

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7035984号
(P7035984)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)Int.Cl. F I

H O 1 M 4/136 (2010.01)

H O 1 M 4/58 (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 4/136

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/62

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/052

Z

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-221248(P2018-221248)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	平成30年11月27日(2018.11.27)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2020-87736(P2020-87736A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	令和2年6月4日(2020.6.4)	(74)代理人	100101203
審査請求日	令和3年3月25日(2021.3.25)		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	池田 有生
			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、全固体電池および正極合材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、
前記 P_2S_5 に対する前記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、0.67以下である、
正極合材。
【請求項2】
前記導電助剤として炭素材料を含有する、請求項1に記載の正極合材。
【請求項3】
正極層と、固体電解質層と、負極層とをこの順に有する全固体電池であって、
前記正極層は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、
前記 P_2S_5 に対する前記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、0.67以下である、
全固体電池。
【請求項4】
単体硫黄、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 および導電助剤を含有する原料混合物を準備する準備工程と、
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 P_2S_5 に対する前記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、0.67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。

10

【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。非特許文献1には、単体硫黄(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。なお、特許文献2には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}-\text{LiBr}$ または $\text{Li}_2\text{S}-\text{LiI}$ 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。

20

【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】国際公開第2016/063877号

【0006】

【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】

30

【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、レート特性が良好な正極合材を提供することを主目的とする。なお、本開示におけるレート特性とは、比較的高いレートでの放電を行った場合の容量特性をいう。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示においては、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、上記 P_2S_5 に対する上記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、0.67以下である、正極合材を提供する。

40

【0009】

本開示によれば、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にあることから、レート特性が良好な正極合材とすることができる。

【0010】

上記開示においては、上記導電助剤として炭素材料を含有してもよい。

【0011】

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する全固体電池であって、上記正極層は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、上記 P_2S_5 に対する上記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、

50

0.67以下である、全固体電池を提供する。

【0012】

本開示によれば、正極層が、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にあることから、レート特性が良好な全固体電池とすることができる。

【0013】

また、本開示においては、単体硫黄、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 および導電助剤を含有する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、を有し、上記 P_2S_5 に対する上記 Li_3PO_4 のモル比が、0.05以上、0.67以下である、正極合材の製造方法を提供する。

10

【0014】

本開示によれば、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にある原料混合物にメカニカルミリングを行うことにより、レート特性が良好な正極合材を得ることができる。

【発明の効果】

【0015】

本開示における正極合材は、レート特性が良好であるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【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。

20

【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。

【図3】実施例1～3および比較例1、2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1～3および比較例1、2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。

【図5】本願の効果を説明する説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

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。

30

【0018】

A. 正極合材

本開示における正極合材は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、上記 P_2S_5 に対する上記 Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にある。

【0019】

本開示によれば、正極層が、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にあることから、レート特性が良好な正極合材とすることができる。

【0020】

上述したように、非特許文献1には、単体硫黄(S)、 P_2S_5 およびケッチェンブラックの混合物を原料として用いた正極合材が開示されている。この正極合材では、単体硫黄(S)および P_2S_5 から固溶体が形成され、さらに、その固溶体およびケッチェンブラックが互いに分散している。すなわち、この正極材料は、単体硫黄(S)および P_2S_5 の固溶体と、ケッチェンブラックとを含有している。一方、この正極材料を用いて、室温で比較的高いレートで放電を行うと、容量が低くなりやすい。本発明者等が、その理由を詳細に検討したところ、レートの増加に伴って直流抵抗が高くなっているとの知見を得た。この知見から、高いレートで放電を行うと正極合材におけるイオン伝導性が不足していることが示唆された。

40

【0021】

一方、 Li_3PO_4 は、イオン伝導度が約 $2.3 \times 10^{-6} S/cm$ であり、電池に用い

50

られる多くの固体電解質に比べるとイオン伝導度は大幅に低い。そのため、当初は、 Li_3PO_4 を添加しても、正極合材におけるイオン伝導性を向上させることは困難であると推測された。しかしながら、本発明者等が、正極合材を作製する際に、原料混合物に微量の Li_3PO_4 を添加したところ、意外にも、レート特性が向上することを見出した。その理由は、完全には明らかではないが、微量の Li_3PO_4 が、Sおよび P_2S_5 と固溶することで、SへのLi挿入を補助するという新たな機能が発現したと推測される。このような効果は、従来知られていない異質な効果である。

【0022】

本開示における正極合材では、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が、通常、0.05以上である。上記モル比が少なすぎると、レート特性が向上しない可能性がある。一方、上記モル比は、例えば1.2以下であり、0.67以下であってもよく、0.25以下であってもよい。

【0023】

1. 固溶体

本開示における正極合材は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体を含有する。固溶体における P_2S_5 は、充放電時にイオン伝導パスとして機能する。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、Sと反応する。正極層に P_2S_5 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、 P_2S_5 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、 P_2S_5 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。

【0024】

また、 P_2S_5 は、通常、分子式 P_4S_{10} で表される化合物であり、4つの PS_4 構造が縮合したような化学構造を有する。そのため、固溶体は、通常、 P_2S_5 に由来する PS_4 構造を有する。固溶体において、 P_2S_5 におけるS（ PS_4 構造におけるS）は、単体硫黄（S）との間で化学結合を有することが好ましい。同様に、固溶体において、 P_2S_5 におけるS（ PS_4 構造におけるS）は、 Li_3PO_4 におけるO（ PO_4 構造におけるO）との間で化学結合を有することが好ましい。また、固溶体において、単体硫黄（S）は、 Li_3PO_4 におけるO（ PO_4 構造におけるO）との間で化学結合を有することが好ましい。

【0025】

また、原料混合物において、 P_2S_5 に対して単体硫黄が過剰に存在する場合、単体硫黄の一部が固溶せずに残存すること、または、固溶した単体硫黄が再析出することが生じ得る。そのため、本開示における正極合材は、固溶体の他に、単体硫黄をさらに含有していてもよい。一方、原料混合物における Li_3PO_4 は微量であるため、通常、全ての Li_3PO_4 が固溶すると考えられる。

【0026】

単体硫黄は、正極活物質として機能する。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ってもよい。また、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、 $\pm 0.30^\circ$ であってもよく、 $\pm 0.10^\circ$ であってもよい。

【0027】

また、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、有していなくてもよい。 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。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°であってもよい。

【0028】

また、正極合材は、XRD測定において、 Li_3PO_4 のピークを有していてもよく、有していなくてもよい。 Li_3PO_4 の典型的なピークは、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたXRD測定において、 $2\theta = 22.33^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $23.18^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $24.79^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $33.93^\circ \pm 0.50^\circ$ 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。

【0029】

2. 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。

10

【0030】

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、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。

【0031】

3. 正極合材

20

本開示における正極合材は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有する。正極合材における、単体硫黄、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 および導電助剤の割合については、後述する「C. 正極合材の製造方法」に記載する内容と同様である。すなわち、原料混合物における各材料の割合と同様である。

【0032】

正極合材において、S元素に対するP元素のモル比(P/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以上であってもよく、0.12以上であってもよい。一方、モル比(P/S)は、例えば、0.5以下であり、0.3以下であってもよく、0.15以下であってもよい。なお、モル比(P/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。本開示における単体硫黄および P_2S_5 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。

30

【0033】

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、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有し、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にある。

【0034】

本開示によれば、正極層が、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にあることから、レート特性が良好な全固体電池とすることができる。

40

【0035】

1. 正極層

正極層は、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤と、を含有する。さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にある。単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体、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。

【0036】

正極層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下である。また、正極層は、

50

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。

【0037】

2. 負極層

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。

【0038】

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 μm以上、1000 μm以下である。

10

【0039】

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。

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

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 μm以上、1000 μm以下である。

40

【0043】

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。

【0044】

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

50

(LiS 電池)あることが好ましい。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。

【0045】

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)、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 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。

【0046】

本開示によれば、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 を含有し、さらに、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比が所定の範囲にある原料混合物にメカニカルミリングを行うことにより、レート特性が良好な正極合材を得ることができる。

【0047】

1. 準備工程

準備工程は、単体硫黄、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 および導電助剤を含有する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。

【0048】

原料混合物は、単体硫黄、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 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、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比については、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。

【0049】

また、原料混合物は、 Li_2S を実質的に含有しないことが好ましい。電池の容量の低下を抑制できるからである。 Li_2S は耐水性が低いため、電池の容量が低くなる傾向がある。これに対して、原料混合物が Li_2S を実質的に含有しないことで、電池の容量の低下を抑制できる。「 Li_2S を実質的に含有しない」とは、原料混合物における Li_2S の割合が10重量%以下であることいい、5重量%以下であってもよく、3重量%以下であってもよく、1重量%以下であってもよく、0重量%であってもよい。

【0050】

単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 は、純度が高いことが好ましい。原料混合物は、正極活物質として、単体硫黄のみを含有していてもよく、さらに他の正極活物質を含有していてもよい。原料混合物における全ての正極活物質に対する単体硫黄の割合は、例えば50重量%以上であり、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。

【0051】

原料混合物における単体硫黄の含有量は、例えば10重量%以上であり、20重量%以上であってもよく、30重量%以上であってもよい。単体硫黄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単体硫黄の含有量は、例えば80重量%以下であり、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。単体硫黄の含有量が多すぎると、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。

【0052】

原料混合物における P_2S_5 の含有量は、例えば10重量%以上であり、15重量%以上であってもよい。 P_2S_5 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 P_2S_5 の含有量は、例えば80重量%以下であり、70重量%以下であってもよい。 P_2S_5 の含有量が多すぎると、相対的に単体硫黄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。

【0053】

原料混合物における Li_3PO_4 の含有量は、例えば0.75重量%以上である。 Li_3PO_4 の含有量が少なすぎると、レート特性が向上しない可能性がある。一方、原料混合物における Li_3PO_4 の含有量は、例えば7.27重量%以下であり、3.24重量%以下であってもよい。 Li_3PO_4 の含有量が多すぎると、正極層におけるイオン伝導性が不足する場合がある。

【0054】

原料混合物における導電助剤の含有量は、例えば5重量%以上であり、10重量%以上であってもよく、15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%以下であり、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。

10

【0055】

原料混合物において、単体硫黄に対する P_2S_5 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。

【0056】

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。原料混合物をメカニカルミリングで非晶質化することにより、単体硫黄、 P_2S_5 および Li_3PO_4 の固溶体と、導電助剤とを含有する正極合材が得られる。

20

【0057】

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。

【0058】

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。

30

【0059】

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、500rpm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 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。

40

【0060】

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正極合材を提供することもできる。

【0061】

50

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、本開示における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における技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0062】

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、露点 -70°C 以下の Ar 雰囲気下で行った。

【0063】

[実施例1]

10

(正極合材の作製)

S (単体硫黄)、 P_2S_5 、 Li_3PO_4 およびVGC F (炭素材料、導電助剤)を、Sが 1.05 g 、 P_2S_5 が 0.618 g 、 Li_3PO_4 が 0.017 g 、VGC Fが 0.57 g 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(45 cc 、 ZrO_2 製)に投入し、さらに ZrO_2 ボール($\phi=4\text{ mm}$ 、 96 g)を投入し、容器を完全に密封した。なお、容器および ZrO_2 ボールには、 60°C で終夜乾燥したものを使用した。密閉した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 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

【0064】

(全固体電池の作製)

1 cm^2 のセラミックス製の型に、固体電解質($D_{50}=2.0\text{ }\mu\text{m}$)を 101.7 mg 添加し、 1 ton/cm^2 でプレスし、固体電解質層を得た。得られた固体電解質層の一方の面に、得られた正極合材を 7.8 gm 添加し、 6 ton/cm^2 でプレスし、正極層を得た。固体電解質層の他方の面に、負極層であるリチウム金属箔を配置し、 1 ton/cm^2 でプレスし、発電要素を得た。得られた発電要素を拘束圧 $2\text{ N}\cdot\text{m}$ で拘束し、全固体電池を得た。

【0065】

30

[実施例2、3および比較例1、2]

原料混合物の組成を、表1に記載した組成に変更したこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を得た。なお、表1には、重量%基準およびモル%基準の組成も記載した。

【0066】

40

50

【表 1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
S [g]	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
P ₂ S ₅ [g]	0.635	0.618	0.562	0.471	0.287
Li ₃ PO ₄ [g]	0	0.017	0.073	0.164	0.348
C [g]	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
S [wt%]	46.6	46.6	46.6	46.6	46.6
P ₂ S ₅ [wt%]	28.2	27.4	24.9	20.9	12.7
Li ₃ PO ₄ [wt%]	0	0.75	3.24	7.27	15.43
C [wt%]	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3
S [mol%]	39.4	39.4	39.3	39.1	38.7
P ₂ S ₅ [mol%]	3.4	3.3	3.0	2.5	1.5
Li ₃ PO ₄ [mol%]	0	0.2	0.8	1.7	3.6
C [mol%]	57.2	57.1	57.0	56.7	56.2
Li ₃ PO ₄ /P ₂ S ₅ [mol比]	0	0.05	0.25	0.67	2.33

【0067】

[評価]

(XRD測定)

実施例1～3および比較例1、2で得られた全固体電池に対して、XRD（X線回折測定）を行った。その結果を図3に示す。図3（a）は、Li₃PO₄を用いた実施例1～3および比較例2に対するXRD測定の結果であり、図3（b）は、参照としてのLi₃PO₄に対するXRD測定の結果であり、図3（c）Li₃PO₄を用いない比較例1に対するXRD測定の結果である。図3（a）、（b）に示すように、実施例1～3では、Li₃PO₄を含め、S、P₂S₅、Cのピークも確認されなかった。これに対して、比較例2では、Li₃PO₄のピークが僅かに確認された。なお、実施例1では、2θ＝23℃付近に不純物のピークが確認されたが、このピークを詳細に解析した結果、Li₃PO₄のピークではなかった。また、図3（c）に示すように、比較例1では、S、P₂S₅、Cのピークは確認されなかった。

【0068】

(充放電試験)

実施例1～3および比較例1、2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、中電流充放電装置（北斗電工社製）を用いて、表2に記載した条件で行った。なお、測定温度は25℃であった。

【0069】

【表2】

サイクル	充電	休止	放電	休止	放電	休止
1	—	—	0.1C, 1.5V	10 min	—	—
2-6	0.1C, 3.1V	10 min	0.1C, 1.5V	10 min	—	—
7	0.1C, 3.1V	10 min	C/3, 1.5V	10 min	0.1C, 1.5V	10 min
8	0.1C, 3.1V	10 min	1C, 1.5V	10 min	0.1C, 1.5V	10 min
9	0.1C, 3.1V	10 min	2C, 1.5V	10 min	0.1C, 1.5V	10 min
10	0.1C, 3.1V	10 min	0.1C, 1.5V	10 min	—	—

【0070】

8サイクル目の放電容量（1Cでの放電容量）を求めた。その結果を図4に示す。図4に示すように、実施例1～3は、比較例1、2に比べて、高い放電容量が得られることが確認された。実施例1～3が、比較例1よりも高い放電容量が得られた推定メカニズムについて、図5を用いて説明する。図5（a）は、比較例1で得られた固溶体（ Li_3PO_4 を含有しない原料混合物を用いた固溶体）を説明する説明図であり、図5（b）は、実施例1～3で得られた固溶体（ Li_3PO_4 を含有する原料混合物を用いた固溶体）を説明する説明図である。

【0071】

ここで、原料混合物にメカニカルミリングにより高エネルギーが加わると、S（単体硫黄）は、 P_2S_5 に取り込まれる。その際、図5（a）に示すように、 PS_4 構造間に、S（単体硫黄）に由来する架橋硫黄（ S_n 、 S_n 、 S_n 、 S_n ）が介在するような状態が生じると考えられる。なお、 P_2S_5 は、通常、分子式 P_4S_{10} で表される化合物であり、4つの PS_4 構造が縮合したような化学構造を有する。S（単体硫黄）が固溶する際に、S（単体硫黄）によって上記縮合が解消され、 PS_4 構造間に架橋硫黄が介在するような状態が生じると考えられる。また、架橋硫黄（ S_n 、 S_n 、 S_n 、 S_n ）におけるn値は、それぞれ独立に、例えば7以下であると考えられる。

【0072】

一方、原料混合物が Li_3PO_4 を含有する場合、図5（b）に示すように、 Li_3PO_4 も、 P_2S_5 に取り込まれる。その際、 S_n および PS_4 構造の間に Li_3PO_4 が介在する状態が生じることで、 S_n 近傍での Li^+ キャリア濃度が増加し、Sへの Li^+ の挿入が容易となり、Sの利用率が向上すると考えられる。すなわち、 Li_3PO_4 がSへの Li 挿入を補助したと考えられる。その結果、比較的高いレートで放電を行った場合であっても、良好な放電容量が得られたと推測される。なお、図5（b）に示すように、 PO_4 構造および PS_4 構造がO元素を共有した状態が得られている可能性がある。

【0073】

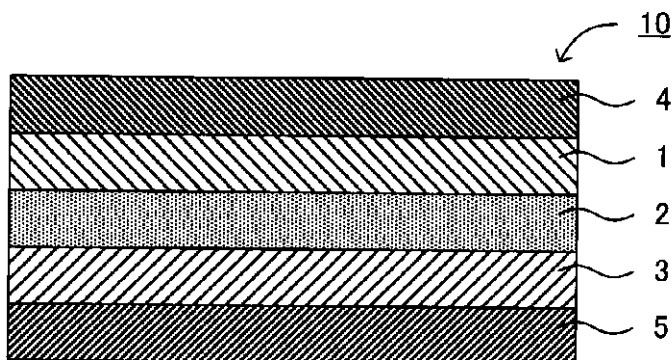
一方、比較例2の放電容量が低くなった理由は、イオン伝導度が低い Li_3PO_4 の割合が多すぎて、正極層におけるイオン伝導性が低くなったためであると推測される。これに対して、実施例1～3のように、 P_2S_5 に対する Li_3PO_4 のモル比を所定の範囲にすることで、レート特性が良好な正極材が得られることが確認された。

【符号の説明】

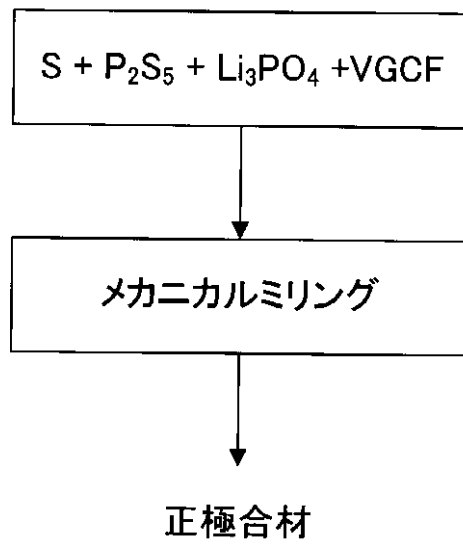
【0074】

- 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

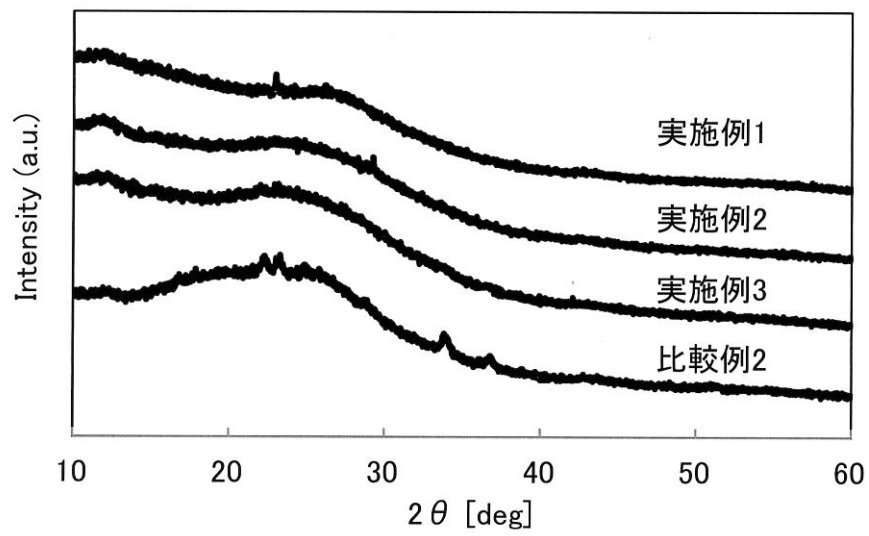
30

40

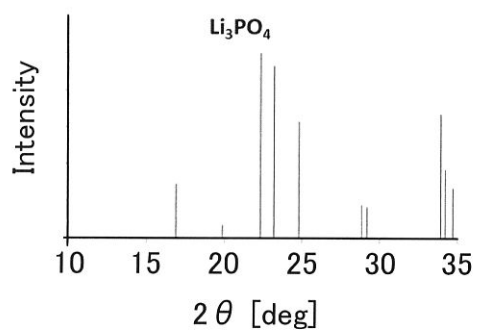
50

【図3】

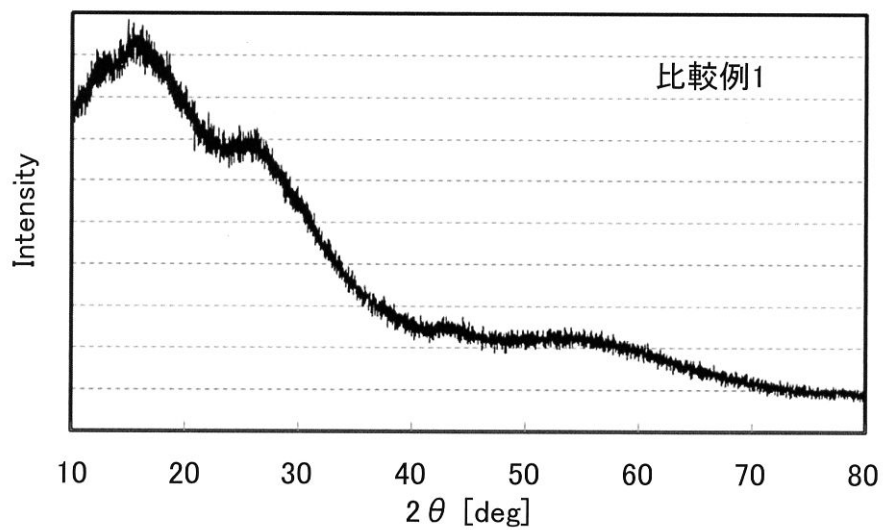
(a)



(b)



(c)



10

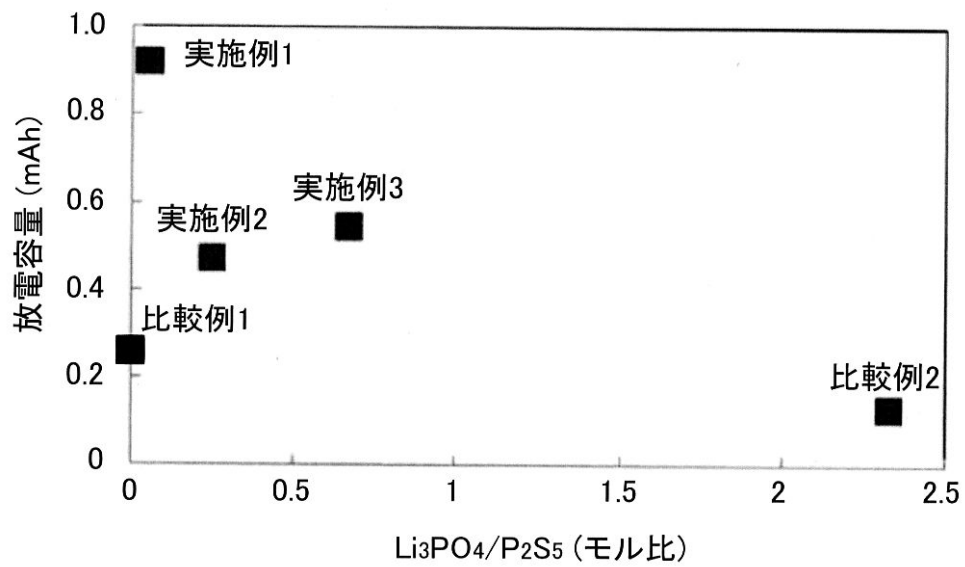
20

30

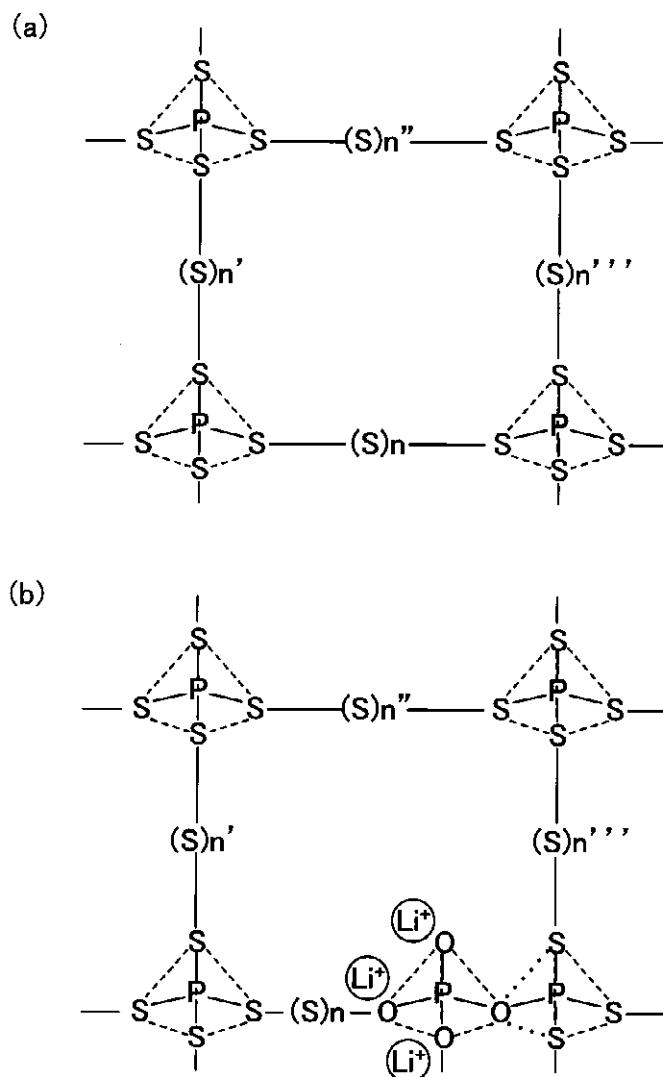
40

50

【図4】



【図5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0585 (2010.01) H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M 4/1397 (2010.01) H 0 1 M 4/1397

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献 特開2015-079622 (JP, A)
特開2018-060680 (JP, A)
国際公開第2014/156638 (WO, A1)
韓国公開特許第10-2016-0060171 (KR, A)
米国特許出願公開第2015/0056496 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4/136
H 0 1 M 4/58
H 0 1 M 4/62
H 0 1 M 10/0562
H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M 4/1397