

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7255276号
(P7255276)

(45)発行日 令和5年4月11日(2023.4.11)

(24)登録日 令和5年4月3日(2023.4.3)

(51)Int.Cl.	F I				
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	
H O 1 M	4/139	(2010.01)	H O 1 M	4/139	
H O 1 M	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21)出願番号	特願2019-57135(P2019-57135)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	平成31年3月25日(2019.3.25)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2020-161244(P2020-161244A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)	(74)代理人	100129838
審査請求日	令和3年5月24日(2021.5.24)		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	竹内 和也
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(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
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極合材、全固体電池及び正極合材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

S元素を有する正極活物質と、B元素及びS元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを含有し、

L i元素の割合が20mol%以下であり、

C u K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、

$2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とし

た場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上であり、

前記S元素を有する正極活物質が単体硫黄である、

正極合材。

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【請求項2】

S元素を有する正極活物質と、B元素及びS元素を有する硫化物と、導電助剤とを含有し、且つ、L i元素の割合が20mol%以下である原料を準備する準備工程、及び

前記原料を混合して正極合材を得る混合工程、

を備え、

前記混合工程における前記原料の混合条件を調整することで、前記S元素を有する正極活物質と、前記B元素及び前記S元素を有する含硫化合物と、前記導電助剤とを含有し、前記L i元素の割合が20mol%以下であり、C u K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$

$I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上である前記正極合材を得、
前記S元素を有する正極活物質が単体硫黄である、
正極合材の製造方法。

$$\text{規格値} = (I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$$

【請求項3】

前記混合工程においてメカニカルミリングにより前記原料を混合する、
請求項2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本願は正極合材、全固体電池及び正極合材の製造方法等を開示する。

【背景技術】

【0002】

硫黄(S)は理論容量が 1675 mAh/g と非常に高く、正極活物質として硫黄を用いた硫黄電池の開発が進められている。例えば、非特許文献1には、S元素を有する正極活物質と、P元素及び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合材が開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0003】

【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】

【0004】

本発明者の新たな知見によると上記の従来技術に係る正極合材は不可逆容量が大きい。不可逆容量の大きい正極合材を用いて電池を構成した場合、電池の初回充放電時のクーロン効率が低下してしまう。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、S元素を有する正極活物質と、B元素及び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、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上である、正極合材を開示する。
規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0006】

本開示の正極合材は、前記S元素に対する前記B元素のモル比B/Sが0.44以上1.60以下であってもよい。

40

【0007】

本開示の正極合材は、前記規格値が1.08以下であってもよい。

【0008】

本開示の正極合材は、P元素を実質的に含有しなくてもよい。

【0009】

本開示の正極合材は、前記導電助剤として炭素材料を含有してもよい。

【0010】

本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、上記本開示の正極合材からなる正極合材層と、負極活物質層と、前記正極合材層及び前記負極活物質層の間に配置された固体

50

電解質層と、を備える全固体電池を開示する。

【0011】

本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、S元素を有する正極活物質と、B元素及びS元素を有する硫化物と、導電助剤とを含有し、且つ、Li元素を実質的に含有しない原料を準備する準備工程、及び、前記原料を混合して正極合材を得る混合工程、を備え、前記混合工程における前記原料の混合条件を調整することで、前記S元素を有する正極活物質と、前記B元素及び前記S元素を有する含硫化合物と、前記導電助剤とを含有し、前記Li元素を実質的に含有せず、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上である前記正極合材を得る、正極合材の製造方法を開示する。

10

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0012】

本開示の製造方法は、前記混合工程においてメカニカルミリングにより前記原料を混合してもよい。

【発明の効果】

【0013】

本開示の技術によれば不可逆容量の小さい正極合剤を得ることができ、充放電時のクーロン効率の高い全固体電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0014】

【図1】正極合材1を説明するための概略図である。

【図2】全固体電池100を説明するための概略図である。

【図3】正極合材1の製造方法の一例を説明するための図である。

【図4】実施例及び比較例に係る正極合材のX線回折パターンを示す図である。

【図5】B元素及びS元素を有する硫化物を用いた正極合材の規格値と、電池の初回クーロン効率との関係を示す図である。

【図6】過放電試験において、初回サイクルから5サイクル目までの放電容量維持率の推移を示す図である。

【図7】過放電試験において、参考例に係る充放電曲線（初回～5サイクル）を示す図である。

30

【図8】過放電試験において、実施例2に係る充放電曲線（初回～5サイクル）を示す図である。

【図9】過放電試験において、実施例3に係る充放電曲線（初回～5サイクル）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

1. 正極合材

図1に正極合材1を概略的に示す。正極合材1は、S元素を有する正極活物質1aと、B元素及びS元素を有する含硫化合物1bと、導電助剤1cとを含有する。また、正極合材1は、Li元素を実質的に含有しない。さらに、正極合材1は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上である。

40

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0016】

1. 1. 正極活物質

正極合材1はS元素を有する正極活物質1aを含有する。S元素を有する正極活物質1aとしては種々の材料が採用できる。例えば、正極活物質1aは単体硫黄であってもよい。単体硫黄としては、例えば、S₈で表される八硫黄が挙げられる。S₈は α 硫黄（斜方硫

50

黄)、 β 硫黄 (単斜硫黄) 又は γ 硫黄 (単斜硫黄) の 3 つの結晶形を有し得るが、いずれの結晶形であってもよい。

【0017】

正極合材 1 が正極活物質 1 a として単体硫黄を含有する場合、正極合材 1 は X 線回折パターンにおいて結晶性の単体硫黄に由来する回折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、Cu K α 線を用いた X 線回折測定において、 $2\theta = 23.05^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $25.84^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $27.70^\circ \pm 0.50^\circ$ 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。

【0018】

正極合材 1 に含有される正極活物質 1 a の量は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材 1 は、正極活物質 1 a を 10 質量%以上 80 質量%以下含有していてもよい。下限は 15 質量%以上であってもよく、20 質量%以上であってもよく、25 質量%以上であってもよい。上限は 70 質量%以下であってもよく、60 質量%以下であってもよい。

【0019】

尚、図 1 においては、説明の便宜上、正極合材 1 において正極活物質 1 a と後述の含硫化合物等とがそれぞれ別粒子として存在している形態を示したが、正極合材 1 の形態はこれに限定されるものではない。例えば、正極合材 1 においては、正極活物質 1 a の一部又は全部が後述の含硫化合物に固溶していてもよい。言い換えると、正極合材 1 は、正極活物質 1 a と含硫化合物との固溶体を含有していてもよい。また、正極活物質 1 a における S 元素と含硫化合物における S 元素とが化学結合 (S-S 結合) を有していてもよい。

【0020】

1. 2. 含硫化合物
正極合材 1 は B 元素及び S 元素を有する含硫化合物 1 b を含有する。本発明者の新たな知見によると、正極合材 1 が B 元素及び S 元素を有する含硫化合物 1 b を含有することで、正極合材 1 の耐還元性が向上する。正極合材 1 は、含硫化合物として、含硫化合物 1 b のみを含有していてもよいし、含硫化合物 1 b とともにその他の含硫化合物 1 b' (不図示) を含有していてもよい。また、含硫化合物 1 b と含硫化合物 1 b' とが化学結合によって互いに結びついていてもよい。

【0021】

電池の放電時に正極合材層へと到達したキャリアイオンは、正極活物質 1 a と反応し、イオン伝導性の低い放電生成物 (例えば、 Li_2S や Na_2S) を生じ得る。そのため、正極合材層のイオン伝導パスが不足して放電反応が進行し難くなる場合がある。これに対し、正極合材層中に含硫化合物が存在する場合、電池の充放電時に、当該含硫化合物によってイオン伝導パスが確保され、放電反応を進行させ易くなるものと考えられる。また、本発明者の新たな知見によると、B 元素と S 元素とを有する含硫化合物 1 b は、正極合材において高い耐還元性を発揮することから、副反応による正極合材の劣化を抑えることもできる。

【0022】

正極合材 1 において含硫化合物は種々の形態を採り得る。例えば、正極合材 1 はオルト組成の構造を有する含硫化合物を含有していてもよい。すなわち、含硫化合物 1 b は B 元素のオルト構造を備えていてもよい。B 元素のオルト構造は、具体的には、 BS_3 構造である。また、含硫化合物 1 b' は M 元素 (M は、例えば、Ge、Sn、Si 又は Al である) のオルト構造を備えていてもよい。M 元素のオルト構造としては、例えば、 GeS_4 構造、 SnS_4 構造、 SiS_4 構造、 AlS_3 構造が挙げられる。

【0023】

また、正極合材 1 は含硫化合物として硫化物を含有していてもよい。すなわち、含硫化合物 1 b は B 元素の硫化物 (B_2S_3) を有していてもよい。また、含硫化合物 1 b' は M 元素の硫化物 (M_xS_y) を有していてもよい。ここで、x 及び y は、M の種類に応じて

10

20

30

40

50

Sとの電気的中性を与える整数である。M元素の硫化物 (M_xS_y) としては、例えば、 GeS_2 、 SnS_2 、 SiS_2 、 Al_2S_3 が挙げられる。これらの硫化物は、後述する原料の残留物であってもよい。

【0024】

正極合材1はX線回折パターンにおいて、結晶性の硫化物に由来する回折ピークを有していてもよく、有していなくてもよい。例えば、 GeS_2 の典型的なピークは、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 15.43^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.50^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $28.60^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。また、 SnS_2 の典型的なピークは、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 15.02^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $32.11^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $46.14^\circ \pm 0.50^\circ$ に現れる。また、 SiS_2 の典型的なピークは、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 18.36^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $29.36^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $47.31^\circ \pm 0.50^\circ$ 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。

10

【0025】

正極合材1に含有される含硫化合物の量（含硫化合物1b及び1b'の合計の量）は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材1は、含硫化合物を10質量%以上80質量%以下含有していてもよい。下限は15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、25質量%以上であってもよい。上限は70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよい。

【0026】

正極合材1に含まれる含硫化合物は、B元素及びS元素を有する含硫化合物1bを主体とするものであってもよい。具体的には、正極合材1に含まれる含硫化合物の全体を100質量%として、B元素及びS元素を有する含硫化合物1bを50質量%以上100質量%以下含有していてもよい。

20

【0027】

上述したように、正極合材1においては、正極活物質1aの一部又は全部が含硫化合物に固溶していてもよい。また、正極活物質1aにおけるS元素と、含硫化合物におけるS元素とが化学結合（S-S結合）を有していてもよい。

【0028】

尚、正極合材1においてS元素を有する正極活物質1aと、B元素とS元素とを有する含硫化合物1bと、M元素とS元素とを有する含硫化合物1b'とが化学結合によって互いに結びついている場合、正極合材1における正極活物質1aと含硫化合物1bと含硫化合物1b'との質量比については、元素分析等の結果から換算して特定するものとする。例えば、元素分析等によって正極合材1に含まれるS元素とB元素とM元素との各々の存在量（モル%）を特定するとともに、B元素の存在量から含有化合物1bを硫化物（ B_2S_3 ）に換算してその質量比を特定し、M元素の存在量から含有化合物1b'を硫化物（ M_xS_y ）に換算してその質量比を特定し、さらに、上記硫化物を構成せずに余剰となったSを、正極活物質1aである単体硫黄（S）として換算してその質量比を特定してもよい。

30

【0029】

1. 3. 導電助剤1c

導電助剤1cは、正極合材1の電子伝導性を向上させる機能を有する。また、導電助剤1cは、例えば後述の製造方法において、混合物にメカニカルミリングを行う際に、還元剤として機能すると推測される。導電助剤1cは、正極合材1において分散して存在していてもよい。

40

【0030】

正極合材1は導電助剤1cとして炭素材料を含有していてもよい。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、ファーネスブラック、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。或いは、正極合材1は導電助剤1cとして金属材料を含有していてもよい。正極合材1にお

50

いては2種以上の導電助剤1cを混合して用いてもよい。

【0031】

正極合材1に含有される導電助剤1cの量は特に限定されるものではなく、目的とする電池性能に応じて適宜決定すればよい。例えば、正極合材1は、導電助剤1cを5質量%以上50質量%以下含有していてもよい。下限は10質量%以上であってもよい。上限は40質量%以下であってもよい。

【0032】

1. 4. その他の成分

正極合材1は、上記課題を解決できる範囲で、上記の正極活物質、含硫化合物及び導電助剤に加えて、何らかの添加成分を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。例えば、正極合材1は、バインダーを含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

10

【0033】

1. 5. 構成元素についての補足

1. 5. 1. B元素及びS元素

上述の通り、正極合材1は、S元素を有する正極活物質1aと、B元素及びS元素を有する含硫化合物1bとを必須で含有することから、B元素及びS元素を必須で含有することとなる。ここで、正極合材1において、S元素に対するB元素のモル比B/Sは特に限定されるものではない。ただし、本発明者の新たな知見によると、当該モル比B/Sが0.44以上1.60以下である場合、正極合材1の不可逆容量を一層少なくすることができる。モル比B/Sは、0.60以上であってもよいし、1.20以下であってもよい。

20

【0034】

1. 5. 2. Li元素

従来技術として、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 Li_2S を用いたイオン伝導体が公知である。しかしながら、 Li_2S は耐水性が低いことから、このような正極合材を用いた電池は、容量が低くなる傾向がある。これに対し、正極合材1はLi元素を実質的に含有しないことから、上記したような容量の低下を抑えることができる。「Li元素を実質的に含有しない」とは、正極合材1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%（検出限界以下）であってもよい。

30

【0035】

1. 5. 3. Na元素

Li元素と同様の観点から、正極合材1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1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%（検出限界以下）であってもよい。

【0036】

1. 5. 4. P元素

本発明者の新たな知見によると、正極合材がP元素を含有する場合、電池の充放電時、Pの還元に伴って正極合材が劣化する場合がある。この点、正極合材1は、P元素を実質的に含有しなくてもよい。「P元素を実質的に含有しない」とは、正極合材1に含まれる全ての元素に対するP元素の割合が、20mol%以下であることをいう。P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%（検出限界以下）であってもよい。

40

【0037】

1. 5. 5. その他の元素

正極合材1は、上記課題を解決できる範囲で、上記の各種元素に加えて、上記以外の添加元素を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。例えば、正極合材1は、M元素（M

50

は、例えば、Ge、Sn、Si又はAlである)を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

【0038】

1. 6. 規格値

正極合材1は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0.56以上である。これにより、不可逆容量が少ない正極合材1とすることができる。

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0039】

上述したように、非特許文献1には、S元素を有する正極活物質と、P元素及びS元素を有する含硫化合物と、導電助剤とを用いた正極合材が開示されている。しかしながら、本発明者の新たな知見によると、非特許文献1に記載の方法で合成した正極合材は不可逆容量が大きい。本発明者は、この原因について鋭意研究を進めたところ、正極合材の非晶質性に依存して不可逆容量が変化することを知見した。すなわち、非特許文献1に記載された正極合材は、非晶質性が低いことから、不可逆容量が大きくなる傾向にある。これに対して、本開示の正極合材1は非晶質性が高い。言い換えると、正極活物質1a、含硫化合物1b(及び1b')並びに導電助剤1cが互いに高分散している。そのため、不可逆容量を小さくすることができる。

【0040】

ここで、本開示の正極合材1においては、非晶質性の高さを、所定の規定値により特定している。正極合材1は、非晶質性が高いほど、 $2\theta = 10^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内に現れるブロードなピーク(ハローパターン)の回折強度が大きくなる。この点を表現するために、下記式で定義される規格値を用いる。

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0041】

$I_{11.5}$ は、 $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度であり、 $I_{23.1}$ は、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度であり、 I_{40} は、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度である。なお、これらの回折強度は、CuK α 線を用いたX線回折測定により求められる。 $I_{11.5}$ は、 $2\theta = 10^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内に現れるブロードなピークに関連する回折強度である。一方、 $I_{23.1}$ は、 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ の範囲内に現れるピークに関連する回折強度である。また、 I_{40} は、正極合材の非晶質性の影響を受けにくい位置での回折強度であり、 $I_{11.5}$ 及び $I_{23.1}$ の関係を規定する基準である。

【0042】

本開示の正極合材1において、規格値は0.56以上であることが重要である。規格値が0.56を下回ると不可逆容量が大きくなる傾向にある。規格値の下限は0.81以上であつてもよく、0.82以上であつてもよく、0.86以上であつてもよい。規格値の上限は特に限定されるものではないが、例えば、1.08以下であつてもよい。

【0043】

1. 7. 形状

正極合材1は粉体状であつてもよいし、複数の粒子が凝集・結合してなる塊状であつてもよいし、これら以外の形状であつてもよい。目的とする電池の形態等に応じて、種々の形状を採り得る。

【0044】

2. 全固体電池

図2に全固体電池100の構成の一例を示す。図2に示すように、全固体電池100は、本開示の正極合材1からなる正極合材層10と、負極活物質層20と、正極合材層10及び負極活物質層20の間に配置された固体電解質層30と、を備える。

【0045】

2. 1. 正極合材層

正極合材層 10 は上述した正極合材 1 からなる。よって、不可逆容量が小さい。また、正極合材層 10 は、B 元素及び S 元素を有する含硫化合物 1b を含有することから、高い耐還元性を有し得る。正極合材層 10 の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。また、正極合材層 10 の目付量は、特に限定されるものではないが、例えば、 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよいし、 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよいし、 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上であってもよい。正極合材層 10 は、例えば、上記の正極合材 1 をプレスすることにより、容易に形成することができる。

【0046】

2. 2. 負極活物質層

負極活物質層 20 は、少なくとも負極活物質 2 を含有する層である。負極活物質 2 は、Li 元素を有していてもよい。このような負極活物質としては、リチウム単体又は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 2 は、Na 元素を有していてもよい。このような負極活物質 2 としては、ナトリウム単体又はナトリウム合金が挙げられる。負極活物質層 20 は、必要に応じて、固体電解質、導電助剤及びバインダーのうちの少なくとも一つを含有していてもよい。導電助剤については、上述した正極合材 1 に含まれ得る導電助剤から適宜選択すればよい。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のフッ素系バインダーが挙げられる。負極活物質層 20 の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質層 20 は、例えば、上述の負極活物質等をプレスすることにより、容易に形成可能である。或いは、負極活物質層 20 として上記材料からなる箔を採用してもよい。

【0047】

2. 3. 固体電解質層

固体電解質層 30 は、正極合材層 10 及び負極活物質層 20 の間に形成される層である。また、固体電解質層 30 は、少なくとも固体電解質 3 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。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質が挙げられ、中でも、硫化物固体電解質が好ましい。硫化物固体電解質は、Li 元素と、A 元素 (A は、P、Ge、Si、Sn、B 及び Al の少なくとも 1 種である) と、S 元素とを有することが好ましい。硫化物固体電解質は、ハロゲン元素をさらに有していてもよい。ハロゲン元素としては、例えば、F 元素、Cl 元素、Br 元素、I 元素が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、O 元素をさらに有していてもよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (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。) が挙げられる。固体電解質層 30 に含まれる固体電解質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば、50 体積% 以上であってもよいし、70 体積% 以上であってもよいし、90 体積% 以上であってもよい。固体電解質層 30 に用いられるバインダーについては、上述した負極活物質層 20 に記載した内容と同様である。固体電解質層 30 の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質層 30 は、例えば、上述の固体電解質等をプレスすることにより、容易に形成可能である。

【0048】

2. 4. その他の構成

図 2 に示すように、全固体電池 100 は、正極合材層 10 の集電を行う正極集電体 40、

及び、負極活物質層 20 の集電を行う負極集電体 50 を備えていてもよい。各々の集電体は、例えば、箔状であってもよいし、メッシュ状であってもよい。正極集電体 40 の材料としては、例えば S U S、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、カーボンが挙げられる。一方、負極集電体 50 の材料としては、例えば S U S、銅、ニッケル、カーボン等が挙げられる。さらに、全固体電池 100 は、電池ケースや端子等のその他の部材を備えていてもよい。

【0049】

全固体電池 100 は、硫黄電池であってもよい。硫黄電池とは、正極活物質 1a として単体硫黄を用いた電池をいう。全固体電池 100 は、リチウム硫黄電池 (L i S 電池) であってもよく、ナトリウム硫黄電池 (N a S 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。

【0050】

3. 正極合材の製造方法

図 3 に正極合材の製造方法の一例を示す。図 3 に示す正極合材の製造方法 S 10 は、S 元素を有する正極活物質と、B 元素及び S 元素を有する硫化物と、導電助剤とを含有し、且つ、L i 元素を実質的に含有しない原料を準備する準備工程 S 1、及び、前記原料を混合して正極合材を得る混合工程 S 2、を備えている。ここで、製造方法 S 10 においては、混合工程 S 2 における前記原料の混合条件を調整することで、前記 S 元素を有する正極活物質 1a と、前記 B 元素及び前記 S 元素を有する含硫化合物 1b と、前記導電助剤 1c とを含有し、前記 L i 元素を実質的に含有せず、C u K α 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が 0.56 以上である前記正極合材 1 を得る。

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0051】

3. 1. 原料の準備

準備工程 S 1 は、S 元素を有する正極活物質と、B 元素及び S 元素を有する硫化物と、導電助剤とを含有し、L i 元素を実質的に含有しない原料を準備する工程である。原料は、自ら作製してもよく、他者から購入してもよい。

【0052】

原料は、正極活物質、硫化物及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、原料は上述の通り L i 元素を実質的に含有しない。原料は N a 元素を実質的に含有していなくてもよいし、P 元素を実質的に含有していなくてもよい。

【0053】

正極活物質は、上述の通り、単体硫黄であってもよい。単体硫黄は純度が高いことが好ましい。一方、B 元素及び S 元素を有する硫化物としては、例えば、 B_2S_3 が挙げられる。原料は、硫化物として、B 元素の硫化物のみを含有していてもよく、M 元素の硫化物をさらに含有していてもよく、B 元素と M 元素との複合硫化物を含有していてもよい。M 元素の硫化物としては、例えば、 GeS_2 、 SnS_2 、 SiS_2 、 Al_2S_3 が挙げられる。原料は、M 元素の硫化物を 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。導電助剤については、上述の通りであり、ここでは説明を省略する。

【0054】

原料における正極活物質の含有量は、例えば、10 質量% 以上であってもよく、20 質量% 以上であってもよく、25 質量% 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、原料における正極活物質の含有量は、例えば、80 質量% 以下であってもよく、70 質量% 以下であってもよく、60 質量% 以下であってもよい。正極活物質の含有量が多すぎると、正極合材のイオ

10

20

30

40

50

ン伝導性や電子伝導性が不足する場合がある。

【0055】

原料における硫化物（特に、B元素及びS元素を含有する硫化物）の含有量は、例えば、10質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよい。硫化物の含有量が少なすぎると、正極合材のイオン伝導性が不足する場合がある。一方、原料における硫化物の含有量は、例えば、80質量%以下であってもよく、70質量%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。

【0056】

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

【0057】

原料において、正極活物質に対する硫化物（特に、B元素及びS元素を含有する硫化物）の質量比は、特に限定されるものではない。例えば、原料におけるS元素に対するB元素のモル比B/Sが0.44以上1.60以下となるように、正極活物質と硫化物との混合比を調整してもよい。

【0058】

20

3. 2. 原料の混合

混合工程S2は、上記の原料を混合して正極合材を得る工程である。原料を混合する手段は特に限定されるものではない。例えば、メカニカルミリングによって原料を混合してもよい。メカニカルミリングにより、原料をより容易に非晶質化することができる。

【0059】

メカニカルミリングは、機械的エネルギーを付与しながら原料を混合する方法であればよい。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る。原料の非晶質化を一層容易とする観点から、遊星型ボールミルを採用してもよい。

【0060】

30

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、例えば、硫化水素が発生しない程度の非プロトン性を有するものが挙げられる。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。

【0061】

混合工程S2においては、原料の混合条件を調整することで、前記S元素を有する正極活物質1aと、前記B元素及び前記S元素を有する含硫化合物1bと、前記導電助剤1cとを含有し、前記Li元素を実質的に含有せず、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$

とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とした場合に、下記式で定義される規格値が0

40

56以上である前記正極合材を得る。例えば、混合工程S2において遊星型ボールミルを用いる場合、容器に原料及び粉碎用ボールを加え、所定の台盤回転数及び時間で処理を行う。台盤回転数は、200rpm以上であってもよいし、300rpm以上であってもよいし、510rpm以上であってもよい。一方、台盤回転数は、800rpm以下であってもよいし、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、30分間以上であってもよいし、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、100時間以下であってもよいし、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や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以下であってもよい。

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）で行ってもよい。

50

【0062】

4. 補足

上記形態は本開示の技術の一例である。本開示の技術は上記形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0063】

以下、実施例を示しつつ本開示の技術についてさらに説明するが、本開示の技術は以下の形態に限定されるものではない。

【0064】

1. 不可逆容量の評価

10

1. 1. 実施例 1

1. 1. 1. 正極合材の作製

単体硫黄（正極活物質、高純度化学社製）と、 B_2S_3 （硫化物）と、VGC F（導電助剤）とを準備した。これらを、下記表 1 記載の質量比となるように秤量し、乳鉢で 15 分間混練して、原料を得た。得られた原料を遊星ボールミルの容器（45 cc、 ZrO_2 製）に投入し、さらに ZrO_2 ボール（ $\phi = 4$ mm、96 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 P 7）に取り付け、1 時間メカニカルミリング（台盤回転数 500 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 500 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。

20

【0065】

1. 1. 2. 全固体電池の作製

1 cm² のセラミックス製の型に固体電解質を 100 mg 入れ、1 ton/cm² でプレスし、固体電解質層を得た。その片側に正極合材を 7.8 mg（目付量：7.8 mg/cm²）入れ、6 ton/cm² でプレスして正極合材層を形成した。その逆側に、負極活物質層であるリチウム金属箔を配置して、1 ton/cm² でプレスすることで、発電要素を得た。正極合材層側に Al 箔（正極集電体）、負極活物質層側に 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。

【0066】

1. 2. 実施例 2～7 及び比較例 1～3

30

下記表 1 に記載の質量比となるように各材料を秤量し、メカニカルミリング条件を適宜調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、正極合材及び全固体電池を作製した。尚、比較例 1 については、 B_2S_3 に替えて P_2S_5 を用いるものとした。

【0067】

【表 1】

	S [g]	B_2S_3 [g]	P_2S_5 [g]	C [g]	質量比 B_2S_3/S	質量比 P_2S_5/S	モル比 B/S	モル比 P/S
比較例 1	1.050	—	0.385	0.570	—	0.37	—	0.08
比較例 2	1.050	0.193	—	0.570	0.18	—	0.10	—
比較例 3	1.050	0.386	—	0.570	0.37	—	0.20	—
実施例 1	1.050	0.852	—	0.570	0.81	—	0.44	—
実施例 2	1.050	1.157	—	0.570	1.10	—	0.60	—
実施例 3	1.050	1.543	—	0.570	1.47	—	0.80	—
実施例 4	1.050	1.928	—	0.570	1.84	—	1.00	—
実施例 5	1.050	2.314	—	0.570	2.20	—	1.20	—
実施例 6	1.050	2.700	—	0.570	2.57	—	1.40	—
実施例 7	1.050	3.986	—	0.570	3.80	—	1.60	—

40

50

【0068】

1. 3. 評価方法

1. 3. 1. X線回折

実施例1～7及び比較例1～3の各々の正極合材に対して、CuK α 線を用いたX線回折(XRD)測定を行った。結果を図4に示す。図4に示す結果や非特許文献1のFig. 1(a)に記載された結果から以下のことが分かる。すなわち、実施例1～7では、 $2\theta = 10^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内にブロードなピーク(ハローパターン)が確認されるとともに、 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ の範囲内に現れる原料残留物に由来するピークが小さい。一方、比較例1～3や非特許文献1のFig. 1(a)においては、 $2\theta = 10^\circ \sim 20^\circ$ の範囲内のブロードなピークが確認されず、確認されたとしてもごくわずかなピークであり、さらに、比較例2～3については、 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ の範囲内に現れる原料残留物に由来するピークが大きい。

10

【0069】

得られたX線回折測定結果から、 $2\theta = 11.5^\circ$ の回折強度を $I_{11.5}$ とし、 $2\theta = 23.1^\circ$ の回折強度を $I_{23.1}$ とし、 $2\theta = 40^\circ$ の回折強度を I_{40} とし、下記式で定義される規格値を算出した。この規格値は、非晶質性の指標であり、規格値が大きいほど、非晶質性が高いことを意味する。実施例1～7及び比較例1～3の各々について算出した規格値を下記表2に示す。

規格値 = $(I_{11.5} - I_{40}) / (I_{23.1} - I_{40})$

【0070】

20

1. 3. 2. 不可逆容量及びクーロン効率の測定

実施例1～7及び比較例1～3に係る全固体電池に対して、各々、充放電試験を行った。充放電試験は、以下の手順で行った。まず、作製後1分以上経過した全固体電池の開回路電圧(OCV)を測定した。次に、 60°C の環境下で $C/10$ ($456\mu\text{A}/\text{cm}^2$)で 1.5V (vs Li/Li $^+$)まで放電し、10分休止し、 $C/10$ で 3.1V まで充電した。これにより、初回放電容量及び初回充電容量を測定した。また、初回放電容量と初回充電容量との差を不可逆容量として求め、初回放電容量に対する初回充電容量の割合をクーロン効率として求めた。結果を下記表2及び図5に示す。

【0071】

【表2】

30

	充放電電流 [$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	目付量 [mg/cm^2]	規格値	初回 放電容量 [mAh/cm^2]	初回 充電容量 [mAh/cm^2]	不可逆 容量 [mAh/cm^2]	クーロン 効率 [%]
比較例1	456	7.8	1.11	6.00	1.47	4.53	24.5
比較例2	456	7.8	0.31	1.86	0.06	1.80	3.1
比較例3	456	7.8	0.39	3.64	0.36	3.28	9.9
実施例1	456	7.8	0.56	3.95	2.37	1.58	60.0
実施例2	456	7.8	1.08	4.97	3.49	1.48	70.2
実施例3	456	7.8	0.97	4.29	2.84	1.46	66.1
実施例4	456	7.8	1.07	4.10	2.69	1.41	65.7
実施例5	456	7.8	0.86	3.07	1.99	1.09	64.7
実施例6	456	7.8	0.81	3.15	1.92	1.23	60.9
実施例7	456	7.8	0.82	2.47	1.49	0.98	60.2

40

【0072】

表2及び図5に示すように、B元素を含有するとともに規格値が0.56以上である正極合材(実施例1～7)は、B元素を含まない正極合材(比較例1)や規格値が0.56未

50

満である正極合材（比較例 2～3）よりも不可逆容量が少なく、二次電池としての初回充放電時のクーロン効率が高い（60%以上）。

【0073】

2. 過放電耐性の評価

本発明者の知見によると、正極合材において硫化物として P_2S_5 を用いた場合においても、正極合材の非晶質性を高めることで、不可逆容量を小さくすることができる（本出願と同じ出願人による未公開先願：特願2018-106324を参照）。しかしながら、本発明者の新たな知見によると、硫化物として P_2S_5 を用いた場合、電池電圧 1.5 V 以下で、P の還元による副反応が生じて正極が劣化する場合があります、充放電サイクルを重ねる毎に電池の放電容量が低下する虞がある。これに対し、硫化物として B_2S_3 を用いた場合、正極合材において B が高い耐還元性を発揮し、充放電サイクルを重ねても、電池の放電容量が低下し難い。以下、このような P に対する B の優位性について実施例を示しつつ説明する。

10

【0074】

2. 1. 参考例

下記表 3 に記載の質量比となるように各材料を秤量し、メカニカルミリング条件を適宜調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、正極合材及び全固体電池を作製した。

【0075】

【表 3】

20

	S [g]	B_2S_3 [g]	P_2S_5 [g]	C [g]	質量比 B_2S_3/S	質量比 P_2S_5/S	モル比 B/S	モル比 P/S
参考例	1.050	-	0.852	0.570	-	0.81	-	0.15

【0076】

2. 2. 実施例

上記実施例 2 及び実施例 3 と同様に、各々、正極合材及び全固体電池を作製した。

【0077】

2. 3. 評価条件

30

2. 3. 1. 規格値及びクーロン効率

参考例に係る全固体電池に対して上記と同様にして X 線回折による規格値の測定を行った。また、上記と同様にして充放電試験を行い、初回充放電時のクーロン効率を測定した。結果を下記表 4 に示す。

【0078】

2. 3. 2. 過放電試験時の放電容量維持率

作製した電池に対して、60℃の環境下で $C/10$ ($456 \mu A/cm^2$) で 1 V (vs Li/Li^+) まで放電し、10分休止し、 $C/10$ で 3.1 V まで充電する充放電サイクルを繰り返し、初回サイクルにおける放電容量を 100% として、2 サイクル目以降における放電容量維持率を確認した。初回サイクルに対する 5 サイクル目の放電容量維持率を下記表 4 に示す。また、初回サイクルから 5 サイクル目までの放電容量維持率の推移を図 6 に示す。さらに、参考例に係る充放電曲線（初回～5 サイクル）を図 7 に、実施例 2 に係る充放電曲線（初回～5 サイクル）を図 8 に、実施例 3 に係る充放電曲線（初回～5 サイクル）を図 9 に、各々示す。

40

【0079】

50

【表 4】

	規格値	クーロン 効率 [%]	放電容量 維持率 [%]
参考例	1.30	64.7	89.7
実施例 2	1.08	70.2	99.6
実施例 3	0.97	66.1	99.8

10

【0080】

表 4 及び図 6～9 に示すように、正極合材の原料として P_2S_5 を用いた参考例は、充放電サイクルを重ねる毎に、放電容量が徐々に低下する。一方、正極合材の原料として B_2S_3 を用いた実施例 2 及び 3 は、いずれも、充放電サイクルを重ねても放電容量がほとんど低下しない。このように、P 元素及び S 元素を有する含硫化合物を含有する正極合材と比較して、B 元素及び S 元素を有する含硫化合物を含有する正極合材のほうが、過放電耐性が高い。

20

【0081】

3. 補足

尚、上記実施例では、正極活物質として単体硫黄を用い、硫化物として B_2S_3 のみを用い、導電助剤として炭素材料である VGC F を用いた場合を例示したが、本開示の技術はこの形態に限定されるものではない。正極活物質は S 元素を有するものであれば同様の効果を発揮できるものと考えられ、硫化物は B 元素及び S 元素を有するものであれば同様の効果を発揮できるものと考えられ、導電助剤は導電性を有するもの（各種炭素材料のほか金属材料でも可）であれば同様の効果を発揮できるものと考えられる。また、所望の効果が得られる範囲で、 B_2S_3 以外の硫化物やその他の添加剤等を含有させ得ることも言うまでもない。

30

【産業上の利用可能性】

【0082】

本開示の正極合材を用いた全固体電池は、車搭載用等の大型電源から携帯端末用等の小型電源まで広く利用可能である。

【符号の説明】

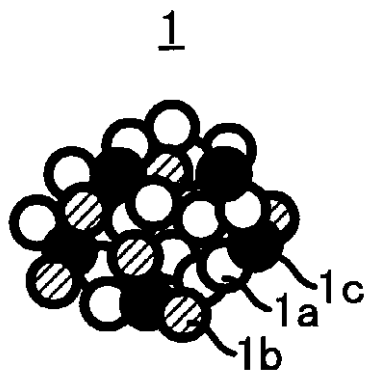
【0083】

- 1 正極合材
- 1 a 正極活物質
- 1 b 含硫化合物
- 1 c 導電助剤
- 2 負極活物質
- 3 固体電解質
- 10 正極合材層
- 20 負極活物質層
- 30 固体電解質層
- 40 正極集電体
- 50 負極集電体
- 100 全固体電池

40

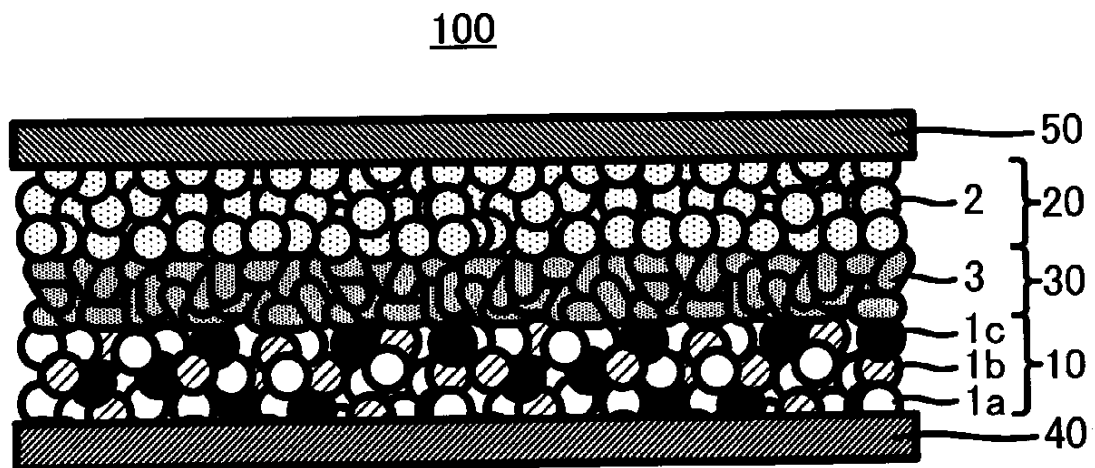
50

【図 1】



10

【図 2】



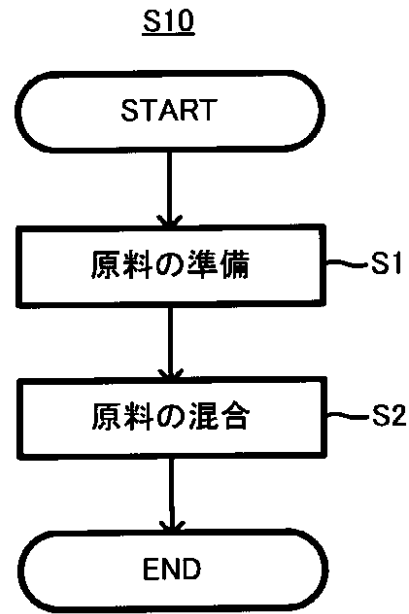
20

30

40

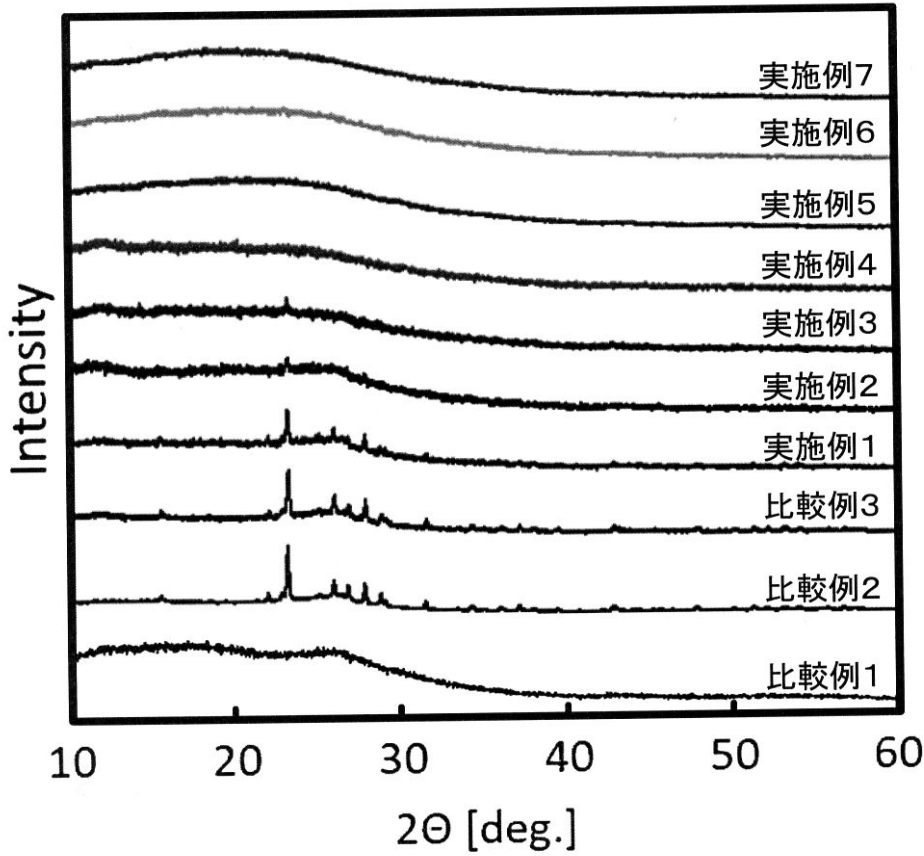
50

【図3】



10

【図4】



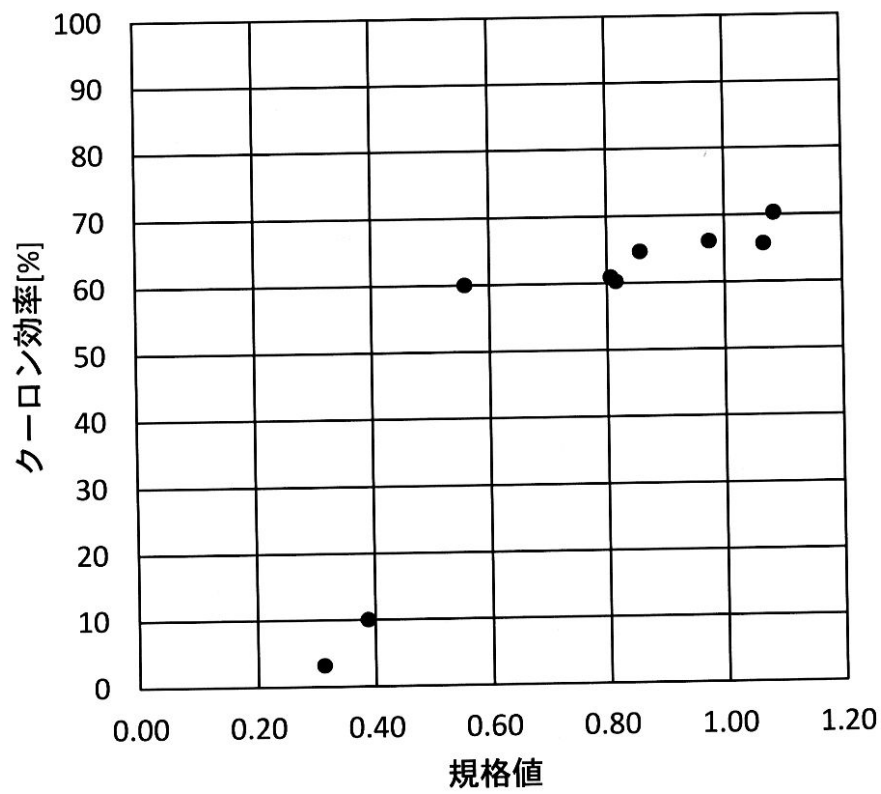
20

30

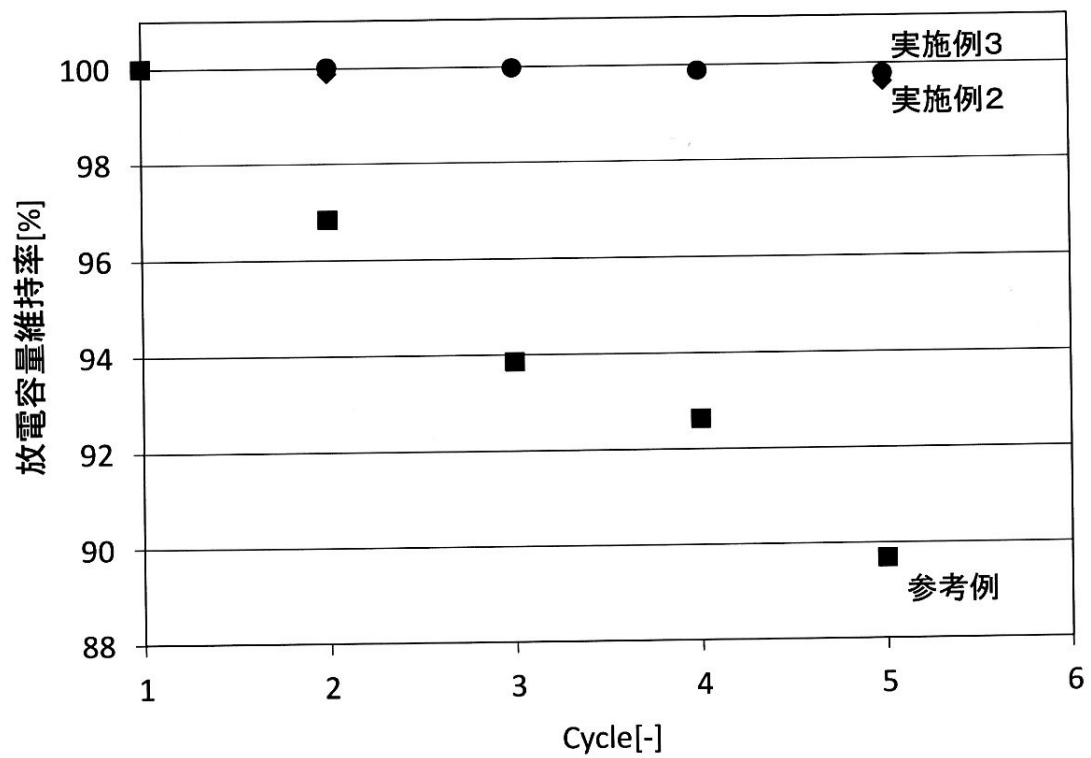
40

50

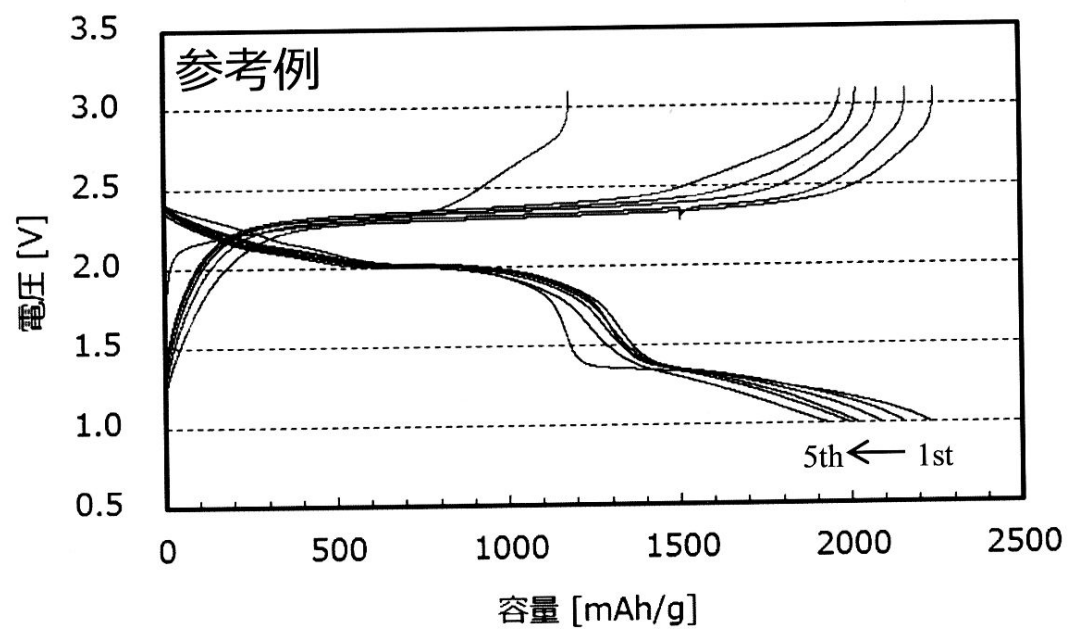
【図5】



【図6】



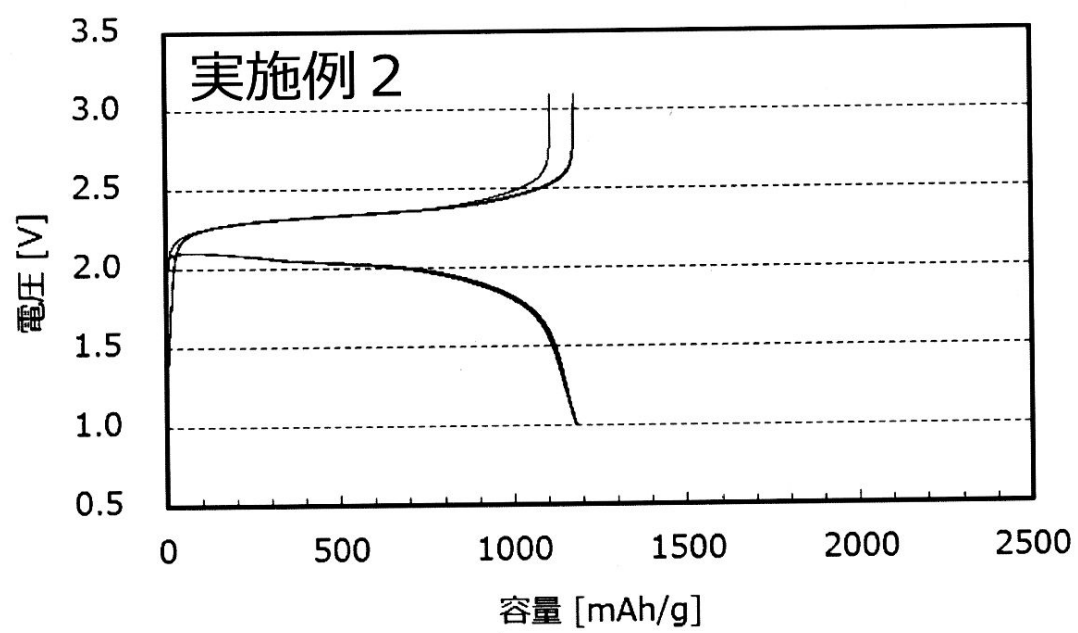
【図 7】



10

20

【図 8】

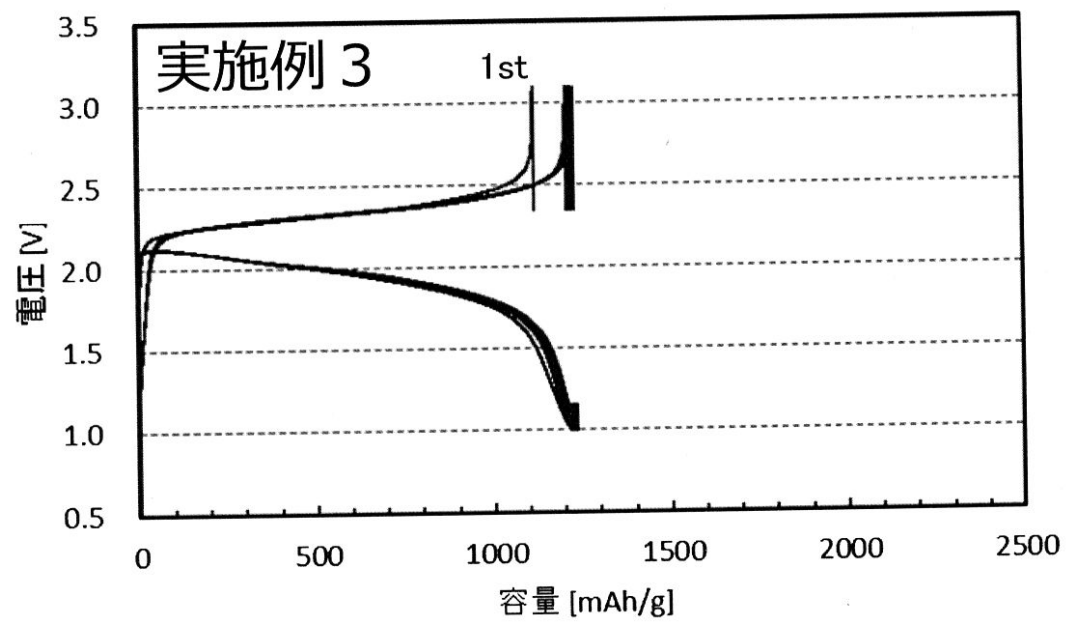


30

40

50

【図9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 福井 晃三

- (56)参考文献 特開2001-250535 (JP, A)
特表2017-519330 (JP, A)
国際公開第2013/015321 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00- 4/62
H01M 10/05-10/0587