

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7077793号
(P7077793)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)Int.Cl.	F I	
H O 1 M 4/139 (2010.01)	H O 1 M 4/139	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	Z
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	A
請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2018-106334(P2018-106334)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	平成30年6月1日(2018.6.1)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2019-33067(P2019-33067A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	平成31年2月28日(2019.2.28)	(74)代理人	100101203
審査請求日	令和2年9月23日(2020.9.23)		弁理士 山下 昭彦
(31)優先権主張番号	特願2017-154670(P2017-154670)	(74)代理人	100104499
(32)優先日	平成29年8月9日(2017.8.9)		弁理士 岸本 達人
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(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】正極合材及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、
 Li_2S 及び M_xS_y (M はP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、 x 及び
 y は M の種類に応じてSとの電気的中性を与える整数)と、
単体硫黄を含む正極活物質と、
炭素材料を含む導電助剤と、
を含む原料混合物をメカニカルミリング処理によって作製する、
正極合材の製造方法。

【請求項2】

前記 M_xS_y は P_2S_5 である、請求項1に記載の正極合材の製造方法。

【請求項3】

前記原料混合物は、前記 Li_2S と前記 P_2S_5 を、60:40~90:10(モル比)
の割合で備える、請求項2に記載の正極合材の製造方法。

【請求項4】

前記原料混合物は、前記 M_xS_y として、 $M^1_xS_y$ および $M^2_xS_y$ (M^1 および M^2
は異なる元素である)を含む、請求項1に記載の正極合材の製造方法。

【請求項5】

前記 $M^1_xS_y$ は P_2S_5 であり、
前記 $M^2_xS_y$ における前記 M^2 は、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択される、

請求項4に記載の正極合材の製造方法。

【請求項6】

前記原料混合物は、前記 Li_2S と前記 P_2S_5 を、70:30~90:10（モル比）の割合で備える請求項5に記載の正極合材の製造方法。

【請求項7】

前記 $\text{M}^2 \times \text{S}_y$ は GeS_2 である、請求項5または請求項6に記載の正極合材の製造方法。

【請求項8】

前記原料混合物は、前記Pに対する前記 M^2 のモル比が0.08以上1.23以下である、請求項5から請求項7までのいずれか1項に記載の正極合材の製造方法。

10

【請求項9】

前記正極合材は、前記 $\text{M}^2 \times \text{S}_y$ （111）面の回折ピークに対する前記 Li_2S （111）面の回折ピークの強度比が0.9以上10.4以下である、請求項5から請求項8までのいずれか1項に記載の正極合材の製造方法。

【請求項10】

前記メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて行われる請求項1から請求項9までのいずれか1項に記載の正極合材の製造方法。

【請求項11】

硫黄電池に用いられる正極合材であって、

Li 、 M （ M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される）及び S を有するイオン伝導体と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を有する複合体を含み、

20

$\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 23.05^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、前記 $2\theta = 27.05^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_B の値が I_A の値よりも大きい、正極合材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硫黄電池に用いられる正極合材及びその製造方法を開示する。

【背景技術】

30

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラ及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 1675mAh/g と非常に高いといった特徴を有する。また、硫黄電池の分野では硫黄の利用率を向上させ、硫黄電池の充放電容量を増加させる試みがなされてきた。特許文献1には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質と、単体硫黄である正極活物質と、炭素材料である導電材を含む正極合材が開示されている。特許文献1には、（a）固体電解質として、予め遊星ボールミル処理によって作製した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物固体電解質もしくは、 Li_2S と赤リン、硫黄を出発原料とし、予め遊星ボールミルを用いて作製した硫化物固体電解質と、（b）正極活物質として硫黄、（c）導電助剤としてケッチェンブラックを用い、（a）-（c）を遊星型ボールミルによって混合することによって作製した正極合材及び、それを用いた全固体型リチウム硫黄電池が記載されている。

40

【0004】

また特許文献2には、硫黄、アセチレンブラック及び、予め遊星型ボールミルを用いて作製した $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物固体電解質を出発原料とし、メカニカルミリングによって正極合材を作製する製造方法が記載されている。

50

さらに特許文献3には、(A) 硫黄又はその放電生成物、(B) Li_2S と P_2S_5 を出発原料 ($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 65 : 35$ の組成比 (モル比)) とし、予め遊星型ボールミルを用いて作製した硫黄界面反応向上剤、(C) 導電材を混合する工程 (1) と、予め遊星型ボールミルを用いて作製した $80\text{Li}_2\text{S} - 20\text{P}_2\text{S}_5$ 硫化物固体電解質と、工程 (1) で得られた混合物を混合する工程 (2) による正極合材の作製方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】 特許第5445809号公報

10

【特許文献2】 特開2011-181260号公報

【特許文献3】 特開2014-160572号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来技術においても、硫黄の利用率が十分に向上しておらず、硫黄電池の充放電容量を大きくすることがさらに求められている。本開示は上記実情に鑑みてなされたものであり、硫黄の利用率を向上させ、硫黄電池の充放電容量を大きくすることが可能な正極合材及びその製造方法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】

20

【0007】

上述した目的を達成するために、本開示においては、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、 Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理によって作製する、正極合材の製造方法を提供する。

【0008】

Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリングすることによって、硫黄と固体電解質、硫黄と導電助剤の良好な界面を形成した正極合材を製造することができる。

30

【発明の効果】

【0009】

本開示は、硫黄の利用率を向上させ、硫黄電池の充放電容量を大きくすることが可能な正極合材を製造することができるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 本開示における実施例1の製造方法の流れを説明するための図である。

【図2】 本開示における比較例の製造方法の流れを説明するための図である。

40

【図3(a)】 実施例及び比較例のプロセスで作製した正極合材粉末の $2\theta = 23^\circ$ 付近におけるXRDパターンである。

【図3(b)】 実施例及び比較例のプロセスで作製した正極合材粉末の $2\theta = 27^\circ$ 付近におけるXRDパターンである。

【図4】 実施例及び比較例の $C/10$ ($456 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) で充放電時の可逆容量密度である。

【図5】 実施例及び比較例の $C/10$ ($456 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) に対する a) $C/3$ 、b) $1C$ 、c) $2C$ で充放電時の可逆容量密度の割合である。

【図6】 本開示における実施例2～7の製造方法の流れを説明するための図である。

【図7】 実施例2～7および参考例で得られた正極合材を用いた電池の $C/10$ 、 $1C$ 、

50

2 Cでの放電容量を示すグラフである。

【図8】実施例2～7および参考例で得られた正極合材を用いた電池のC/10での放電容量に対する2Cでの放電容量の割合（高率放電特性）を示すグラフである。

【図9】実施例2～7および参考例で得られた正極合材のXRDパターンである。

【図10】実施例2～7および参考例で得られた正極合材の Li_2S (111) / GeS_2 (111) 強度比を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示の正極合材及びその製造方法の詳細を説明する。

本開示の正極合材及びその製造方法は、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、 Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理によって作製することを特徴とする。

【0012】

Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することによって、硫黄と固体電解質、硫黄と導電助剤の良好な界面を形成した正極合材を製造することができる。

【0013】

上記製造方法によって硫黄電池の正極合材を作製することにより、硫黄電池の充放電容量を大きくすることができる理由については、以下のように推測される。

単体硫黄を全固体電池の正極活物質として用いる場合、活物質である硫黄の表面上にLiイオンパスとなる固体電解質と、電子パスとなる導電助剤が共存している三相界面でのみ充放電反応が進行する。

本開示では、 Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することによって正極合材を作製しているため、硫黄に対して固体電解質及び導電助剤との良好な前記三相界面を形成することができる。

そのため充放電時に充放電反応を進行させることができ、硫黄の利用率が向上し、硫黄電池の充放電容量を大きくすることが可能になったと推測される。

【0014】

なお、一般的に、単体硫黄の正極活物質においては、放電時にはSが Li_2S_2 を経由して Li_2S になる反応が進行すると考えられている。

【0015】

後述する実施例に示すように、 Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することによって作製した正極合材が充放電容量を大きく示すことができるとの効果は、今回初めて確認されたものである。

【0016】

特許文献1～3には、予め遊星型ボールミルを用いて作製した硫化物固体電解質と、正極活物質である単体硫黄及びその放電生成物、導電助剤をメカニカルミリングやボールミル等によって混合し、正極合材を作製することは開示されているが、本開示のように Li_2S 及び M_xS_y (MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することによって正極合材を作製する記載はされていない。

【0017】

Li_2S 及び M_xS_y (M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M の種類に応じて S との電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することによって作製した正極合材は、正極合材中の硫黄の利用率が向上し、充放電容量が大きくなることができるとの効果に関して、従来技術である特許文献 1－3 からは予期せぬ現象及び効果である。

【0018】

本開示が、従来技術である特許文献 1－3 からは予期せぬ現象及び効果を示した理由としては、以下のように推測される。

10

Li_2S 及び M_xS_y (M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M の種類に応じて S との電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物がメカニカルミリング処理され、固体電解質が合成される過程において、単体硫黄の一部、もしくは単体硫黄と Li_2S が反応することによって生成した多硫化リチウム (Li_xS) が、固体電解質の構造内に取り込まれると考えられる。その後、固体電解質中で単体硫黄や多硫化リチウムが固溶限界となり、単体硫黄や Li_2S が固体電解質の表面上に再析出し、固体電解質と単体硫黄、及び固体電解質と Li_2S の接触性が向上することによって、正極合材中の硫黄の利用率が向上し、充放電容量が大きくなると推測される。

一方従来技術では、予め遊星型ボールミルを用いて作製した硫化物固体電解質と、正極活物質である単体硫黄及びその放電生成物、導電助剤をメカニカルミリングやボールミル等によって混合し、正極合材を作製しているため、上記のような現象が生じないためと推測される。

20

【0019】

また、本開示における原料混合物は、 M_xS_y として、 M^1_xS_y および M^2_xS_y (M^1 および M^2 は異なる元素である) を含み、かつ M^1_xS_y が P_2S_5 である場合に、高電流密度における容量低下を抑制することができるという効果を奏する。具体的には、以下の通りである。まず、本開示においては、上述したように、 Li_2S 及び M_xS_y と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理することにより、硫黄の分散性が向上し、正極合材中の硫黄の利用率が向上する。 Li_2S 及び M_xS_y と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤とを混合したとき、上述したように、単体硫黄の一部、もしくは単体硫黄と Li_2S が反応することによって生成した多硫化リチウム (Li_xS) が、固体電解質の構造内に取り込まれる。このとき、硫黄がリッチであると、当該硫黄が飽和して固体電解質の表面上に析出する場合がある。そうすると、固体電解質の構造内に取り込まれた硫黄は固体電解質として機能し、一方で析出した硫黄は正極活物質として機能することとなる。そのため、結果として硫黄の利用率が向上すると考えられる。

30

【0020】

本開示においては、特に、硫黄は P_2S_5 との反応性が高く、ネットワークを作りやすい。これは、 P_2S_5 が有する立体構造において、当該立体構造中の架橋硫黄が高い反応性を有しており、硫黄と混合することで化学的に反応しやすいことに起因すると考えられる。なお、従来の正極合材の製造方法においては、固体電解質と単体硫黄とを機械的に混合するため、通常、固体電解質と単体硫黄との反応は起きない。これは、固体電解質の出発原料である P_2S_5 および Li_2S が予め反応してしまうため、その後に単体硫黄と混合したとしても、 P_2S_5 と硫黄との反応が生じないからであると考えられる。

40

【0021】

一方、本開示においては、正極合材中の硫黄の分散性が向上し、硫黄の利用率が向上することで、充放電容量が大きくなるが、高電流密度で放電すると容量が低下するという新たな課題を発見した。具体的に、 M_xS_y が P_2S_5 である場合、イオン伝導体を構成する Li_2S および P_2S_5 のうち、 P_2S_5 の一部が活物質の硫黄と反応して活物質層に組

50

み込まれる結果、イオン伝導体の構成において Li_2S が過剰となりイオン伝導性が低下（抵抗が増加）することがある。このように、本開示においては、 P_2S_5 の一部が硫黄と反応して活物質化することで、低電流密度における容量増加を図ることができる一方で、負荷を上げる（高電流密度）と容量が著しく低下するという新たな課題を発見した。なお、低電流密度において放電すると容量の低下はごく僅かであり、高電流密度において容量が著しく低下するという本開示における上記課題は、容易に想到し得ない。上記課題に対し、本開示においては、 M_xS_y として、 M^1_xS_y および M^2_xS_y (M^1 および M^2 は異なる元素である) を含み、かつ M^1_xS_y が P_2S_5 であり、 M^2_xS_y における M^2 が Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択されることにより、イオン伝導体の構成において過剰となった Li_2S が上記 M^2_xS_y と反応し、高電流密度における容量低下を抑制することができる。

10

【0022】

以下、正極合材及びその製造方法について説明する。

【0023】

1) 原料混合物

原料混合物は、硫化物固体電解質の出発原料と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む混合物である。すなわち、原料混合物は、 Li_2S 及び M_xS_y (M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M の種類に応じて S との電気的中性を与える整数) と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む。

20

【0024】

(i) 硫化物固体電解質の出発原料

硫化物固体電解質の出発原料から作製される硫化物固体電解質は、 Li 及び S を少なくとも含有するイオン伝導体から構成されるものであり、 Li_2S 及び M_xS_y を含む。 M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び 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。なお、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される1種であってもよく、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される2種以上であってもよいが、前者であることが好ましい。 M_xS_y の具体例としては、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 SnS_2 等が挙げられ、 Li_2S と M_xS_y の組み合わせとしては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ が挙げられる。

30

また M_xS_y (M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M の種類に応じて S との電気的中性を与える整数) は、上記から2つ以上選択し、複数の M_xS_y を用いた場合もある。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ 等が挙げられる。

【0025】

本開示においては、原料混合物が複数の M_xS_y を含んでいてもよい。すなわち、 M_xS_y として、 M^1_xS_y および M^2_xS_y (M^1 および M^2 は異なる元素である) を含んでいてもよい。ここで、 M^1 は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M^1 および M^2 の種類に応じて S との電気的中性を与える整数である。 M^1 は、 P であることが好ましい。すなわち、 M^1_xS_y は P_2S_5 であることが好ましい。 M^1 は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される1種であってもよく、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される2種以上であってもよいが、前者であることが好ましい。 M^1_xS_y の具体例としては、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 、 SnS_2 等が挙げられる。一方、 M^2 は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、 x 及び y は M^1 および M^2 の種類に応じて S との電気的中性を与える整数である。 M^2 は、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択されることが好ましい。すなわち、 M^2_xS_y は、例えば、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 、 Al_2S_3 または SnS_2 であることが好ましく、中でも GeS_2 であることが好ましい。

40

50

【0026】

原料混合物は、 $M^1_x S_y$ が $P_2 S_5$ であり、 $M^2_x S_y$ が $Si S_2$ 、 $Ge S_2$ 、 $B_2 S_3$ 、 $Al_2 S_3$ または $Sn S_2$ であるとき、 $Li_2 S$ 及び $P_2 S_5$ を所定の割合で含んでいることが好ましい。原料混合物は、 $Li_2 S$ と $P_2 S_5$ を、60:40~90:10（モル比）の割合で備えることが好ましく、70:30~90:10（モル比）の割合で備えることがより好ましい。中でも84:16（モル比）の割合で $Li_2 S$ と $P_2 S_5$ を備えることが好ましい。具体的に、 $Li_2 S$ 及び $P_2 S_5$ の合計に対する $Li_2 S$ の割合は、例えば、70mol%以上であり、75mol%以上であってもよく、80mol%以上であってもよく、84mol%以上であってもよく、90mol%以上であってもよい。また、Pに対するLiのモル比（ Li/P ）は、例えば2以上であり、4以上であってもよく、5以上であってもよい。一方、Pに対するLiのモル比（ Li/P ）は、例えば10以下であり、8以下であってもよく、6以下であってもよい。 $Li_2 S$ 及び $P_2 S_5$ が上記割合に含まれていることにより、イオン伝導体の構成において $Li_2 S$ が過剰となり、高電流密度における容量が低下するという課題が生じ得るが、本開示においては、原料混合物が $M^1_x S_y$ （ $P_2 S_5$ ）および $M^2_x S_y$ （ M^2 は、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される元素である。）を含むとき、過剰となった $Li_2 S$ と上記 $M^2_x S_y$ とを反応させることができ、高電流密度における容量低下を抑制することができる。

10

【0027】

原料混合物が $M^1_x S_y$ （ $P_2 S_5$ ）および $M^2_x S_y$ （ M^2 は、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される元素である。）を含むとき、Pに対する M^2 のモル比（ M^2/P ）が0.08以上1.23以下であることが好ましい。高電流密度における容量低下を効果的に抑制することができるからである。 M^2/P は、例えば、0.34以上であり、0.54以上であってもよい。一方、 M^2/P は、例えば、1.00以下であり、0.79以下であってもよい。本開示においては、正極合材におけるPに対する M^2 （ M^2/P ）が上記範囲内となるように、原料混合物に含まれる $P_2 S_5$ および $M^2_x S_y$ の仕込み重量を決定することが好ましい。

20

【0028】

原料混合物が $M^1_x S_y$ （ $P_2 S_5$ ）および $M^2_x S_y$ （ M^2 は、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択される元素である。）を含むとき、得られる正極合材において、 $M^2_x S_y$ （111）面の回折ピークに対する $Li_2 S$ （111）面の回折ピークの強度比が0.9以上10.4以下であることが好ましい。上記強度比は、例えば1.0以上であり、2.0以上であってもよい。一方、上記強度比は、例えば、7.0以下であり、5.0以下であってもよい。ここで、上記強度比は、以下の式により求めることができる。
強度比= $Li_2 S$ （111）面の回折ピーク強度/ $M^2_x S_y$ （111）面の回折ピーク強度

30

具体的に、 $M^2_x S_y$ が $Ge S_2$ である場合には、

$$\text{強度比} = I(27^\circ) - I(26^\circ) / I(15.5^\circ) - I(14.5^\circ)$$

により強度比を求めることができる。なお、上記式で用いる回折ピーク（ $I(27^\circ)$ 等）は、 $\pm 0.05^\circ$ の範囲内におけるピーク強度の平均値を用いることができる。

40

【0029】

更に上記硫化物固体電解質の出発原料に対して、 $LiCl$ や LiI 、 $LiBr$ 等のリチウム塩や $Li_3 PO_4$ 等の他の電解質を加えてもよい。

硫化物固体電解質は通常、 Li イオン伝導性を有する。

【0030】

イオン伝導体は、 Li 及び S を少なくとも含有する。イオン伝導体は、 Li 及び S を少なくとも有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、オルト組成を有するイオン伝導体が挙げられる。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本開示においては、硫化物で最も $Li_2 S$ が付加している結晶組成をオルト組成という。例えば、 $Li_2 S - P_2 S_5$ 系では $Li_3 P S_4$ がオルト組成に該当する。

50

【0031】

また、「オルト組成を有する」とは、厳密なオルト組成のみならず、その近傍の組成をも含むものである。具体的には、オルト組成のアニオン構造 (PS_4^{3-} 構造) を主体とすることをいう。オルト組成のアニオン構造の割合は、イオン伝導体における全アニオン構造に対して、60mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であることがより好ましく、80mol%以上であることがさらに好ましく、90mol%以上であることが特に好ましい。なお、オルト組成のアニオン構造の割合は、ラマン分光法、NMR、XPS等により決定することができる。

【0032】

また例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得る Li_2S 及び P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ である。本開示における原料混合物は、 Li_2S と P_2S_5 を、60:40~90:10 (モル比) の割合で備えることが好ましい。具体的には、 Li_2S 及び P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、例えば、60mol%~90mol%の範囲内であり、70mol%~80mol%の範囲内であることが好ましく、72mol%~78mol%の範囲内であることがより好ましく、74mol%~76mol%の範囲内であることがさらに好ましい。

10

【0033】

硫化物固体電解質の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。粒子状の硫化物固体電解質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $0.1\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、上記硫化物固体電解質は、 Li イオン伝導性が高いことが好ましく、常温における Li イオン伝導度は、例えば $1\times10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1\times10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上であることがより好ましい。なお、平均粒径は、レーザー回折式の粒度分布計により算出された値、またはSEM等の電子顕微鏡を用いた画像解析に基づいて測定された値を用いることができる。

20

【0034】

硫化物固体電解質は、例えば、結晶であっても良く、硫化物ガラスであっても良く、またガラスセラミックスであっても良い。硫化物固体電解質は、例えば、原料である Li_2S 、 P_2S_5 の少なくとも一つを含んでいても良い。

【0035】

原料混合物中の硫化物固体電解質の含有量としては、例えば、正極活物質 (単体硫黄) 100重量部に対して、硫化物固体電解質が20重量部~400重量部の範囲内であることが好ましく、30重量部~250重量部の範囲内であることがより好ましい。硫化物固体電解質の含有量が少ないと、本開示により得られる正極合材のイオン伝導性を十分なものとすることが困難となる可能性があるからである。また硫化物固体電解質の含有量が多いと、正極活物質の含有量が少なくなり、十分な充放電容量を確保することが困難となる可能性があるからである。

30

【0036】

(ii) 正極活物質

正極活物質は、通常、単体硫黄である。単体硫黄は、純度ができるだけ高い物を使用することが好ましい。単体硫黄としては、例えば、 S_8 硫黄が挙げられる。具体的には、 α 硫黄 (斜方硫黄)、 β 硫黄 (単斜硫黄)、 γ 硫黄 (単斜硫黄) が挙げられる。

40

【0037】

原料混合物中の正極活物質の含有量としては、例えば、20重量%以上であることが好ましく、25重量%以上であることがより好ましい。また、混合物中の正極活物質の含有量としては、例えば、70重量%以下であることが好ましく、60重量%以下であることがより好ましい。正極活物質の含有量が少ないと、十分な充放電容量を確保することが困難となる可能性があるからである。

【0038】

(iii) 導電助剤

導電助剤は、混合工程に用いられる炭素材料である。導電助剤は、正極合材の電子伝導性

50

を向上させる機能を有する。また、導電助剤は、混合物を混合する際に、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。

【0039】

導電助剤は、炭素材料であれば良く、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、グラフェン等を挙げることができる。

【0040】

混合物中の導電助剤の含有量としては、例えば、正極活物質（単体硫黄）100重量部に対して、10重量部～200重量部の範囲内であることが好ましく、15重量部～100重量部の範囲内であることがより好ましい。

10

【0041】

2) 混合工程

混合工程は、硫化物固体電解質の出発原料と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物を混合し、正極合材を得ることである。原料混合物の混合方法としては、例えば、メカニカルミリングを挙げることができる。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良く、湿式メカニカルミリングであっても良い。

【0042】

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、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に遊星型ボールミルが好ましい。

20

【0043】

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の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を挙げることができる。

【0044】

遊星型ボールミルを用いる場合、容器に正極合材及び粉砕用ボールを加え、所定の回転数及び時間で処理を行う。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm～800rpmの範囲内であることが好ましく、300rpm～600rpmの範囲内であることがより好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば30分～100時間の範囲内であることが好ましく、5時間～60時間の範囲内であることがより好ましい。また、ボールミルに用いられる容器及び粉砕用ボールの材料としては、例えば ZrO_2 及び Al_2O_3 等を挙げることができる。また、粉砕用ボールの径は、例えば1mm～20mmの範囲内である。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。

30

【0045】

3) 硫黄電池用正極合材

本開示における正極合材は、上述した材料および方法を用いて得られる材料である。具体的に、本開示における正極合材は、硫黄電池に用いられ、 Li_2S 及び M_xS_y （MはP、Si、Ge、B、AlまたはSnから選択され、x及びyはMの種類に応じてSとの電気的中性を与える整数）と、単体硫黄を含む正極活物質と、炭素材料を含む導電助剤と、を含む原料混合物をメカニカルミリング処理によって得られた複合体からなることを特徴とする。

40

【0046】

また、本開示における正極合材は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 23^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_B の値が I_A の値よりも大きいことが好ましい。

【0047】

50

さらに、本開示における正極合材は、上記原料混合物は、上記 $M_x S_y$ として、 $M^1_x S_y$ および $M^2_x S_y$ (M^1 および M^2 は異なる元素である)を含み、上記 $M^1_x S_y$ は $P_2 S_5$ であり、上記 $M^2_x S_y$ における上記 M^2 は、 Si 、 Ge 、 B 、 Al または Sn から選択され、上記 $M^2_x S_y$ (111)面の回折ピークに対する $Li_2 S$ (111)面の回折ピークの強度比が0.9以上10.4以下であることが好ましい。

【0048】

正極合材は、通常、硫黄電池の正極層に用いられる。そのため、正極層と、負極層と、上記正極層及び上記負極層の間に形成された電解質層を有し、上記正極層を、上述した正極合材を用いて形成する正極層形成工程を有する硫黄電池の製造方法を提供することもできる。ここで、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。電解質層に用いられる電解質としては、例えば、固体電解質を用いることが好ましい。固体電解質としては、特に限定されず、例えば、上述した硫化物固体電解質を用いることができる。負極活物質としては、特に限定されず、例えば、金属リチウム、リチウム合金 (例えば、 $Li-In$ 合金)等を挙げることができる。硫黄電池は、通常、正極層の集電を行なう正極集電体と、負極層の集電を行なう負極集電体とを有する。

10

【0049】

硫黄電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、二次電池であることが好ましい。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、一次電池には、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。硫黄電池は、なかでも、リチウム硫黄電池であることが好ましい。

20

【0050】

(X線回折測定)

正極合材に対してX線回折 (XRD) 測定を行う場合、粉末試料に対して、不活性雰囲気下、 $CuK\alpha$ 線使用の条件で行った。XRD測定に用いた粉末試料は、上記記載の作製方法によって作製した正極合材、作製した電池を2.2 V ($v.s. Li/Li^+$)以上、2.5 V ($v.s. Li/Li^+$)以下の開回路電圧 (OCV) に調整した後、もしくは電池を充電状態にした正極合材等を用いる。

【0051】

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】

【0052】

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。

【0053】

[実施例1 (1step)]

(正極合材の作製)

硫化物固体電解質の出発原料である $Li_2 S$ (ロックウッドリチウム製)及び $P_2 S_5$ (アルドリッチ製)、単体硫黄粉末 (高純度化学製)、VGC F (導電助剤)を準備した。これら原料混合物の出発原料を、表1記載の重量比となるように秤量し、各材料をメノウ乳鉢で15分間混練した。これら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、台盤回転数500rpmで、1時間メカニカルミリング後、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なった。以上により、正極合材を得た。

40

なお、実施例1による正極合材の作製方法 (合成フロー)は、1stepと称し、作製方法の流れは図1に示す。

【0054】

表1に出発原料として用いた各種材料の重量及び作製したセルの開回路電圧 (OCV)を

50

示す。

【0055】

【表1】

合成フロー		出発原料 [g]				
		Li ₂ S	P ₂ S ₅	S	Carbon (VGCF)	OCV
実施例1	1step	0.528	0.852	1.05	0.57	2.3V
比較例	2step	0.528	0.852	1.05	0.57	2.4V

10

【0056】

(電池の組み立て)

負極層としてLi金属箔を準備した。

1 cm²のセラミックス製の型に固体電解質を100 mgを入れ、1 ton/cm²でプレスし固体電解質層を圧粉成形した。その片側に正極合材を7.8 mgを入れ、6 ton/cm²でプレスして正極層を作製した。その逆側に、負極層であるリチウム金属箔を配置して、1 ton/cm²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。以上の手順により電池を作製した。

20

【0057】

[比較例 (2step)]

(固体電解質の作製)

Li₂S（ロックウッドリチウム製）及びP₂S₅（アルドリッチ製）を出発原料とした。モル比で、Li₂S : P₂S₅が、75 : 25となるように、表1記載の重量比で秤量し、各材料をメノウ乳鉢で15分間混合した。その混合物を遊星型ボールミルの容器（45 cc、ZrO₂製）に投入し、さらにZrO₂ボール（φ=4 mm、96 g）を投入し、容器を完全に密閉した。この容器を遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数500 rpmで、1時間メカニカルミリング後、15分停止のサイクルを繰り返す。合計24時間メカニカルミリングを行なった。以上により、固体電解質を得た。

30

【0058】

(正極合材の作製)

単体硫黄粉末（高純度化学製）、VGCF（導電助剤）を準備した。これらの出発原料を、表1記載の重量比となるように秤量し、前記固体電解質を作製した遊星型ボールミルの容器へ投入し、容器を完全に密閉した。この容器を遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数500 rpmで、1時間メカニカルミリング後、15分停止のサイクルを繰り返す。合計24時間メカニカルミリングを行なった。以上により、正極合材を得た。

40

なお、比較例による正極合材の作製方法（合成フロー）は、2stepと称し、作製方法の流れは図2に示す。

【0059】

(電池の組み立て)

電池の組立は実施例1と同様に作製し、電池を得た。

【0060】

[評価]

(開回路電圧測定)

作製した電池は、作製した1分以上経った後に電池の開回路電圧（OCV）を測定した。実施例1及び比較例の電池の各OCVの値は表1に記載した。

50

【0061】

(X線回折測定)

実施例1及び比較例で作製した各正極合材を用いて、X線回折(XRD)測定を行った。XRD測定は、粉末試料に対して、不活性雰囲気下、CuK α 線使用の条件で行った。XRD測定に用いた粉末試料は、実施例1及び比較例記載の作製方法によって作製した正極合材を用いた。

【0062】

図3(a)に示すように、実施例1では 23° .05付近に硫黄の(222)面に帰属される回折ピークは観測されず、一方で比較例ではこの硫黄の(222)面に帰属される回折ピークが観測された。このことは、実施例1による合成フロー(1step)を硫黄電池の正極合材の作製プロセスに適用することによって、硫黄粒子が正極合材中で高分散し、硫黄の結晶性が低下したと推測される。

10

【0063】

図3(a)及び図3(b)より、CuK α 線を用いたX線回折測定における前記 $2\theta = 23^{\circ}$.05付近のピークの高さを I_A とし、 $2\theta = 27^{\circ}$.05付近に Li_2S の(111)面に帰属される回折ピークの高さを I_B とした場合、実施例1では I_B の値(図3(b)記載の回折ピークより、実施例1では $I_B = 1364$)が I_A の値(図3(a)記載の回折ピークより、実施例1では $I_A = 1273$)よりも大きい。一方で比較例では実施例1とは異なり、 I_B の値が I_A の値よりも小さいことが確認された。このことから、実施例1と比較例では正極合材中における Li_2S の結晶性も異なることが確認された。そのため、実施例1による合成フロー(1step)を硫黄電池の正極合材の作製プロセスに適用することによって、単体硫黄や Li_2S が固体電解質の表面上に再析出したと推測される。

20

【0064】

(可逆容量密度測定)

実施例1及び比較例で得た全固体電池に対して、一定の電流値($C/10:456\mu A/cm^2$)で、1サイクル目に1.5V(vs Li/Li^+)まで放電し、3.1V(vs Li/Li^+)まで充電、その後2サイクル目に1.5V(vs Li/Li^+)まで放電した。図4に、2サイクル目に1.5Vまで放電した際の容量密度(可逆容量密度: mAh/g)の値を示す。充放電は、温度 $25^{\circ}C$ で行った。なおCレートとは、電池の容量を1時間で放電する電流値を指し、本開示で作製した電池の1Cにおける電流値は $456mA/cm^2$ である。

30

【0065】

実施例1及び比較例の可逆容量密度の値を図4に示す。図4から、実施例1は、比較例に比べて、可逆容量密度が大きくなることが確認された。この結果から実施例1は、活物質である硫黄の表面上に Li イオンパスとなる固体電解質と、電子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、充放電時に充放電反応を進行させることができ、硫黄電池の充放電容量を大きくすることが可能になったと推測される。

【0066】

(異なるCレートでの充放電時における可逆容量測定)

実施例1及び比較例で得た全固体電池に対して、電流値が $C/10$ で充電後、異なるCレート(電流値が $C/3$ 、1C及び2C)で放電した。図5に、上記記載の異なるCレートで放電した際の放電容量を分子、上記可逆容量密度測定時の2サイクル目の放電容量(電流値 $C/10$ で1.5Vまで放電)を分母とした値を放電特性(高率放電特性:%)の値を示す。

40

充放電は、温度 $25^{\circ}C$ 、1.5V~3.1V(vs Li/Li^+)の電位範囲で行った。

【0067】

実施例1及び比較例の高率放電特性の値を図5に示す。図5から、実施例1は各Cレート(電流値が $C/3$ 、1C及び2C)において、比較例と比べ、放電特性が高いことが確認

50

された。

【0068】

実施例1の放電特性が高い理由として以下のように推測される。

実施例1による合成フロー（1step）を硫黄電池の正極合材の作製プロセスに適用することによって、硫黄粒子が正極合材中で高分散し、硫黄の結晶性が低下したことがXRD測定の結果から認められる。そのため実施例1による正極合材作製時に、一部の硫黄もしくは硫黄と Li_2S が反応した多硫化リチウム（ Li_xS ）が、固体電解質が合成される際に、固体電解質の構造内に取り込まれ、固溶限界となった硫黄もしくは Li_2S が固体電解質上に再析出することによって、固体電解質と活物質間の接触部が増加したためであると推測される。

10

【0069】

[実施例2～7]

（正極合材の作製）

硫化物固体電解質の出発原料である Li_2S （ロックウッドリチウム製）及び P_2S_5 （アルドリッチ製）、単体硫黄粉末（高純度化学製）、 GeS_2 、VGC F（導電助剤）を準備した。これら原料混合物の出発原料を、表2記載の重量比となるように秤量し、各材料をメノウ乳鉢で15分間混練した。これら原料混合物を、予め 150°C で終夜減圧乾燥させた遊星ボールミルの容器（45cc、 ZrO_2 製）に投入し、さらに予め 150°C で終夜減圧乾燥させた ZrO_2 ボール（ $\phi=4\text{mm}$ 、96g、500個）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、台盤回

20

転数500rpmで、1時間メカニカルミリング後、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なった。メカニカルミリング後は、容器をグローブボックス内へ移動し、試料を回収した。なお、 ZrO_2 ボールに付着した試料は、ふるいに投入して振ることで回収し、容器内に付着した試料は、薬匙で掻き落として回収した。以上により、正極合材を得た。

なお、実施例2～7による正極合材の作製方法（合成フロー）は、1stepと称し、作製方法の流れは図6に示す。

【0070】

（電池の組み立て）

得られた正極合材を用いて、実施例1と同様にして電池を作製した。

30

【0071】

[参考例]

（正極合材の作製）

原料混合物が GeS_2 を含まなかったこと以外は、実施例2～7と同様にして正極合材を得た。

【0072】

（電池の組み立て）

得られた正極合材を用いて、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0073】

表2に、実施例2～7及び参考例において出発原料として用いた各種材料の重量、原料混合物におけるLiとPとのモル比（ Li/P ）、及び原料混合物におけるGeとPとのモル比（ Ge/P ）を示す。

40

【0074】

【表 2】

	出発原料 [g]					Li/P	Ge/P
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	GeS ₂	S	VGCF		
参考例	0.71	0.67	0.00	1.05	0.57	5.16	0.00
実施例2	0.68	0.64	0.06	1.05	0.57	5.16	0.08
実施例3	0.59	0.56	0.23	1.05	0.57	5.16	0.34
実施例4	0.54	0.51	0.34	1.05	0.57	5.16	0.54
実施例5	0.49	0.46	0.44	1.05	0.57	5.16	0.79
実施例6	0.45	0.42	0.51	1.05	0.57	5.16	1.00
実施例7	0.41	0.39	0.58	1.05	0.57	5.16	1.23

10

【0075】

〔評価〕

(正極合材の特性評価)

実施例2～7および参考例で得られた電池について、正極合材の特性評価を行った。特性評価フローは、以下の通りである。

20

(1) OCV測定 (1分)

(2) C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止する。

(3) C/10で3.1Vまで充電後、10分間休止し、その後、C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止するサイクルを計5回行う。

(4) C/10で3.1Vまで充電後、10分間休止する。次いで、C/3で1.5Vまで放電後、10分間休止し、その後、C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止する。

(5) C/10で3.1Vまで充電後、10分間休止する。次いで、1Cで1.5Vまで放電後、10分間休止し、その後、C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止する。

(6) C/10で3.1Vまで充電後、10分間休止する。次いで、2Cで1.5Vまで放電後、10分間休止し、その後、C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止する。

30

(7) C/10で3.1Vまで充電後、10分間休止し、その後、C/10で1.5Vまで放電後、10分間休止する。

なお、本開示で作製した電池の1Cにおける電流値は4.56 mA/cm²である。

【0076】

実施例2～7および参考例で得られた正極合材を用いた電池のC/10、1C、2Cでの放電容量(特性評価フロー(3)の5サイクル目、(5)、(6)に該当)、及び高率放電特性(0.1Cでの放電容量に対する2Cでの放電容量の割合)について、表3、図7及び図8に示す。

【0077】

40

50

【表 3】

	強度比 (Li_2S の(111)面の回折ピーク / GeS_2 の(111)面の回折ピーク)	60°C [mAh/cm ²]			
		0.1C	1C	2C	2C/0.1C
参考例	20.5	4.2	3.8	3.2	76
実施例2	10.4	4.0	3.8	3.2	80
実施例3	4.7	4.0	3.8	3.2	80
実施例4	4.0	4.0	4.0	3.8	95
実施例5	2.0	4.0	4.0	3.7	93
実施例6	1.1	3.9	3.7	3.2	82
実施例7	0.9	4.0	3.7	3.2	80

10

【0078】

表3および図7に示すように、低電流密度（C/10）においては、 GeS_2 の添加により僅かに放電容量が低下するものの、参考例および実施例2～7で大きな差はなかった。一方、表3および図8に示すように、高電流密度（1C）で放電した場合には、参考例および実施例2～7で差が生じた。具体的には、 GeS_2 の添加により、高電流密度における容量低下を抑制することができ、特に Ge/P が0.54以上0.79以下である実施例4、5の正極合材を用いることにより、上記効果が顕著となった。このような効果を奏する正極合材を用いた電池は、特に車載用途のように、出力（負荷）変動が激しい使用環境下で用いることが好ましく、容量変化が小さいという利点を有する。

20

【0079】

（正極合材の構造解析）

実施例2～7および参考例で得られた正極合材について、RIGAKU製のXRD回折測定装置を用いて構造解析を行った。CuK α 線を用いて、 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ でキャンレート $10^\circ/\text{min}$ で3回積算で測定した。実施例2～7および参考例で得られた正極合材のXRDパターンを図9に示し、 Li_2S （111）/ GeS_2 （111）強度比を表3および図10に示した。なお、強度比の算出方法については、上記「1）原料混合物（iv） M^2_xS_y 」の項に記載した内容と同様とすることができ、ここでの記載は省略する。

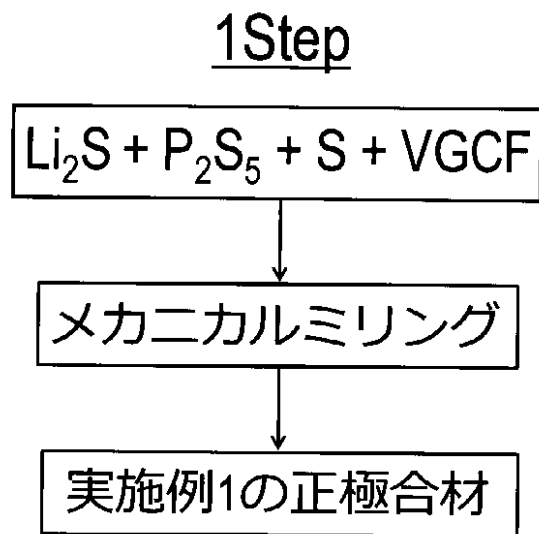
30

【0080】

実施例2～7で得られた正極合材は、原料混合物が Li_2S 、 P_2S_5 、単体硫黄粉末、 GeS_2 、VGCfを含有する。図9に示すように、実施例2～7は原料混合物が GeS_2 を含むことで、過剰となった Li_2S が GeS_2 と結合し、 Li_2S 強度が低下する一方、 GeS_2 の補てん量が増加することにより、未反応の GeS_2 が増加するため、 GeS_2 の強度は強くなる。また、過剰な Li_2S は、イオン伝導性がなく抵抗体であるのに対して、過剰な GeS_2 は低用量ながら活物質として機能すると推測される。その結果、原料混合物に GeS_2 を添加することで、低レートでは抵抗増加の寄与が見えず容量が低下する場合があるが、高レートでは抵抗が低いため容量の低下を抑制することができると推測される。

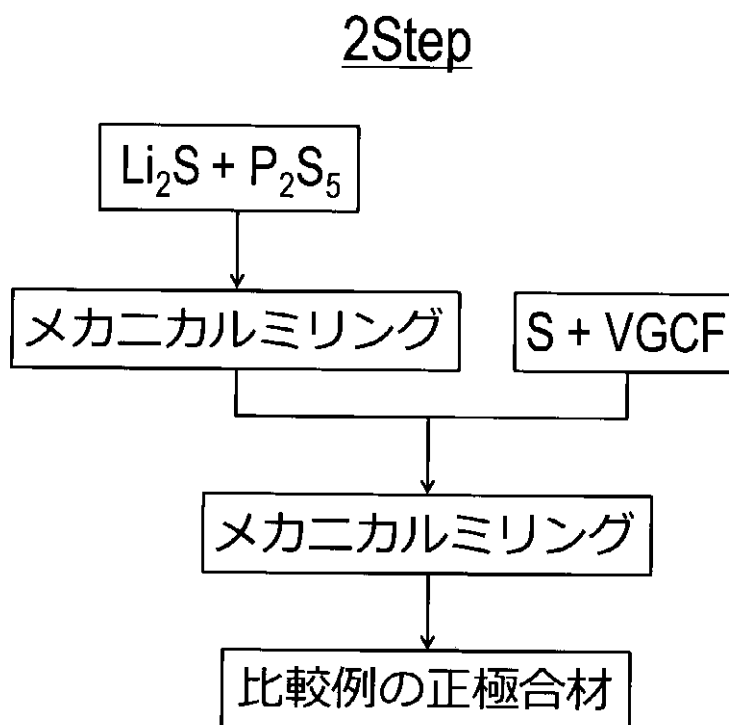
40

【図1】



10

【図2】



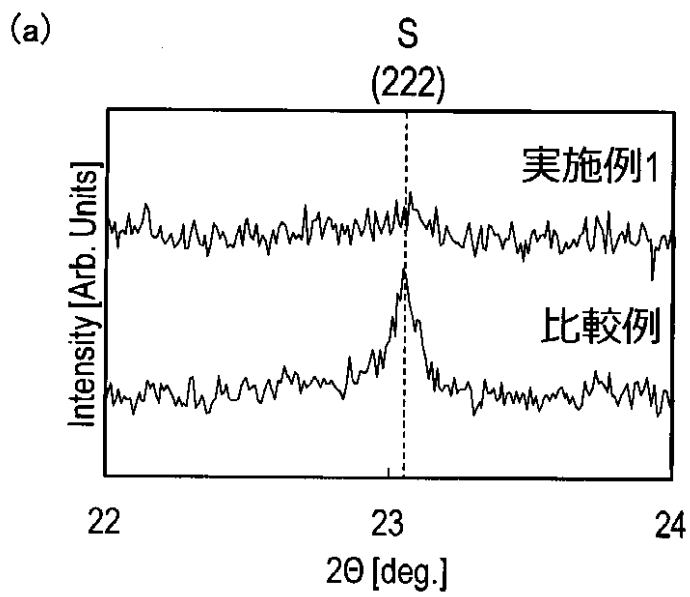
20

30

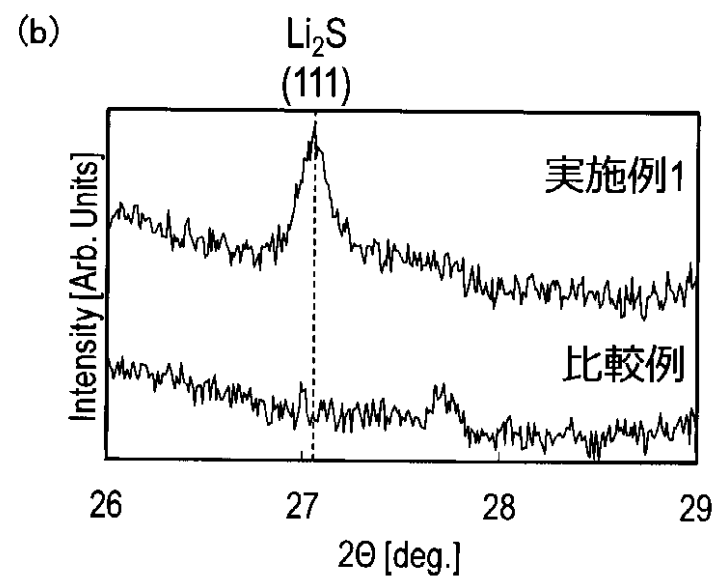
40

50

【図3 (a)】



【図3 (b)】



10

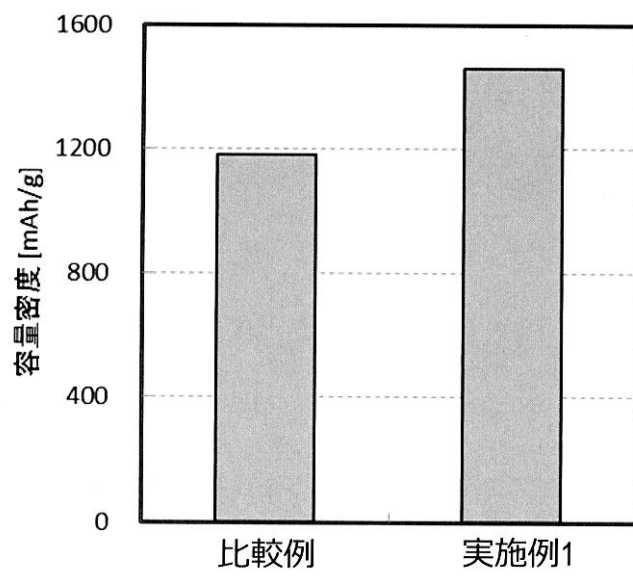
20

30

40

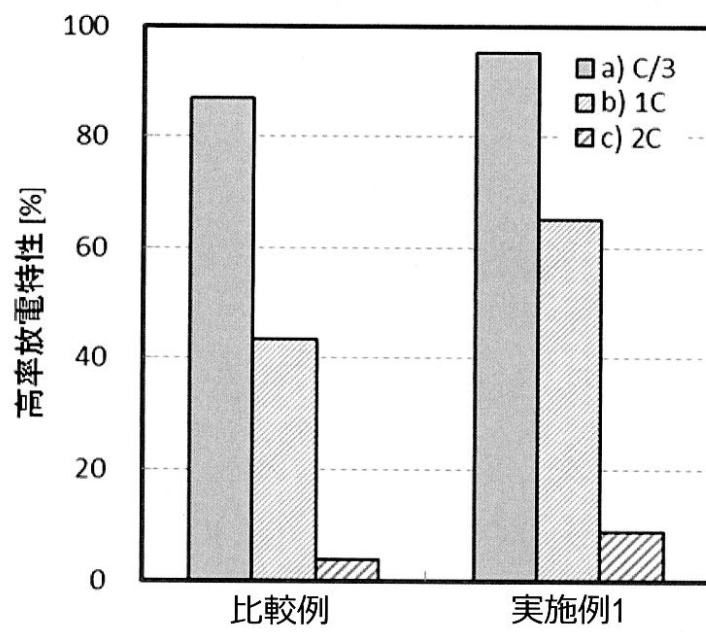
50

【図4】



10

【図5】



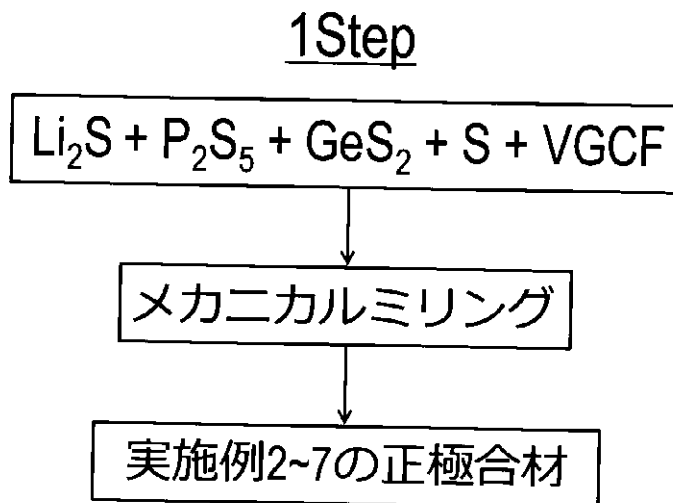
20

30

40

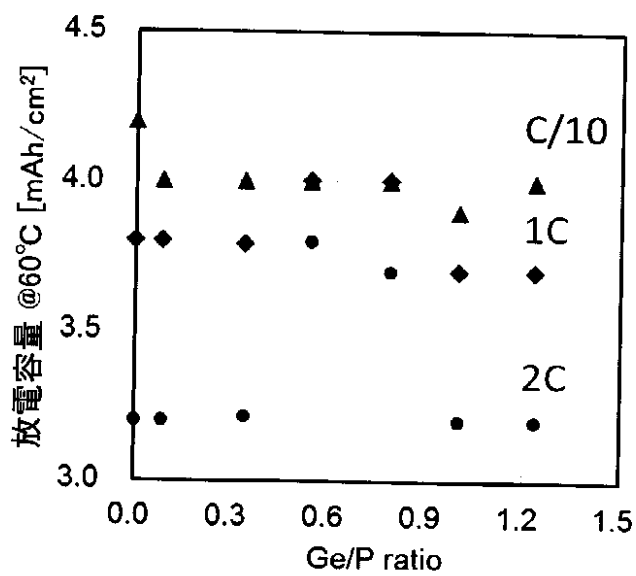
50

【図6】



10

【図7】



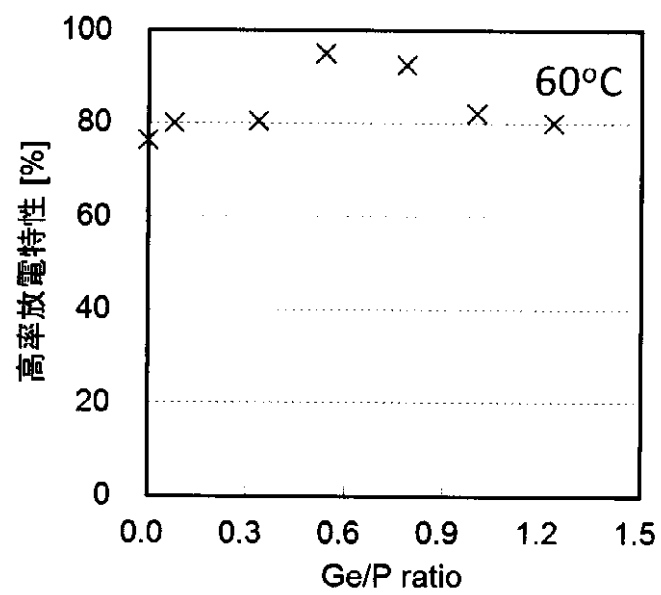
20

30

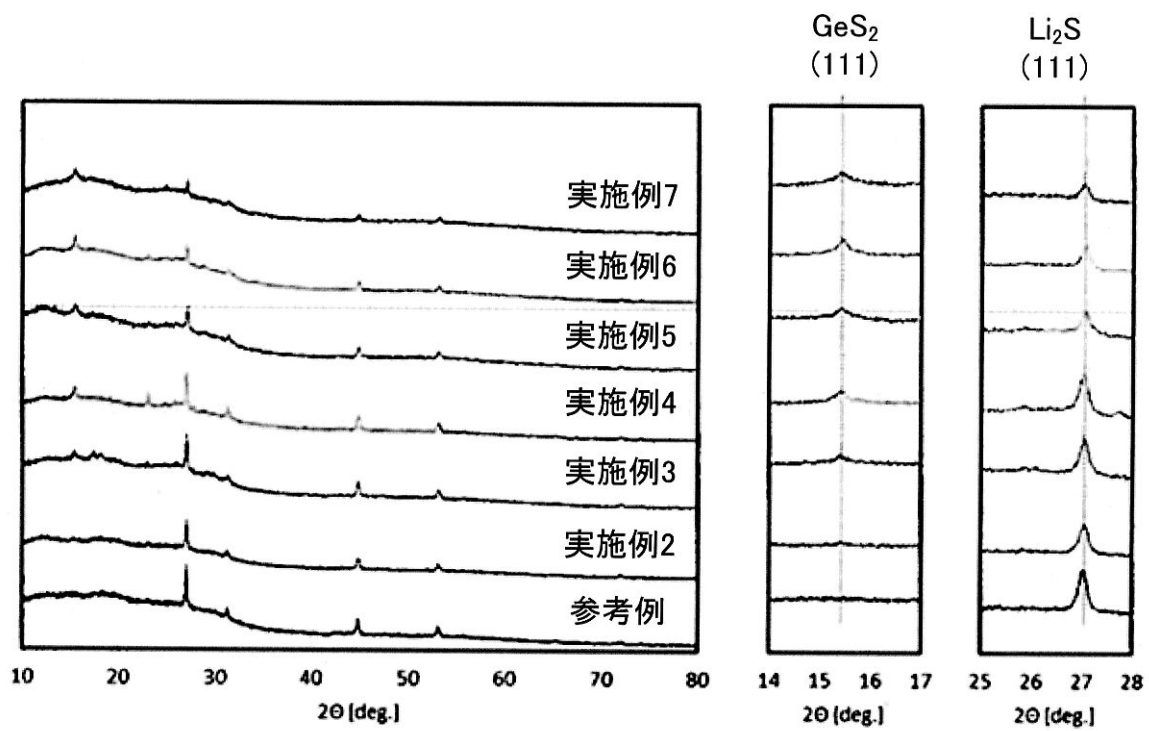
40

50

【図8】



【図9】



10

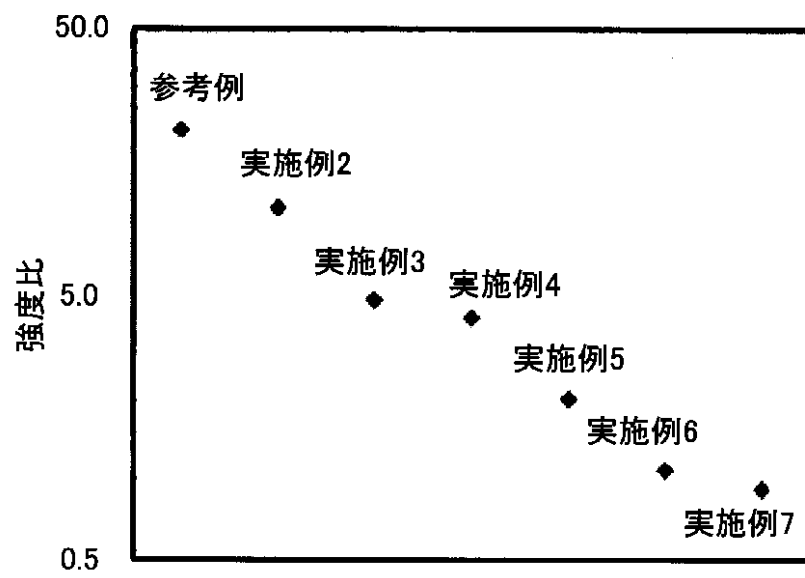
20

30

40

50

【図10】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>C 0 1 B</i>	<i>17/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 B</i>	<i>17/00</i>
<i>C 0 1 B</i>	<i>17/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 B</i>	<i>17/22</i>
<i>C 0 1 B</i>	<i>25/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 B</i>	<i>25/14</i>
<i>C 0 1 G</i>	<i>17/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i>	<i>17/00</i>

(56)参考文献 特開2017-084686 (JP, A)
 特開2015-005452 (JP, A)
 特開2015-079622 (JP, A)
 特開2011-181260 (JP, A)
 米国特許出願公開第2016/0351964 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4 / 1 3 9
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	4 / 3 8
H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 3 6
C 0 1 B	1 7 / 0 0
C 0 1 B	1 7 / 2 2
C 0 1 B	2 5 / 1 4
C 0 1 G	1 7 / 0 0