

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7006510号  
(P7006510)

(45)発行日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(24)登録日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51)Int. Cl.

F I

<i>H O 1 M</i>	4/139	(2010.01)	H O 1 M	4/139	
<i>H O 1 M</i>	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z
<i>H O 1 M</i>	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z
<i>H O 1 M</i>	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2018-106363(P2018-106363)	(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2019-212447(P2019-212447A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	令和1年12月12日(2019.12.12)	(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
		(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、  
 $Li_2S$ 、 $LiX$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 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3までのいずれか1項に記載の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、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】

## 【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、 $\text{Li}_2\text{S}$ 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。

## 【0004】

また特許文献2には、Li、PおよびSを有するイオン伝導体と、LiBrとから構成される硫化物固体電解質を準備する準備工程(1)と、硫化物固体電解質と、単体硫黄である正極活物質と、炭素材料である導電助剤と、を含む混合物を非晶質化して正極合材を得る非晶質化工程(2)と、を有する正極合材の製造方法が記載されている。

また特許文献3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。

さらに特許文献4には、 $\text{Li}_2\text{S}$ とLi塩(LiI、LiBr、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiBF}_4$ )を遊星型ボールミルを用いて作製した正極合材及び、それを用いた全固体電池が記載されている。

さらに特許文献5には、(A) 硫黄又はその放電生成物、(B)  $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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

【特許文献2】 特開2017-091810号公報

【特許文献3】 特開2011-181260号公報

【特許文献4】 国際公開第2016/063877号

【特許文献5】 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

10

20

30

40

50

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】

【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、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$ （ $\text{X}$ は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ から選択される）及び $\text{M}_x\text{S}_y$ （ $\text{M}$ は $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ または $\text{Sn}$ から選択され、 $x$ 及び $y$ は $\text{M}$ の種類に応じて $\text{S}$ 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、正極合材及びその製造方法を提供する。

【0008】

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$ （ $\text{X}$ は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ から選択される）及び $\text{M}_x\text{S}_y$ （ $\text{M}$ は $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ または $\text{Sn}$ から選択され、 $x$ 及び $y$ は $\text{M}$ の種類に応じて $\text{S}$ 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。

【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1の製造方法の流れを説明するための図である。

【図3】実施例、比較例1、2および参考例で得られた正極合材を用いた電池の $\text{C}/10$ 、 $1\text{C}$ 、 $2\text{C}$ での放電容量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、上述した目的を達成するために、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$ （ $\text{X}$ は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ から選択される）及び $\text{M}_x\text{S}_y$ （ $\text{M}$ は $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ または $\text{Sn}$ から選択され、 $x$ 及び $y$ は $\text{M}$ の種類に応じて $\text{S}$ 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】

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$ （ $\text{X}$ は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ から選択される）及び $\text{M}_x\text{S}_y$ （ $\text{M}$ は $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ または $\text{Sn}$ から選択され、 $x$ 及び $y$ は $\text{M}$ の種類に応じて $\text{S}$ 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 $\text{Li}$ 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、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$ （ $\text{X}$ は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ から選択される）及び $\text{M}_x\text{S}_y$ （ $\text{M}$ は $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ または $\text{Sn}$ から選択され、 $x$ 及び $y$ は $\text{M}$ の種類に応じて $\text{S}$ 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

10

20

30

40

50

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 $\text{Li}_2\text{S}_2$ を経由して $\text{Li}_2\text{S}$ 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、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び $\text{M}_x\text{S}_y$  (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。

10

【0016】

特許文献1-5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 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び $\text{M}_x\text{S}_y$  (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。

20

【0017】

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び $\text{M}_x\text{S}_y$  (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す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1-5からは予期せぬ現象及び効果である。

30

【0018】

本開示が、従来技術である特許文献1-5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。

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び $\text{M}_x\text{S}_y$  (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 $\text{Li}_2\text{S}$ が反応することによって生成した多硫化リチウム ( $\text{Li}_x\text{S}$ ) 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 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。

40

【0019】

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、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び $\text{M}_x\text{S}_y$  (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。 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiX}$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択され

50

る) 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。

#### 【0020】

本開示において、 $M_xS_y$  が  $P_2S_5$  であるときに、硫黄は  $P_2S_5$  との反応性が高いため、ネットワークを作りやすくなる。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いうため、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。

10

#### 【0021】

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

#### 【0022】

また、本開示においては、ハロゲン化Li塩を含むことにより、正極合材中のLiイオン伝導パス中のLiイオン伝導度を向上させることができる。

#### 【0023】

以下、正極合材及びその製造方法について説明する。

#### 【0024】

##### 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、 $Li_2S$ 、 $LiX$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 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。

30

#### 【0025】

##### (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、 $Li_2S$ 、 $LiX$  (XはF、Cl、BrまたはIから選択される) 及び  $M_xS_y$  を含む。

#### 【0026】

$LiX$  におけるXは、F、Cl、BrまたはIから選択される。なお、Xは、F、Cl、BrまたはIから選択される1種であってもよく、F、Cl、BrまたはI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。 $LiX$  の具体例としては、 $LiF$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$  等が挙げられ、中でも、 $LiBr$ 、 $LiI$  が好ましい。また、 $LiX$  は、上記から2種以上選択し、複数の $LiX$  を用いた場合もあり、例えば $LiX$  として、 $LiBr$  および $LiI$  を用いることが好ましい。原料混合物における $LiX$  の割合は、例えば、1mol%以上であり、5mol%以上であってもよく、10mol%以上であってもよい。一方、 $LiX$  の割合は、例えば、40mol%以下であり、35mol%以下であってもよく、30mol%以下であってもよい。また、原料混合物は、 $Li_2S$  及び $P_2S_5$  を所定の割合で含んでいることが好ましい。具体的には、Pに対

40

50

するXのモル比 ( $X/P$ ) は、例えば0.01以上であり、0.1以上であってもよく、0.3以上であってもよい。一方、Pに対するXのモル比 ( $X/P$ ) は、例えば10以下であり、3以下であってもよく、1以下であってもよい。なお、LiXを2種以上用いる場合には、LiXの合計が上記範囲内であることが好ましい。

#### 【0027】

$M_xS_y$ における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  
10  
が挙げられ、 $Li_2S$ とLiXと $M_xS_y$ との組み合わせとしては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-Al_2S_3$ 、 $Li_2S-SnS_2$ が挙げられる。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種以上選択し、複数の $M_xS_y$ を用いた場合もある。具体的には、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ 、 $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ 、 $Li_2S-SiS_2-Al_2S_3$ 等が挙げられる。

更に上記硫化物固体電解質の出発原料に対して、 $Li_3PO_4$ 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。

#### 【0028】

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 $Li_2S$ が付加している結晶組成をオルト組成という。例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 系では $Li_3PS_4$ がオルト組成に該当する。

#### 【0029】

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。

#### 【0030】

また例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 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、 $Li_2S:P_2S_5=75:25$ 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%以上であり、70mol%以上であってもよく、72mol%以上であってもよく、74mol%以上であってもよい。一方、 $Li_2S$ の割合は、例えば、90mol%以下であり、80mol%以下であってもよく、78mol%以下であってもよく、76mol%以下であってもよい。また、原料混合物は、Pに対するLiのモル比 ( $Li/P$ ) が、例えば0.1以上であり、1.0以上であってもよく、1.5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、10以下であってもよく、7以下であってもよい。

#### 【0031】

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  $\mu m$ 以上50  $\mu m$ 以下であることが好

10

20

30

40

50

ましい。また、上記硫化物固体電解質は、 $\text{Li}$  イオン伝導性が高いことが好ましく、常温における  $\text{Li}$  イオン伝導度は、例えば  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  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。

#### 【0032】

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  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$  の少なくとも一つを含んでいても良い。

#### 【0033】

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、20重量部以上であり、30重量部以上であってもよい。一方、原料混合物中の硫化物固体電解質の含有量は、例えば400重量部以下であり、250重量部以下であってもよい。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の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。

#### 【0034】

##### (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、 $\text{S}_8$  硫黄が挙げられる。具体的には、 $\alpha$  硫黄（斜方硫黄）、 $\beta$  硫黄（単斜硫黄）、 $\gamma$  硫黄（単斜硫黄）が挙げられる。

#### 【0035】

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。

#### 【0036】

##### (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。

#### 【0037】

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。

#### 【0038】

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。

#### 【0039】

##### 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。

#### 【0040】

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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0041】

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。

#### 【0042】

遊星型ボールミルを用いる場合、容器に正極合材及び粉碎用ボールを加え、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碎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、粉碎用ボールの径は、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。

#### 【0043】

### 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る正極合材であって、 $Li_2S$ 、 $LiX$ （XはF、Cl、BrまたはIから選択される）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。

#### 【0044】

また、本開示における正極合材は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 23^\circ$ 、 $0.5 \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、上記 $2\theta = 27^\circ$ 、 $0.5 \pm 1.00^\circ$ 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。

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

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。

#### 【0047】

### (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 (vs Li/Li<sup>+</sup>) 以上、

10

20

30

40

50



2. 5 V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 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。

【0048】

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】

【0049】

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。

【0050】

【実施例 (1 step)】

(正極合材の作製)

硫化物固体電解質の出発原料である  $\text{Li}_2\text{S}$  (ロックウッドリチウム製)  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  (アルドリッチ製)、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、予め150℃で終夜減圧乾燥させた遊星ボールミルの容器 (45 cc、 $\text{ZrO}_2$  製) に投入し、さらに予め150℃で終夜減圧乾燥させた  $\text{ZrO}_2$  ボール ( $\phi = 4 \text{ mm}$ 、96 g、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して、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、 $\text{ZrO}_2$  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、実施例による正極合材の作製方法 (合成フロー) は、1 step と称し、作製方法の流れは図1に示す。

【0051】

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) を示す。

【0052】

【表1】

合成フロー		出発原料 [g]					
		$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{P}_2\text{S}_5$	$\text{LiBr}$	$\text{LiI}$	S	Carbon (VGCF)
実施例	1step	0.38	0.61	0.19	0.20	1.05	0.57
比較例1	2step	0.38	0.61	0.19	0.20	1.05	0.57
比較例2	2step	0.53	0.85	0.00	0.00	1.05	0.57
参考例	1step	0.53	0.85	0.00	0.00	1.05	0.57

【0053】

(電池の組み立て)

負極層として  $\text{Li}$  金属箔を準備した。

1  $\text{cm}^2$  のセラミックス製の型に固体電解質を 100 mg を入れ、1 ton /  $\text{cm}^2$  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 /  $\text{cm}^2$  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、 $1\text{ t o n}/\text{c m}^2$ でプレスすることで、発電要素を得た。正極層側にA l箔（正極集電体）、負極層側にC u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。

【0054】

[比較例1（2 s t e p）]

（固体電解質の作製）

L i<sub>2</sub>S（ロックウッドリチウム製）L i B r、L i I、及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>（アルドリッチ製）を出発原料とした。固体電解質の組成が、 $10\text{ L i I}-15\text{ L i B r}-37.5\text{ L i}_3\text{P}_4$ 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（45cc、Z r O<sub>2</sub>製）に投入し、さらにZ r O<sub>2</sub>ボール（ $\phi=4\text{ mm}$ 、96g）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。

10

【0055】

（正極合材の作製）

単体硫黄粉末（高純度化学製）、V G C F（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。

20

なお、比較例1による正極合材の作製方法（合成フロー）は、2 s t e pと称し、作製方法の流れは図2に示す。

【0056】

（電池の組み立て）

電池の組立は実施例と同様に作製し、電池を得た。

【0057】

[比較例2（2 s t e p）]

出発原料がL i B r、L i Iを含有しないこと以外は、比較例1と同様にして電池を得た。固体電解質の組成については、表1に示す。

30

【0058】

[参考例（1 s t e p）]

出発原料がL i B r、L i Iを含有しないこと以外は、実施例1と同様にして電池を得た。固体電解質の組成については、表1に示す。

【0059】

[評価]

（正極合材の特性評価）

実施例、比較例1、2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。

40

（1）温度ソーク3hr（60℃）

（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

50

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。

(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/cm<sup>2</sup>である。

【0060】

実施例および比較例1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）に該当について、表2、図3に示す。

【0061】

【表2】

10

	出発原料 [g]						合成方法	60°C [mAh/cm <sup>2</sup> ]		
	Li <sub>2</sub> S	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	LiBr	LiI	S	VGCF		0.1C	1C	2C
実施例	0.38	0.61	0.19	0.20	1.05	0.57	1step	4.0	3.8	3.3
比較例1	0.38	0.61	0.19	0.20	1.05	0.57	2step	3.3	1.6	1.0
比較例2	0.53	0.85	0.00	0.00	1.05	0.57	2step	3.6	1.0	0.1
参考例	0.53	0.85	0.00	0.00	1.05	0.57	1step	3.9	3.5	3.0

【0062】

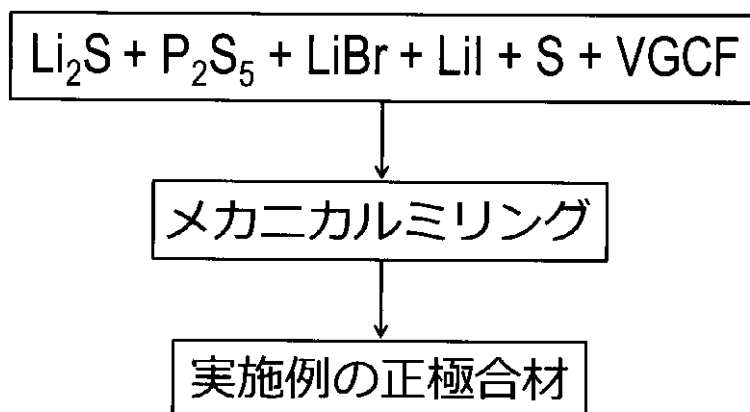
表2および図3に示すように、低電流密度（C/10）においては、LiBr、LiIの添加により、1step合成である実施例および参考例に比べて、2step合成である比較例1、2における電池の放電容量は、僅かに低下する。一方、高電流密度（1C）で放電した場合には、1step合成である実施例および参考例と、2step合成である比較例1、2とで大きな差が生じた。具体的には、LiBrおよびLiIの添加により、高電流密度における容量低下を抑制できることが明らかとなった。このような効果を奏する正極合材を用いた電池は、特に車載用途のように、出力（負荷）変動が激しい使用環境下で用いることが好ましく、容量変化が小さいという利点を有する。なお、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の代わりに、同様の硫化物（例えば、SiS<sub>2</sub>、GeS<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SnS<sub>2</sub>）を用いた場合も同様の効果が期待される。

【図1】

20

30

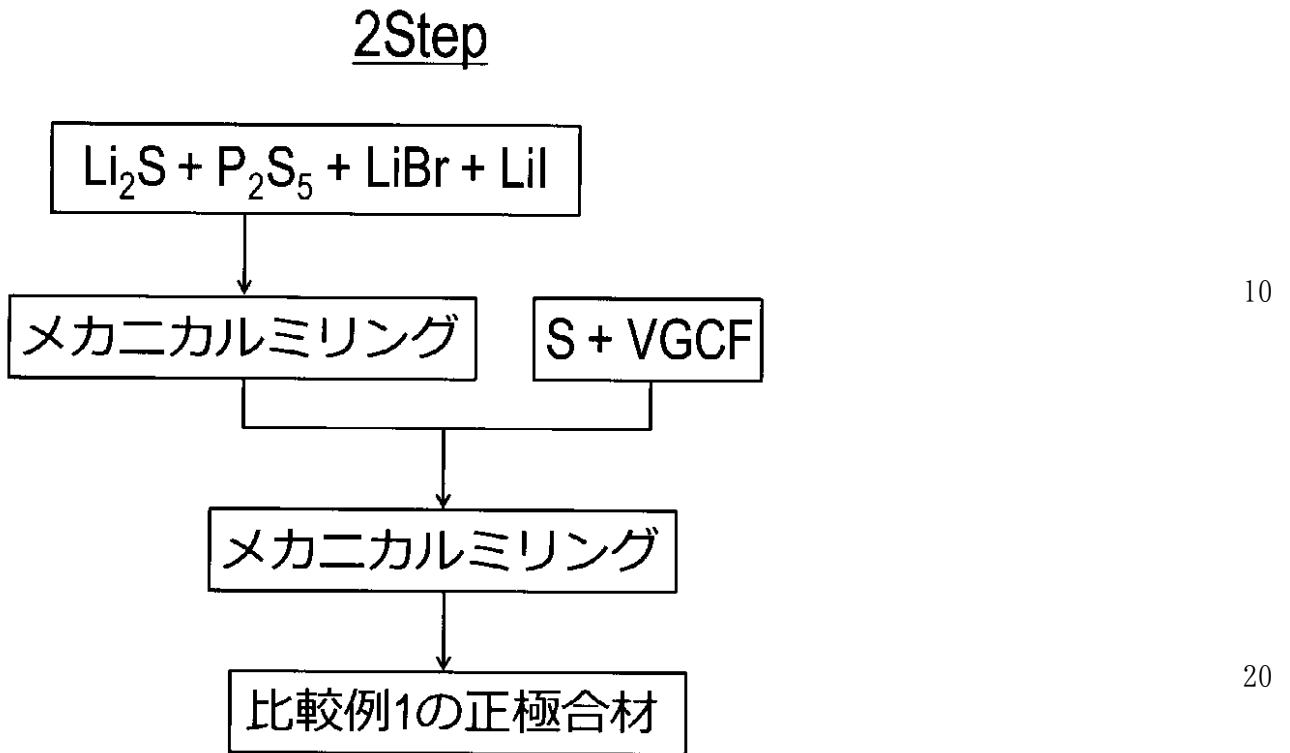
## 1Step



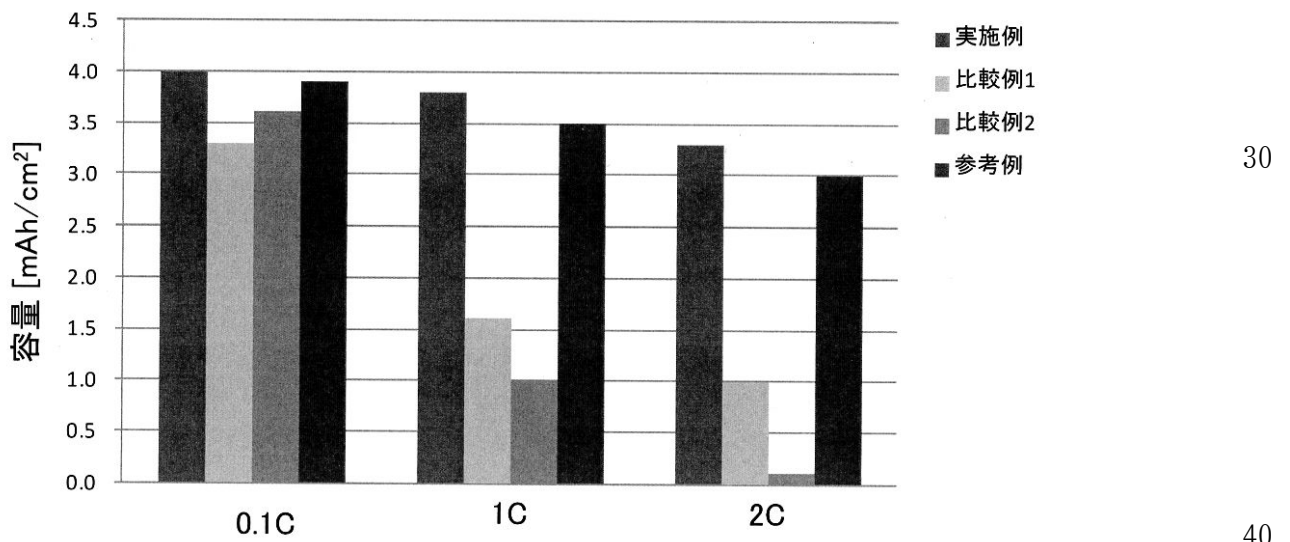
40

50

【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2018-026199 (JP, A)  
特開2017-091810 (JP, A)  
特開2017-011033 (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)

H01M	4/139
H01M	4/62
H01M	4/38
H01M	4/13