

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7017123号
(P7017123)

(45)発行日 令和4年2月8日(2022.2.8)

(24)登録日 令和4年1月31日(2022.1.31)

(51)Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)
H O 1 M 4/62 (2006.01)
H O 1 M 10/0562 (2010.01)
H O 1 M 10/052 (2010.01)
H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/13
H O 1 M 4/62
H O 1 M 10/0562
H O 1 M 10/052
H O 1 M 4/139

Z

請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-106351(P2018-106351)
(22)出願日 平成30年6月1日(2018.6.1)
(65)公開番号 特開2019-212444(P2019-212444A)
(43)公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)
審査請求日 令和2年9月23日(2020.9.23)

(73)特許権者 000003207
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 100101203
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
審査官 儀同 孝信

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極合材、全固体電池およ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、M元素(Mは、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、
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、0mol%以上、4mol%以下である、正極合材。

【請求項2】

前記Mは、Ge、Sn、BまたはAlである、請求項1に記載の正極合材。

【請求項3】

前記導電助剤として炭素材料を含有する、請求項1または請求項2に記載の正極合材。

【請求項4】

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、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、
前記正極層に含まれる全ての元素に対するLi元素の割合が、0mol%以上、4mol%以下である、全固体電池。

【請求項5】

S元素を有する正極活物質と、M元素(Mは、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、導電助剤とを含有する原料混合物を準備する準備工程と、

10

20

前記原料混合物に、メカニカルミリングを行うメカニカルミリング工程と、
を有し、

前記原料混合物に含まれる全ての元素に対するLi元素の割合が、0 mol %以上、4 mol %以下である、正極合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、正極合材に関する。

【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、自動車産業界等においても、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。

【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 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。

【0004】

また、特許文献1には、硫黄及び／又はその放電生成物と、イオン伝導性物質と、導電材料で被覆された活性炭とを有する正極合材が開示されている。また、特許文献2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の層とを有する全固体リチウム硫黄電池が開示されている。なお、特許文献3には、 $Li_2S-LiI-LiBr$ または Li_2S-LiI を正極活物質として用いた全固体二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-176849号公報

【特許文献2】特開2017-168434号公報

【特許文献3】国際公開第2016/063877号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】N. Tanibata et al., "A novel discharge-charge mechanism of a S- P_2S_5 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】

【0007】

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、高容量な正極合材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】

【0008】

本開示においては、S元素を有する正極活物質と、M元素(Mは、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、正極合材を提供する。

【0009】

本開示によれば、M元素を有する含硫化合物を含有し、Li元素を実質的に含有しないことから、高容量な正極合材とすることができる。

10

20

30

40

50

【0010】

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。

【0011】

上記開示においては、上記正極合材が、上記導電助剤として炭素材料を含有していてもよい。

【0012】

また、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、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、全固体電池を提供する。

10

【0013】

本開示によれば、正極層が、M元素を有する含硫化合物を含有し、Li元素を実質的に含有しないことから、高容量な全固体電池とすることができる。

【0014】

また、本開示においては、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、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準備工程と、上記原料混合物に、メカニカルミリングを行うメカニカルミリング工程と、を有する、正極合材の製造方法を提供する。

20

【0015】

本開示によれば、M元素を有する硫化物を含有し、Li元素を実質的に含有しない原料混合物を用いることにより、高容量な正極合材を得ることができる。

【発明の効果】

【0016】

本開示における正極合材は、高容量であるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【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。

30

【図3】実施例1における原料（GeS₂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2における原料（SnS₂およびS）および実施例2で得られた正極合材に対するXRD測定の結果である。

【図5】実施例3における原料（SiS₂およびS）および実施例3で得られた正極合材に対するXRD測定の結果である。

【図6】比較例1における原料（P₂S₅およびS）および比較例1で得られた正極合材に対するXRD測定の結果である。

【図7】実施例1～3および比較例1で得られた全固体電池に対する充放電試験の結果である。

40

【図8】実施例1～3および比較例1で得られた全固体電池に対する充放電試験の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本開示における正極合材、全固体電池および正極合材の製造方法について、詳細に説明する。

【0019】

A. 正極合材

本開示における正極合材は、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、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

50

。さらに、本開示における正極合材は、Li元素を実質的に含有しない。

【0020】

本開示によれば、M元素を有する含硫化合物を含有し、Li元素を実質的に含有しないことから、高容量な正極合材とすることができる。

【0021】

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。 P_2S_5 (特にP元素)は耐水性が低いため、このような正極合材を用いた電池は、容量が低くなりやすい。これに対して、本開示における正極合材は、M元素として、P元素以外の元素を用いていることから、高容量な正極合材とすることができる。

10

【0022】

また、本開示における正極合材は、Li元素を実質的に含有しないことから、容量の低下を抑制できる。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 Li_2S を用いたイオン伝導体を用いた場合、 Li_2S 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合材は、Li元素(すなわち、 Li_2S)を実質的に含有しないため、容量の低下を抑制できる。

【0023】

「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%以下であつてもよく、8mol%以下であつてもよく、4mol%以下であつてもよく、0mol%であつてもよい。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%以下であつてもよく、8mol%以下であつてもよく、4mol%以下であつてもよく、0mol%であつてもよい。

20

【0024】

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 S_8 硫黄が挙げられる。 S_8 硫黄は、 α 硫黄(斜方硫黄)、 β 硫黄(単斜硫黄)、 γ 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つてもよい。

30

【0025】

正極合材が正極活物質として単体硫黄を含有する場合、正極合材は、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 α 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、 $\pm 0.30^\circ$ であつてもよく、 $\pm 0.10^\circ$ であつてもよい。

【0026】

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、正極合材は、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、正極合材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。

40

【0027】

2. 含硫化合物

本開示における含硫化合物は、M元素(Mは、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。

【0028】

50

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 Li_2S ）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 Li_2S ）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されるため、放電反応が進行しやすい。

【0029】

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、 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、 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。

【0030】

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 ）を有していてもよく、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。

【0031】

正極合材は、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。 GeS_2 の典型的なピークは、CuK α 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 α 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 α 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、 $\pm 0.30^\circ$ であつてもよく、 $\pm 0.10^\circ$ であつてもよい。

【0032】

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、正極合材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。

【0033】

3. 導電助剤

導電助剤は、正極合材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、正極合材において分散して存在することが好ましい。

【0034】

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

10

20

30

40

50

、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。なお、正極合材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。

【0035】

4. 正極合材

本開示における正極合材は、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、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。正極合材は、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。

10

【0036】

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。

【0037】

また、本開示における正極合材は、P元素を含有していてもよく、P元素を含有してなくてもよい。前者の場合、正極合材は、含硫化合物として、P元素およびS元素を有する含硫化合物を含有することが好ましい。さらに、含硫化合物は、P元素のオルト構造体を含有することが好ましい。P元素のオルト構造体は、具体的には、 PS_4 構造体である。また、含硫化合物は、P元素の硫化物（例えば P_2S_5 ）を含有していてもよい。さらに、正極合材は、XRD測定において、 P_2S_5 のピークを有していてもよく、有してなくてもよい。 P_2S_5 の典型的なピークは、CuK α 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。

20

【0038】

B. 全固体電池

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、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、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。

30

【0039】

本開示によれば、正極層が、M元素を有する含硫化合物を含有し、Li元素を実質的に含有しないことから、高容量な全固体電池とすることができる。

【0040】

1. 正極層

40

正極層は、S元素を有する正極活物質と、M元素（Mは、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。正極活物質、含硫化合物、導電助剤およびその他の事項については、上記「A. 正極合材」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0041】

正極層の厚さは、例えば、 $0.1\mu m$ 以上、 $1000\mu m$ 以下である。また、正極層は、例えば、上述した正極合材をプレスすることにより、得ることができる。

【0042】

2. 負極層

50

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。

【0043】

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(PVDF)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、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0044】

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。

【0045】

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および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。

20

【0046】

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。

30

【0047】

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。

【0048】

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。

40

【0049】

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

50

、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】

C. 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（GeS₂）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。

10

【0051】

本開示によれば、M元素を有する硫化物を含有し、Li元素を実質的に含有しない原料混合物を用いることにより、高容量な正極合材を得ることができる。また、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。

【0052】

1. 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、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。

20

【0053】

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。

【0054】

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_xS_y）としては、例えば、GeS₂、SnS₂、SiS₂、B₂S₃、Al₂S₃が挙げられる。原料混合物は、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。また、原料混合物は、Pの硫化物（例えばP₂S₅）を含有していてもよく、含有していなくてもよい。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。

30

【0055】

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。

40

【0056】

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。

【0057】

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

50

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。

【0058】

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。

【0059】

2. 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。

【0060】

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。

【0061】

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 of 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。

【0062】

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ZrO₂、Al₂O₃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。

【0063】

3. 正極合材

上述した製造方法により得られる正極合材については、上記「A. 正極合材」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、本開示においては、上述した製造方法により得られることを特徴とする正極合材を提供することもできる。

【0064】

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。

【実施例】

【0065】

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。

【0066】

[実施例1]

(正極合材の作製)

10

20

30

40

50

単体硫黄（正極活物質、高純度化学製）、 GeS_2 （硫化物）およびVGC F（導電助剤）を準備した。これらを、表1記載の重量比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（45cc、 ZrO_2 製）に投入し、さらに ZrO_2 ボール（ $\phi=4\text{mm}$ 、96g）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510rpm）、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510rpm）、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。

【0067】

（全固体電池の作製）

1cm^2 のセラミックス製の型に固体電解質を100mg入れ、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスし、固体電解質層を得た。その片側に正極合材を7.8mg入れ、 $6\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスして正極層を作成した。その逆側に、負極層であるリチウム金属箔を配置して、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスすることで、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。

【0068】

【実施例2】

硫化物として SnS_2 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。

【0069】

【実施例3】

硫化物として SiS_2 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。

【0070】

【比較例1】

硫化物として P_2S_5 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。

【0071】

【評価】

（X線回折測定）

実施例1～3および比較例1における原料（硫化物および単体硫黄）、および、実施例1～3および比較例1で得られた正極合材に対して、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折（XRD）測定を行った。その結果を図3～図6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（ GeS_2 ）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。同様の傾向が、図4～図6においても確認された。

【0072】

（充放電試験）

実施例1～3および比較例1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、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 の環境下で充放電を行った。

- ・1サイクル目： $\text{C}/10$ （ $456\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）で1.5V（vs Li/Li^+ ）まで放電し、10分休止する。
- ・2～6サイクル目： $\text{C}/10$ で3.1Vまで充電し、10分休止し、 $\text{C}/10$ で1.5Vまで放電し、10分休止する。
- ・7サイクル目： $\text{C}/10$ で3.1Vまで充電し、10分休止し、 $\text{C}/3$ で1.5Vまで放電し、10分休止し、 $\text{C}/10$ で1.5Vまで放電し、10分休止する。
- ・8サイクル目： $\text{C}/10$ で3.1Vまで充電し、10分休止し、1Cで1.5Vまで放電し、10分休止し、 $\text{C}/10$ で1.5Vまで放電し、10分休止する。

10

20

30

40

50

- ・ 9 サイクル目：C / 10 で 3.1 V まで充電し、10 分休止し、2 C で 1.5 V まで放電し、10 分休止し、C / 10 で 1.5 V まで放電し、10 分休止する。
- ・ 10 ～ 40 サイクル目：C / 10 で 3.1 V まで充電し、10 分休止し、C / 10 で 1.5 V まで放電し、10 分休止する。

【0073】

40 サイクル後の放電容量の結果を表 1 および図 7 に示す。また、比較例 1 の放電容量を 1 とした場合における、実施例 1 ～ 3 の放電容量（容量比）を表 1 および図 8 に示す。

【0074】

【表 1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
S [g]	1.050	1.050	0.867	1.188
M _x S _y [g]	P ₂ S ₅ 0.852	GeS ₂ 0.852	SnS ₂ 1.035	SiS ₂ 0.714
C [g]	0.570	0.570	0.570	0.570
M _x S _y /S 重量比	0.81	0.81	1.19	0.60
M/S モル比	0.15	0.14	0.15	0.15
容量 [mAh]	0.73	0.99	0.99	0.87
容量比	1.00	1.36	1.36	1.19

【0075】

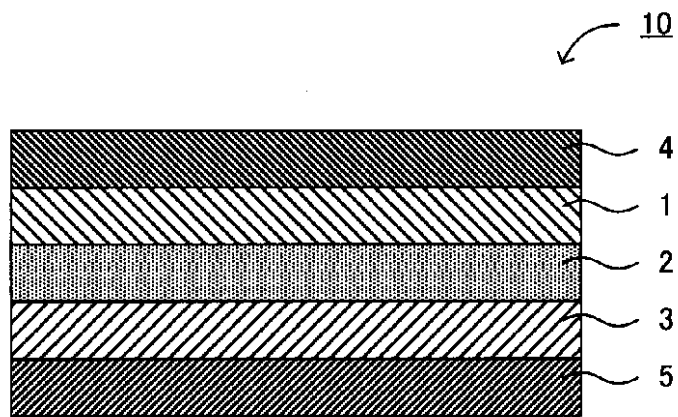
表 1、図 7 および図 8 に示すように、実施例 1 ～ 3 は、比較例 1 に比べて、充放電試験後における容量が高かった。その理由は、実施例 1 ～ 3 で用いた硫化物の M 元素（Ge 元素、Sn 元素および Si 元素）が、比較例 1 で用いた硫化物の P 元素よりも耐水性が高いためであると推測される。すなわち、比較例 1 では、P 元素の耐水性が低いため、低露点環境下であっても、充放電試験によって容量が低下しやすいが、実施例 1 ～ 3 では、Ge 元素、Sn 元素および Si 元素の耐水性が高いため、充放電試験による容量の低下を抑制できたと推測される。また、M 元素として、B 元素または Al 元素を用いた場合も、これらの元素は、P 元素よりも耐水性が高いため、同様の効果が期待される。

【符号の説明】

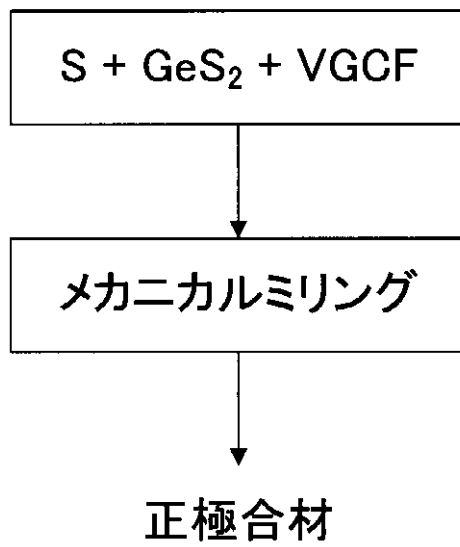
【0076】

- 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
- 10 … 全固体電池

【図1】



【図2】



10

20

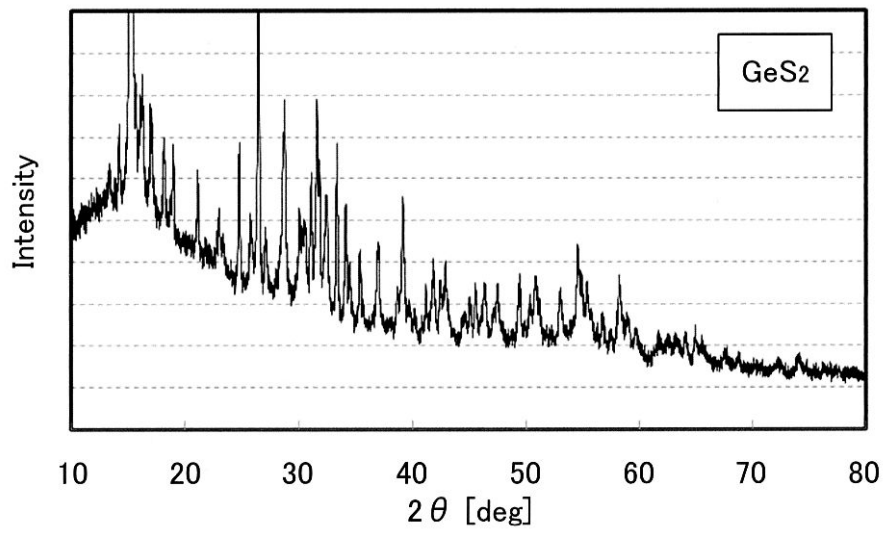
30

40

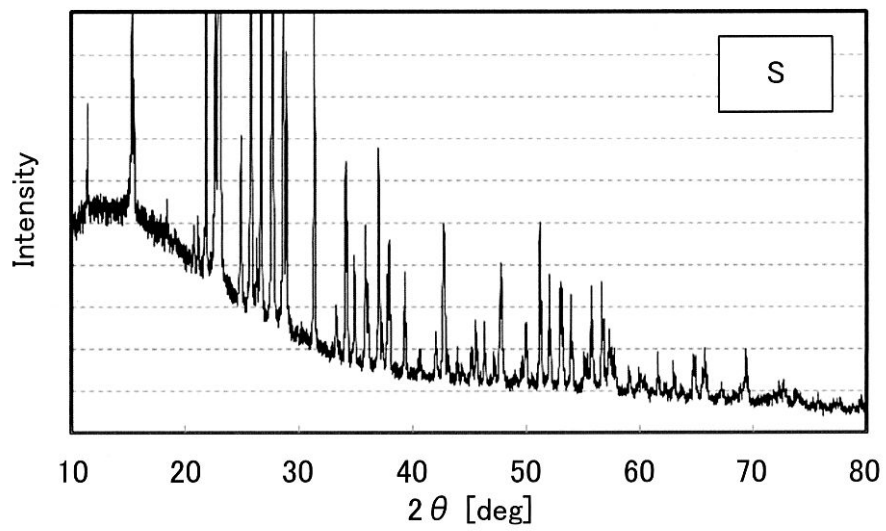
50

【図3】

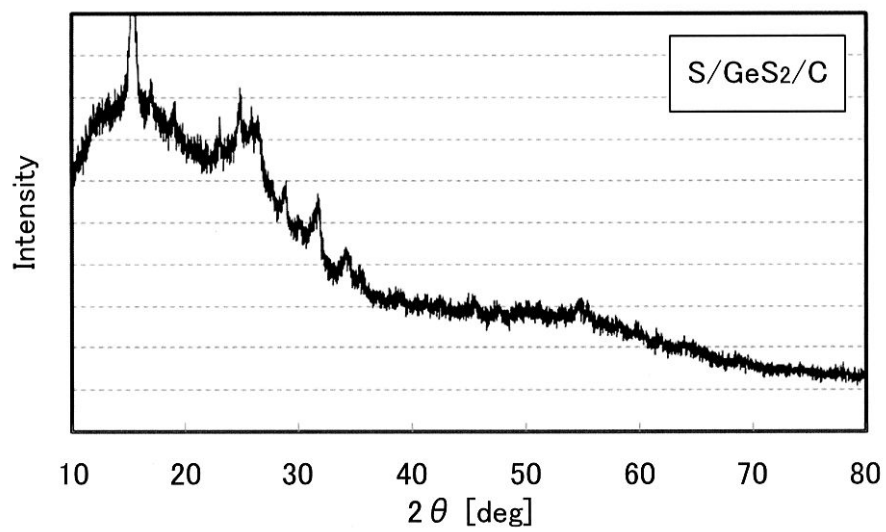
(a)



(b)



(c)



10

20

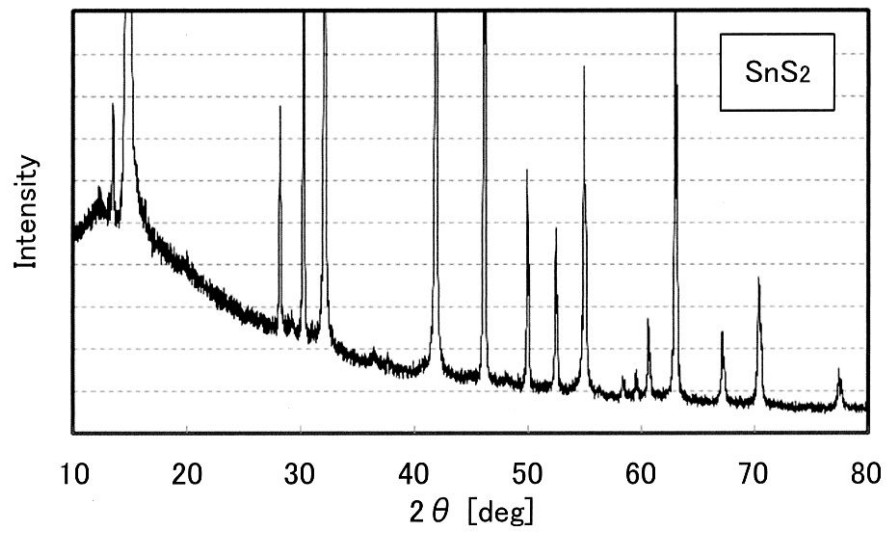
30

40

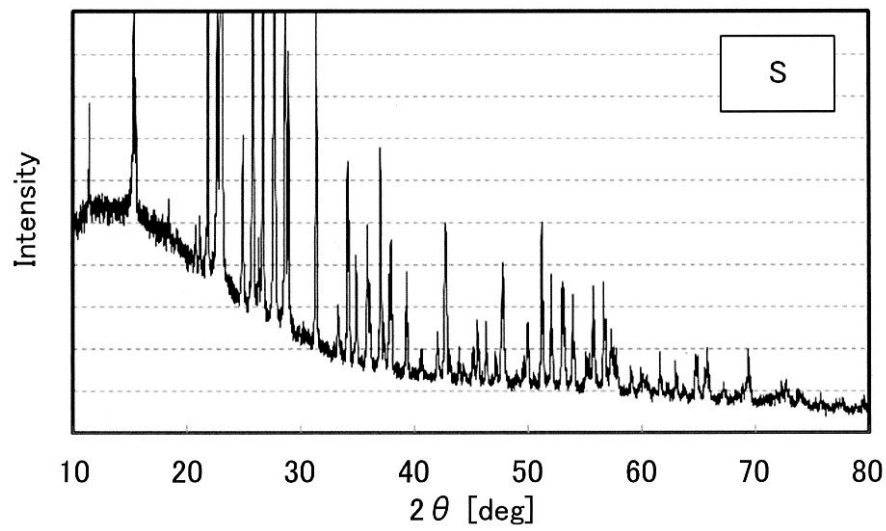
50

【図 4】

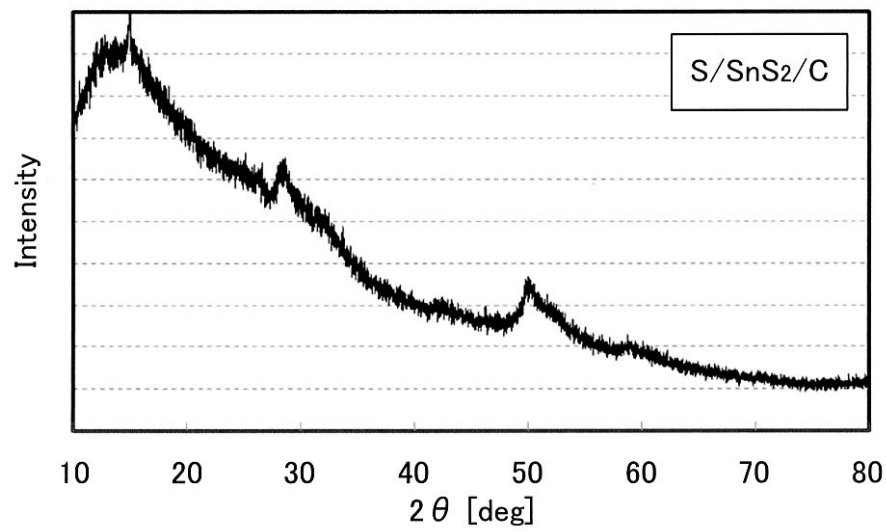
(a)



(b)



(c)



10

20

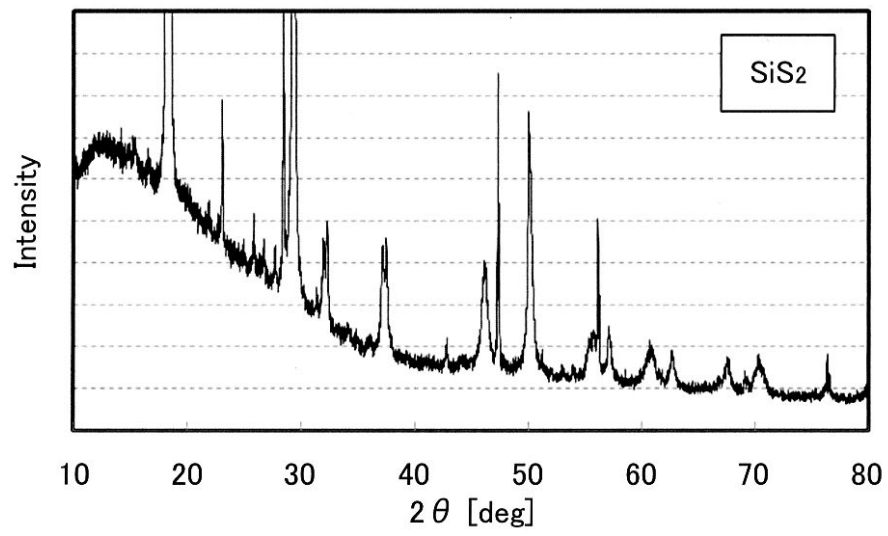
30

40

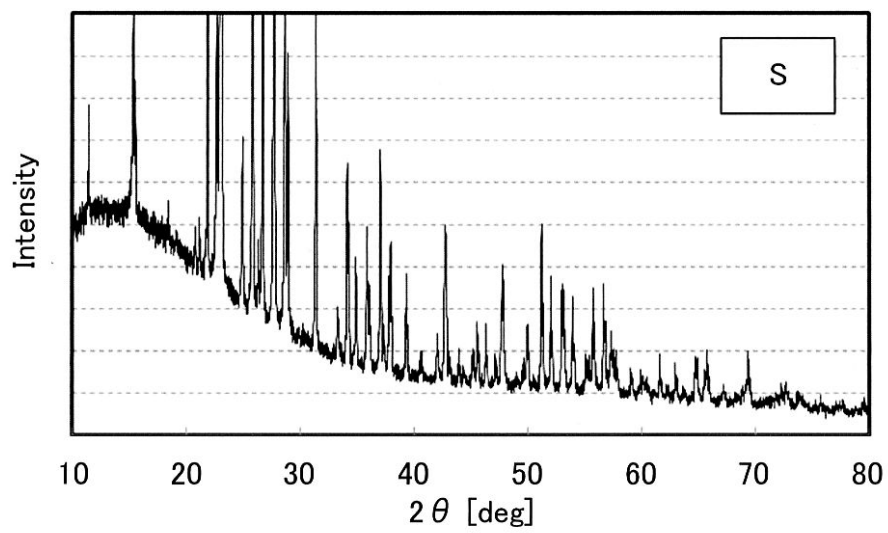
50

【図5】

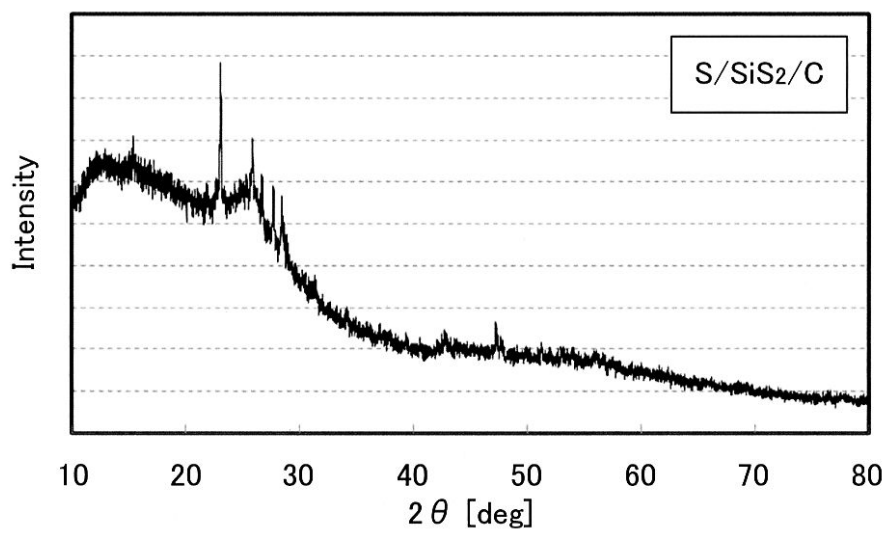
(a)



(b)



(c)



10

20

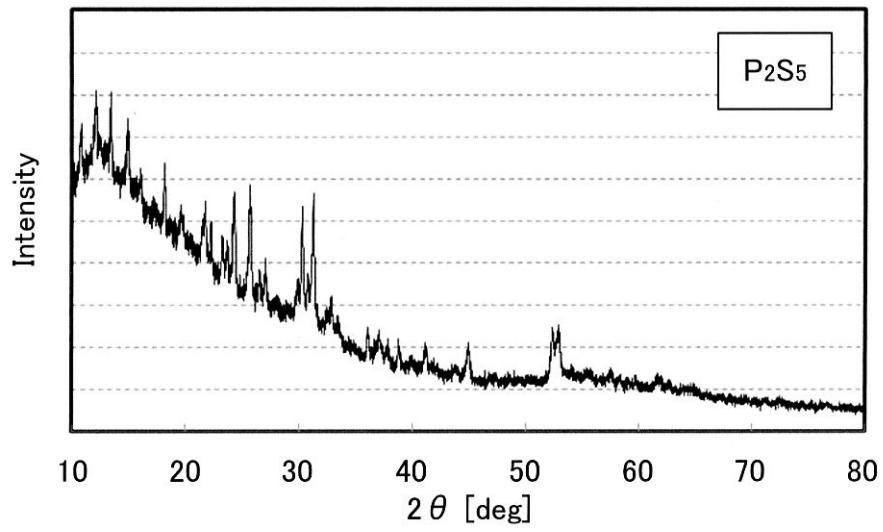
30

40

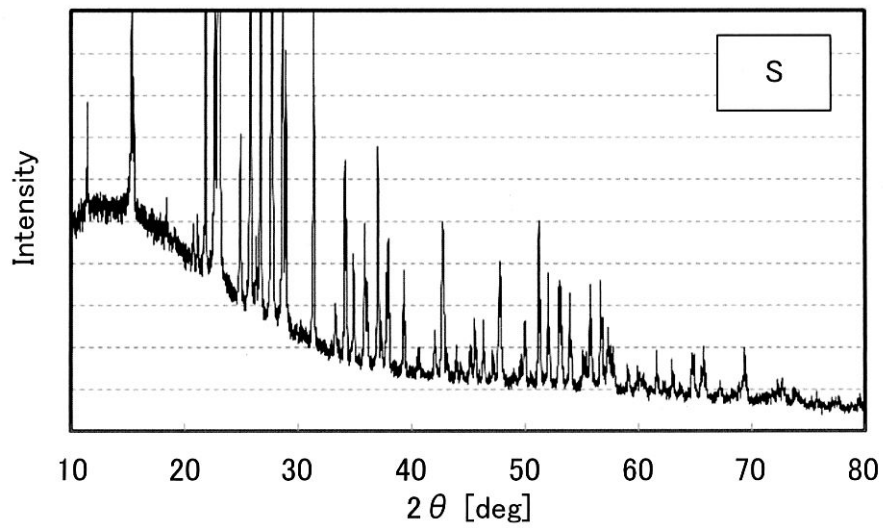
50

【図6】

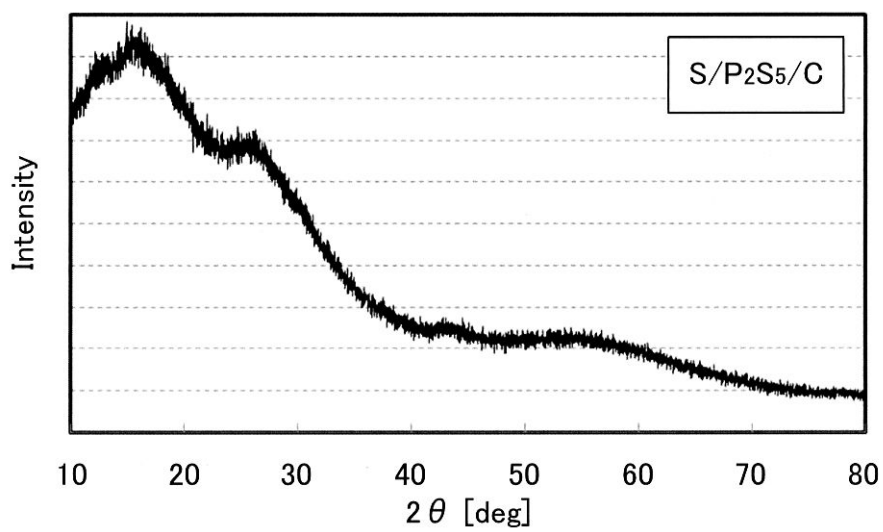
(a)



(b)



(c)



10

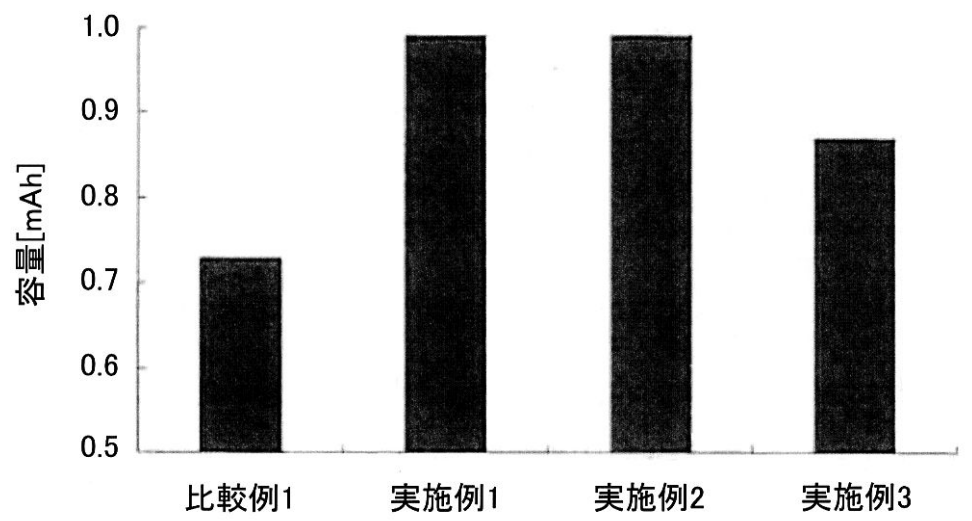
20

30

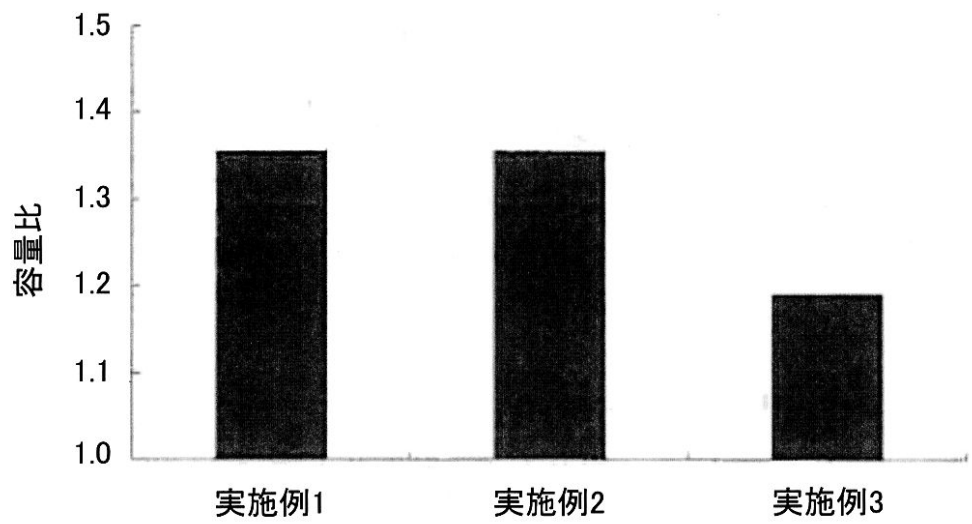
40

50

【図7】



【図8】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 2 0 4 3 2 (J P, A)
特開 2 0 1 4 - 1 6 0 5 7 2 (J P, A)
特開 2 0 1 5 - 0 0 5 4 5 2 (J P, A)
特開 2 0 1 7 - 0 4 1 4 3 4 (J P, A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 1 1 1 7 9 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 4 / 1 3 9
H 0 1 M 4 / 3 8