電解質及びアルカリ金属の無機化合物以外に、全固体アルカリ金属二次電池に使用されている他の成分を含んでいてもよい。例えば、P、Si、Ge、B

10

20

30

40

50

、Al、Ga、Ti、Fe、Zn及びBi等の金属酸化物、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等の結着材が挙げられる。

#### 【0018】

##### (5) 固体電解質層の製造方法

固体電解質の製造方法は、 $A_2S$ と $M_xS_y$ 及び必要に応じて他の成分を混合可能な方法であれば、特に限定されない。特に、より均一に各成分を混合する観点から、メカニカルミリング処理により製造することが好ましい。

メカニカルミリング処理は、均一に各成分を混合できさえすれば、処理装置及び処理条件には特に限定されない。

処理装置としては、通常ボールミルが使用できる。ボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。ボールミルの中でも、遊星型ボールミルは、ポットが自転回転すると共に、台盤が自転の向きと逆方向に公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生できるので、好ましい。

#### 【0019】

処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、ボールミルを使用する場合、回転速度が大きいほど及び/又は処理時間が長いほど、原料を均一に混合できる。なお、「及び/又は」は、A及び/又はBで表現すると、A、B又は、A及びBを意味する。具体的には、遊星型ボールミルを使用する場合、50～600回転/分の回転速度、0.1～20時間の処理時間、1～100kWh/原料1kgの条件が挙げられる。より好ましい処理条件としては、200～500回転/分の回転速度、1～10時間の処理時間、6～50kWh/原料1kgが挙げられる。

上記メカニカルミリング処理により、ガラス状の固体電解質が得られる。ガラスセラミックス状の固体電解質は、ガラス状の固体電解質をガラス転移点以上の温度で加熱することにより得ることができる。

#### 【0020】

次に、固体電解質とアルカリ金属の無機化合物とが混合される。混合方法は、上記と同様、より均一に各成分を混合する観点から、メカニカルミリング処理であることが好ましい。この処理に使用する装置及び条件は、上記固体電解質の製造に使用する装置及び条件と同様とすることができる。

固体電解質とアルカリ金属の無機化合物とは、例えば、所定の厚さになるようにプレスすることにより固体電解質層とすることができる。固体電解質層の厚さは、例えば、0.1～1mmとすることができる。

#### 【0021】

##### (全固体アルカリ金属二次電池)

全固体アルカリ金属二次電池は、正極及び金属負極と、正極と金属負極間に位置する固体電解質層とを備えている。

金属負極は、Li及びNaから選択されるアルカリ金属の負極である。

固体電解質層は、上記固体電解質とアルカリ金属の無機化合物とを含む固体電解質層である。

#### 【0022】

正極は、特に限定されず、全固体アルカリ金属二次電池に通常使用される正極をいずれも使用できる。

正極は、通常、正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、Liの負極の場合は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiCrO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_2NiMn_3O_8$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、S、 $Li_2S$ 等が挙げられる。また、Naの負極の場合は、 $Na_4Ti_5O_{12}$ 、 $NaCoO_2$ 、 $NaMnO_2$ 、 $NaVO_2$ 、 $NaCrO_2$ 、 $NaNiO_2$ 、 $Na_2NiMn_3O_8$ 、 $NaNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、S、 $Na_2S$ 等が挙げられる。正極活物質はLiNbO<sub>3</sub>、NaNbO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiS等の材料で被覆されていてもよい。

10

20

30

40

50

## 【0023】

更に、正極は、必要に応じて、結着剤、導電剤等を含んでいてもよい。

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電剤としては、天然黒鉛、人工黒鉛、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバ(VGCF)等が挙げられる。

正極は、例えば、正極活物質及び、任意に結着剤、導電剤、固体電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

正極及び/又は負極は、SUS(ステンレススチール)、アルミニウム又は銅等の集電体上に形成されていてもよい。

全固体二次電池は、例えば、正極と、固体電解質層と、金属負極とを積層し、プレスすることにより得ることができる。

## 【0024】

金属負極と固体電解質層との間には、Au、Pt、In、Al、Sn、Si等から選択される金属層を設けてもよい。また、金属層は、正極と固体電解質層との間に設けられていてもよい。

金属層は、金属負極及び/又は正極の一部を覆っていてもよいが、よりサイクル寿命を延ばす観点から、全面を覆っていることが好ましい。

金属層は、気相法により形成できる。気相法により形成することで、固体電解質層の表面に密着性よく、かつ緻密に形成できる。その結果、充放電時のLiの溶解及び析出により生じるデンドライトの発生を抑制できるため、サイクル寿命を延ばすことが可能となる。また、金属層表面の凹凸が、固体電解質層表面の凹凸より小さくなるように、金属層が形成されていることが好ましい。このように形成することで、固体電解質層と金属負極及び/又は正極との密着性を向上でき、その結果、長サイクル寿命の全固体リチウム二次電池を提供できる。

気相法としては、蒸着法、CVD法、スパッタ法等が挙げられる。この内、蒸着法が簡便である。

金属層の厚さは、Liの溶解及び析出の可逆性を改善できさえすれば特に限定されない。例えば、0.01~10 $\mu$ mの厚さとすることができる。より好ましい厚さは、0.03~0.1 $\mu$ mである。

## 【実施例】

## 【0025】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。以下の実施例及び比較例において、Li<sub>2</sub>Sは三津和化学薬品社製(純度99.9%)、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>はアルドリッチ社製(純度99.9%)、LiIはアルドリッチ社製(純度99.99%)、Li<sub>3</sub>Nはアルドリッチ社製(純度99.5%)の試薬をそれぞれ使用した。また、以下の実施例及び比較例において、ガラス状のLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>及びガラスセラミック状のLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>と60Li<sub>2</sub>S-25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>は、以下の手順で製造した。

(ガラス状のLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>の製造例)

Li<sub>2</sub>S及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>を75:25のモル比となるように計量し、遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理することで、ガラス状のLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>(75Na<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)を得た。

遊星型ボールミルは、Fritsch社製Pulverisette P-7を使用し、ポット及びボールはZrO<sub>2</sub>製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが500個入っているミルを使用した。メカニカルミリング処理は、510rpmの回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で20時間行った。

## 【0026】

なお、上記製造法は、Akitoshi Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010)

10

20

30

40

50



2670 - 2673のExperimentalの記載に準じている。得られたガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ は、ミリングによる反応によって立方晶 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ が一部生成しているものの、ガラス成分を含んでいることをDTA測定により確認した。

#### 【0027】

(ガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の製造例)

上記ガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を、室温(25)から結晶化温度以上の220に向かって加熱することで、ガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を得た。更に、220に達してから、室温(約25)に向かってガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を冷却した。

#### 【0028】

(ガラスセラミック状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ の製造例)

$\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を60:25のモル比となるように計量したこと以外は、ガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の製造例と同様にして、ガラス状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ を得た。ガラス状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ を使用すること以外は、ガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の製造例と同様にして、ガラスセラミック状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

10

#### 【0029】

##### 比較例1

100mg秤量した固体電解質としてのガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を面積 $0.785\text{cm}^2$ の成形部を有するペレット成形機を用いて、370MPaの圧力でプレスすることで、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

20

##### 比較例2

100mg秤量したガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

##### 比較例3

100mg秤量したガラスセラミック状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ を使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

##### 比較例4

100mg秤量した $\text{LiI}$ を使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

30

#### 【0030】

##### 実施例1

ガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ と $\text{LiI}$ とを11:89のモル比となるように計量し、遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理した。処理物100mgを使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

遊星型ボールミルは、Fritsch社製Pulverisette P-7を使用し、ポット及びボールは $\text{ZrO}_2$ 製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが500個入っているミルを使用した。メカニカルミリング処理は、510rpmの回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で20時間行った。

##### 実施例2

ガラス状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ と $\text{LiI}$ とを54:46のモル比となるように計量した後、実施例1と同様にして処理した。処理物100mgを使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

40

##### 実施例3

ガラスセラミック状の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ と $\text{Li}_3\text{N}$ とを50:10のモル比となるように計量した後、実施例1と同様にして処理した。処理物100mgを使用すること以外は、比較例1と同様にして、ペレット状の固体電解質層(厚さ約1mm)を得た。

##### 実施例4

ガラスセラミック状の $60\text{Li}_2\text{S} - 25\text{P}_2\text{S}_5$ と $\text{Li}_3\text{N}$ とを1:10のモル比となるように計量した後、実施例1と同様にして処理した。処理物100mgを使用するこ

50

と以外は、比較例 1 と同様にして、ペレット状の固体電解質層（厚さ約 1 mm）を得た。

【0031】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 の固体電解質層の安定作動可能電流密度を以下の手順の定電流サイクル試験により測定した。

固体電解質層を一对のリチウム電極（リチウム箔製、厚さ 0.25 mm）と一对のステンレス箔製の集電体とで挟んだ積層体を用意した。一对の集電体のそれぞれから端子を延在させた後、アルミラミネートフィルム（生産日本社製ラミジップ）に真空封入した。封入後、冷間製水圧成形機（NPaシステム社製CIP-H）を用いて、80 MPaの静水圧でプレスすることにより、リチウム電極対称セルを得た。100 の雰囲気下で、一方の電極から他方の電極に向けて、1時間特定の電流密度の電流を印加した後、他方の電極から一方の電極に向けて、1時間前記と同じ電流密度の電流を印加した。この2つの印加を1回のサイクルAとして5回繰り返した。次に、一方の電極から他方の電極に向けて、5時間前記と同じ電流密度の電流を印加した後、他方の電極から一方の電極に向けて、5時間前記と同じ電流密度の電流を印加した。この2つの印加を1回のサイクルBとして5回繰り返した。5回のサイクルAの印加と続く5回のサイクルBの印加をまとめてサイクルセットと称した。徐々に電流密度を上げながら、サイクルセットを繰り返し、短絡直前の電流密度を安定作動可能電流密度と称した。電流密度（mA cm<sup>-2</sup>）は、0.13、0.25、0.38、0.51、0.64、0.76、0.89、1.02、1.15、1.28、1.40、1.53、1.66の順で上げた。

また、導電率測定器（ソーラトロン社製SI1260）を用いて、導電率（室温及び100）も測定した。

安定動作可能電流密度及び導電率を表1に示す。表中、Gはガラス状、GCはガラスセラミック状の固体電解質を意味する。

【0032】

【表1】

	固体電解質層種	安定作動可能電流密度 mAcm <sup>-2</sup>	導電率Scm <sup>-1</sup>	
			室温	100°C
比較例	1 Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (G)	0.38	4.3x10 <sup>-4</sup>	8.3x10 <sup>-3</sup>
	2 Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (GC)	0.76	3.7x10 <sup>-4</sup>	5.1x10 <sup>-3</sup>
	3 60Li <sub>2</sub> S-25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (GC)	—	2.0x10 <sup>-3</sup>	5.3x10 <sup>-3</sup>
	4 LiI	—	4.2x10 <sup>-7</sup>	3.2x10 <sup>-6</sup>
実施例	1 11Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (G)-89LiI	1.40	2.6x10 <sup>-4</sup>	2.3x10 <sup>-3</sup>
	2 54Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (G)-46LiI	1.53	2.1x10 <sup>-3</sup>	2.4x10 <sup>-2</sup>
	3 50Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> (GC)-10Li <sub>3</sub> N	1.15	1.3x10 <sup>-3</sup>	1.6x10 <sup>-2</sup>
	4 60Li <sub>2</sub> S-25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (GC)-10Li <sub>3</sub> N	1.15	1.5x10 <sup>-3</sup>	1.9x10 <sup>-2</sup>

【0033】

比較例 3 の固体電解質層は、0.38 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で、安定に作動させることができないことを確認した。従って、比較例 3 の固体電解質層の安定動作可能電流密度は、0.38 mA cm<sup>-2</sup> 未満である。また、比較例 4 の固体電解質層は、図 4 から、安定動作可能電流密度が 0.13 mA cm<sup>-2</sup> 未満であることが分かる。

表 1 において、実施例 1 及び 2 と比較例 1 との安定動作可能電流密度、実施例 3 と比較例 2 との安定動作可能電流密度、実施例 4 と比較例 3 との安定動作可能電流密度のそれぞれを比較すると、固体電解質層がアルカリ金属の無機化合物を含むことで、安定動作可能電流密度を顕著に向上できることが分かる。

比較例 1、2 及び 4、実施例 1、2 及び 4 の定電流サイクル試験結果を示すグラフを図 2 ~ 6 及び 8 に示す。図 6 の拡大図を図 7 に示す。図の縦軸はリチウム金属の電位基準の

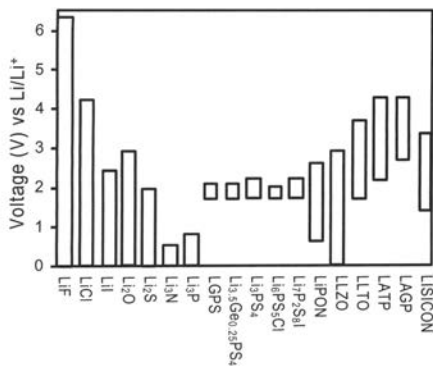
セル電位を、横軸は経過時間（時）を意味する。これら図から、固体電解質にアルカリ金属の無機化合物を加えることで、金属リチウムを負極として使用しても、充放電の繰り返しに dendrite の発生を抑制しつつ長時間耐え得る固体電解質層を提供できることが分かる。

【 0 0 3 4 】

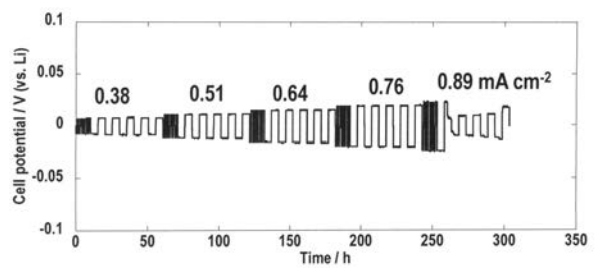
実施例 2 の定電流サイクル試験に用いたものと同じリチウム電極対称セルを用意した。電流密度を  $1.25 \text{ mA cm}^{-2}$  に、電流の印加時間を 4 時間にそれぞれ固定すること以外は、上記と同様の定電流サイクル試験にこのセルを付した。結果を図 9 に示す。図 9 から、800 時間を超える定電流サイクル試験に付しても、サイクル波形が変化せず、安定して金属リチウムの溶解析出を生じ得る固体電解質層が得られていることが分かる。

10

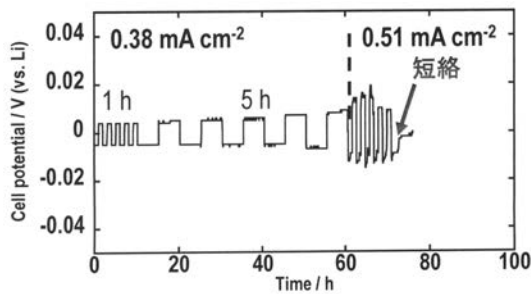
【 図 1 】



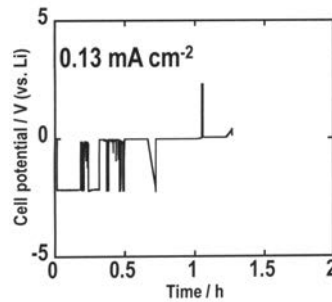
【 図 3 】



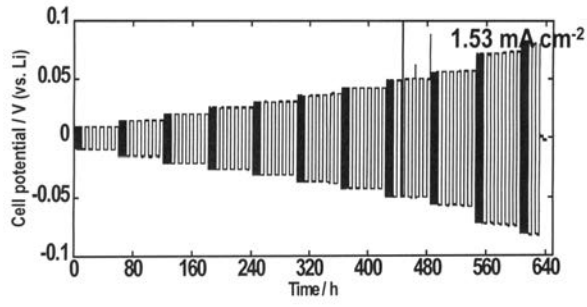
【 図 2 】



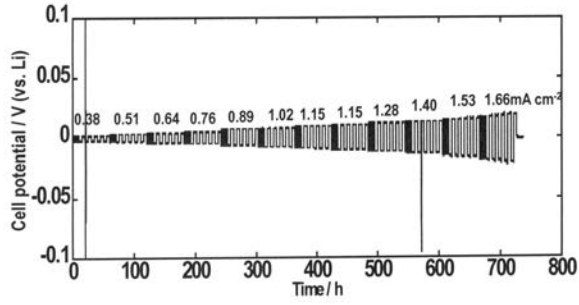
【 図 4 】



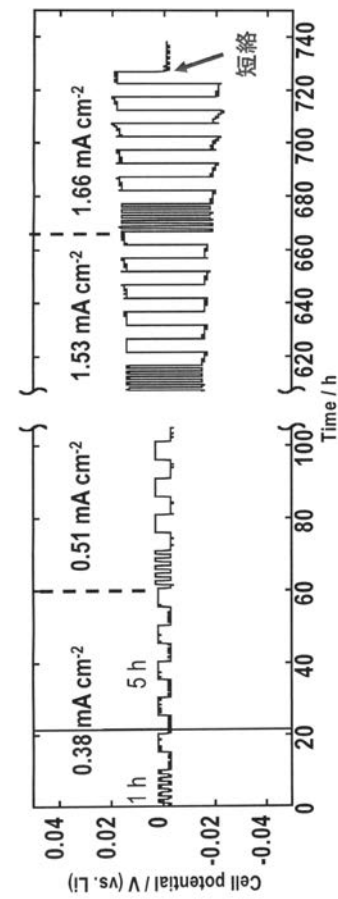
【 図 5 】



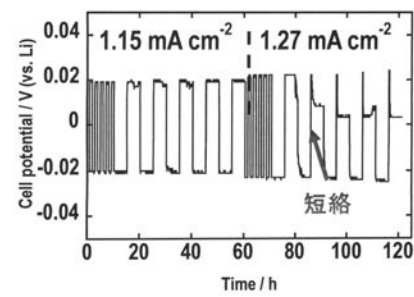
【 図 6 】



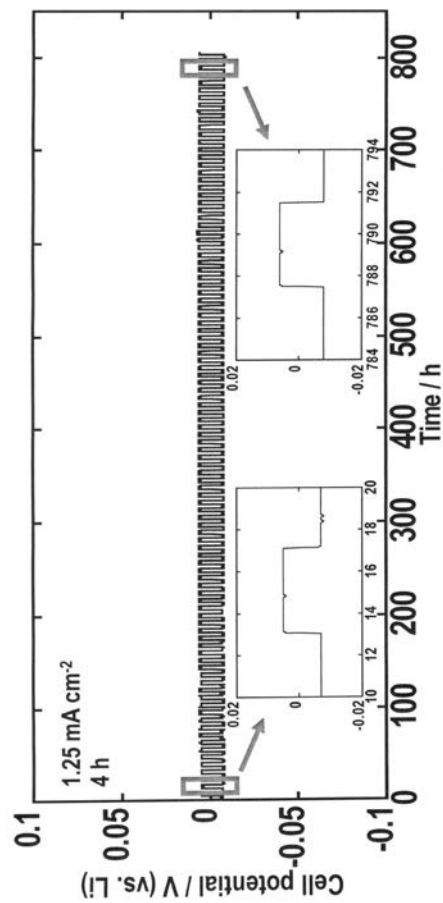
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学法人大阪府立大学内

Fターム(参考) 5G301 CA05 CA12 CA16 CA17 CA19 CA22 CA23 CD01

5H029 AJ03 AJ12 AK03 AK05 AL12 AL13 AM12 HJ02 HJ14 HJ17

HJ18

5H050 AA08 BA15 BA16 CA07 CA08 CA09 CA11 CB12 HA02 HA14

HA17 HA18