

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-91810

(P2017-91810A)

(43) 公開日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 M 4/139 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/139	5 H 0 5 0
<b>H 0 1 M 4/62 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/62	Z
<b>H 0 1 M 4/38 (2006.01)</b>	H 0 1 M 4/38	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-220595 (P2015-220595)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年11月10日 (2015.11.10)		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	阿曾 ひかる
			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	小池 洋一
			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

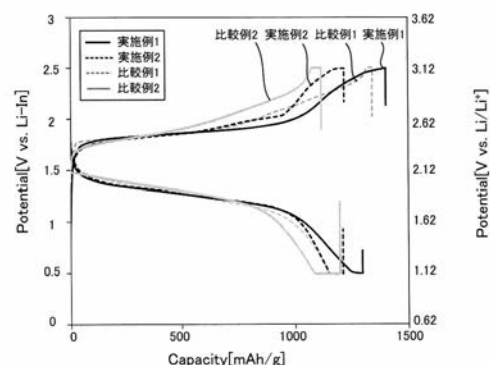
(54) 【発明の名称】 正極合材の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、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を課題とする。

【解決手段】本発明においては、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、Li、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と、上記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、Li<sub>2</sub>Sの含有量を増加させた上記正極合材を得る非晶質化工程と、を有することを特徴とする正極合材の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図1



## 【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、

$\text{Li}$ 、 $\text{P}$ および $\text{S}$ を有するイオン伝導体と、 $\text{LiBr}$ 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と、

前記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、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた前記正極合材を得る非晶質化工程と、

を有することを特徴とする正極合材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法に関する。

## 【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】

20

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、理論容量が約  $1672 \text{ mAh/g}$  と非常に高いといった特徴を有する。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。引用文献 1 には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質中に、 $\text{LiI}$  をさらに含有させても良いことが記載されている。特許文献 1 は、優れた充放電容量を有するリチウム硫黄電池を提供することを目的とする。

## 【0004】

硫黄電池に関するものではないが、特許文献 2 には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系固体電解質に  $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、または  $\text{LiCl}$  を添加する技術が開示されている。特許文献 2 は界面抵抗の増加の抑制とバルク抵抗の低下（イオン伝導性の低下）を抑制することを目的とする。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】国際公開 2014/203575 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2012-048971 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

近年、硫黄電池においては、更なる高容量化が求められている。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、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の製造方法を提供することを主目的とする。

40

## 【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、本発明においては、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ および $\text{S}$ を有するイオン伝導体と、 $\text{LiBr}$ 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と、上記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、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた上記正極合材を得る非晶質化工程と、を有することを特徴とする正極合材の製造方法を提供する。

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、上記混合物を非晶質化することにより、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた正極合材を得ることができるため、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。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、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 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 実施例 1、2 および比較例 1、2 の硫黄電池の初期充放電容量測定の結果である。

【 図 2 】 実施例 1 および比較例 1、2 の正極合材の X P S による構造解析の結果である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明の正極合材の製造方法の詳細を説明する。

本発明の正極合材の製造方法は、硫黄電池に用いられる正極合材の製造方法であって、 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ および $\text{S}$ を有するイオン伝導体と、 $\text{LiBr}$ 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と、上記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、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた上記正極合材を得る非晶質化工程と、を有することを特徴とする。

## 【 0 0 1 2 】

本発明によれば、上記混合物を非晶質化することにより、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた正極合材を得ることができるため、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。

## 【 0 0 1 3 】

本発明において、上記混合物を非晶質化することにより、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。

単体硫黄の正極活物質においては、不活性状態の単体硫黄が含まれる。本発明においては、単体硫黄のままでは不活性状態で放電容量に寄与しなかったものが、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ になることで活性化して放電容量に寄与するようになったと推測される。

非晶質工程においては、単体硫黄と、硫化物固体電解質と、導電助剤（炭素材料）と、を含む混合物を非晶質化（例えば、ボールミル）することにより、次の現象が起こると推測される。すなわち、上記混合物を非晶質化する際に、導電助剤（炭素材料）は、単体硫黄を還元する還元剤として機能する。そのため、非晶質化により、単体硫黄が導電助剤（炭素材料）によって還元される。還元された硫黄が、 $\text{LiBr}$ を含む硫化物固体電解質と反応することで、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ になり活性化されることが推測される。その結果、正極合材中における活性状態の硫黄の割合が増加することにより、放電容量が大きくなると推測される。それに付随して、充電容量も大きくなると推測される。

また、本発明により得られる正極活物質において、 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量が増加した理由は、単体硫黄の一部の還元反応が進むことにより、硫黄の価数が - 2 価である  $\text{Li}_2\text{S}$  が多く生成されたためと推測される。

## 【 0 0 1 4 】

本発明により得られる正極活物質において「 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量を増加させた」ことは、正極合材中における活性状態の硫黄の割合が増加したことを示す 1 つの指標である。 $\text{Li}_2\text{S}$ は硫黄の還元反応における最終生成物であるため、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ の含有量に比べて、還元反応の進行度が影響しにくく、指標として用いやすいといった利点がある。 $\text{Li}_2\text{S}$ の含有量が増加したことは、例えば、X P S による構造解析を用いて確認することができる。

## 【 0 0 1 5 】

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。

【0016】

後述する実施例1、2および比較例1に示すように、 $Li_2S-P_2S_5-LiBr$ 系固体電解質または $Li_2S-P_2S_5-LiI$ 系固体電解質を、単体硫黄および導電助剤とともに非晶質化することにより、 $Li_2S$ が増加する（生成する）との現象、および充放電容量を大きくする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。

【0017】

特許文献1の[0023]段落には、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質中に、 $LiI$ をさらに含有させても良いことが記載されている。しかしながら、特許文献1には、 $Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質に $LiI$ を加えた実施例の記載はない。また、 $Li_2S-P_2S_5-LiI$ 系固体電解質を用いることにより、 $Li_2S$ が増加するとの現象に関しても、充放電容量を大きくすることができるとの効果に関しても一切開示も示唆もされていない。また、特許文献2は、硫黄電池に関する発明ではなく、 $LiBr$ を含有する硫化物固体電解質材料の実施例は記載されていない。

10

【0018】

すなわち、 $Li_2S-P_2S_5-LiBr$ 系固体電解質、単体硫黄および導電助剤を非晶質化することにより、 $Li_2S$ が増加するとの現象、および充放電容量を大きくすることができるとの効果は、従来技術である特許文献1、2からは予期せぬ現象および効果である。

20

【0019】

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

【0020】

#### 1. 準備工程

本発明における準備工程は、 $Li$ 、 $P$ 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工程である。

【0021】

#### (i) 硫化物固体電解質

硫化物固体電解質は、 $Li$ 、 $P$ 、および $S$ を有するイオン伝導体と、 $LiBr$ とから構成されるものである。硫化物固体電解質は、通常、 $Li$ イオン伝導性を有する。 $LiBr$ の少なくとも一部は、通常、 $LiBr$ 成分としてイオン伝導体の構造中に取り込まれた状態で存在する。また、硫化物固体電解質は、X線回折測定において、 $LiBr$ のピークを有していても良く、有していなくても良いが、後者が好ましい。イオン伝導性が高いからである。

30

【0022】

イオン伝導体は、 $Li$ 、 $P$ 、および $S$ を有するものである。イオン伝導体は、 $Li$ 、 $P$ 、および $S$ を有するものであれば特に限定されるものではないが、中でも、オルト組成を有することが好ましい。化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。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。本発明においては、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。

40

【0023】

また、本発明において、「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。

50

## 【 0 0 2 4 】

また、硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}$ を含有しても良く、含有しなくても良いが、後者がより好ましい。 $\text{Li}_2\text{S}$ を含有しない場合は、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。「 $\text{Li}_2\text{S}$ を含有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}$ のピーク ( $2\theta = 27.0^\circ$ 、 $31.2^\circ$ 、 $44.8^\circ$ 、 $53.1^\circ$ ) を有しない場合は、 $\text{Li}_2\text{S}$ を含有しないと判断することができる。

## 【 0 0 2 5 】

また、硫化物固体電解質は、架橋硫黄を含有しても良く、含有しなくても良いが、後者がより好ましい。架橋硫黄を含有しない場合は、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。「架橋硫黄」とは、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とが反応してなる化合物における架橋硫黄をいう。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ が反応してなる $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造の架橋硫黄が該当する。「架橋硫黄を含有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定により、確認することができる。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、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造のピークが、通常 $402\text{ cm}^{-1}$ に表れる。そのため、このピークが検出されないことが好ましい。

10

## 【 0 0 2 6 】

また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得る $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の合計に対する $\text{Li}_2\text{S}$ の割合は、 $70\text{ mol}\% \sim 80\text{ mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $72\text{ mol}\% \sim 78\text{ mol}\%$ の範囲内であることがより好ましく、 $74\text{ mol}\% \sim 76\text{ mol}\%$ の範囲内であることがさらに好ましい。

20

## 【 0 0 2 7 】

また、硫化物固体電解質における $\text{LiBr}$ の割合は、所望の硫化物固体電解質を得ることができる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば $10\text{ mol}\% \sim 30\text{ mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $15\text{ mol}\% \sim 25\text{ mol}\%$ の範囲内であることがより好ましい。なお、硫化物固体電解質が、 $a\text{LiBr} \cdot (1-a)(b\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-b)\text{P}_2\text{S}_5)$ の組成を有する場合、 $a$ が上記 $\text{LiBr}$ の割合に該当し、 $b$ が上記 $\text{Li}_2\text{S}$ の割合に該当する。

## 【 0 0 2 8 】

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 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $\text{Li}$ 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。

30

## 【 0 0 2 9 】

硫化物固体電解質は、例えば、硫化物ガラスであっても良く、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 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ および $\text{LiBr}$ の少なくとも一つを含んでいても良い。

## 【 0 0 3 0 】

## ( i i ) 準備工程

準備工程においては、硫化物固体電解質を作製しても良く、市販品の硫化物固体電解質を準備しても良い。硫化物固体電解質の作製方法としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ および $\text{LiBr}$ を含有する原料組成物を非晶質化して硫化物固体電解質を得る方法を挙げることができる。そのため、準備工程は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ および $\text{LiBr}$ を含有する原料組成物を非晶質化して硫化物固体電解質を作製する硫化物固体電解質作製工程であっても良い。なお、原料組成物中の $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ および $\text{LiBr}$ の各構成の含有量については、上述した硫化物固体電解質中の各構成の含有量に合わせて調整される。

40

## 【 0 0 3 1 】

原料組成物を非晶質化する方法としては、例えば、メカニカルミリングを挙げることが

50

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が、後者が好ましい。メカニカルミリングは、例えばボールミルを挙げることができ、遊星型ボールミルがより好ましい。

#### 【0032】

メカニカルミリングの各種条件は、所望の硫化物固体電解質を得ることができるように設定する。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～500rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内であることが好ましい。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）で行なうことが好ましい。

#### 【0033】

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を挙げることができる。

#### 【0034】

原料組成物を非晶質化することにより、通常、非晶質の硫化物固体電解質（硫化物ガラス）が得られる。硫化物固体電解質の作製方法においては、必要に応じて硫化物ガラスを熱処理しても良い。熱処理温度としては、例えば、100～300の範囲内であることが好ましい。熱処理時間は、例えば1分間～24時間の範囲内であることが好ましい。また、熱処理は、不活性ガス雰囲気（例えばArガス雰囲気）で行うことが好ましい。熱処理の方法は、例えば、焼成炉を用いる方法を挙げることができる。

#### 【0035】

### 2. 非晶質化工程

本発明における非晶質化工程は、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、 $Li_2S$ の含有量を増加させた正極合材を得る工程である。非晶質化工程においては、通常、混合物中の $Li_2S$ の含有量に比べて、正極合材中の $Li_2S$ の含有量を増加させる。

#### 【0036】

非晶質化工程で得られる正極合材は、通常、活性状態の硫黄の含有量を増加させた正極合材であり、通常、 $Li_2S$ の含有量と、 $Li_2S_2$ の含有量とを増加させた正極合材である。なお、上記のように、本発明においては、 $Li_2S$ の含有量を、硫黄の活性化の指標としているが、特段の問題がなければ、 $Li_2S_2$ の含有量を上記指標として用いても良い。すなわち、非晶質化工程は、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、 $Li_2S_2$ の含有量を増加させた正極合材を得る工程であっても良い。

#### 【0037】

非晶質化工程で得られる正極合材中の $Li_2S$ の含有量としては、正極合材中の活性状態の硫黄の含有量を増加させることができれば良いが、例えば、正極合材中の $Li_2S_2$ の含有量よりも少ないことが好ましい。具体的には、XPSスペクトルの $Li_2S$ に該当する結合エネルギーの強度（160eV）（A）と、 $Li_2S_2$ に該当する結合エネルギーの強度（161eV）（B）との強度比（ $B/A$ ）が、4以上であることが好ましい。また、 $B/A$ は、例えば、10以下である。

#### 【0038】

### (i) 混合物

非晶質化工程に用いられる混合物は、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。

#### 【0039】

硫化物固体電解質は、準備工程で準備されたものである。

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、150重量部～300重量部の範囲内であることがより好ましい。硫化物固体

10

20

30

40

50

電解質の含有量が少ないと、本発明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。

【0040】

本発明における正極活物質は、通常、単体硫黄である。

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、硫黄（斜方硫黄）、硫黄（単斜硫黄）、硫黄（単斜硫黄）が挙げられる。

【0041】

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、40重量%以下であることが好ましく、35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。

10

【0042】

非晶質化工程に用いられる導電助剤は、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、混合物を非晶質化する際に、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。

【0043】

導電助剤は、炭素材料であれば良く、例えば、アセチレンブラック、活性炭、ファーンズブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等を挙げることができる。

【0044】

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、20重量部～200重量部の範囲内であることが好ましく、100重量部～150重量部の範囲内であることがより好ましい。

20

【0045】

(ii) 非晶質化工程

非晶質化工程においては、混合物を非晶質化して、 $Li_2S$ の含有量を増加させた正極合材を得る。

混合物の非晶質化方法としては、 $Li_2S$ の含有量を増加させた正極合材を得ることが可能な方法であれば特に限定されない。非晶質化方法としては、例えば、メカニカルミリングを挙げることができる。また、例えば、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。

30

【0046】

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。

【0047】

また、メカニカルミリングの各種条件は、正極合材中の $Li_2S$ の含有量が増加するように設定する。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、容器に正極合材および粉碎用ボールを加え、所定の回転数およ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～700rpmの範囲内であることが好ましく、300rpm～500rpm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～30時間の範囲内であることが好ましく、5時間～20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および粉碎用ボールの材料としては、例えば $ZrO_2$ および $Al_2O_3$ 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。

40

【0048】

### 3. 硫黄電池用正極合材

本発明により得られる正極合材は、通常、硫黄電池の正極層に用いられる。そのため、

50

本発明においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された電解質層とを有し、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、 $\text{Li-In}$ 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。

#### 【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。

#### 【0050】

なお、本発明は、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、本発明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発明の技術的範囲に包含される。

#### 【実施例】

#### 【0051】

以下に実施例を示して本発明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、 $\text{Ar}$ 雰囲気下で行った。

#### 【0052】

##### [実施例1]

##### （固体電解質の作製）

$\text{Li}_2\text{S}$ （日本化学工業製）、 $\text{P}_2\text{S}_5$ （アルドリッチ製）および $\text{LiBr}$ （日宝化学製）を出発原料とした。モル比で、 $\text{LiBr}:\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ が、 $20:60:20$ となるように、各材料をメノウ乳鉢で5分混合した。その混合物2gを遊星型ボールミルの容器（45cc、 $\text{ZrO}_2$ 製）に投入し、脱水ヘプタン（水分量30ppm以下、4g）を投入し、さらに $\text{ZrO}_2$ ボール（ $\phi=5\text{mm}$ 、53g）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、2時間メカニカルミリングを行った。その後、110℃で1時間乾燥することによりヘプタンを除去し、硫化物ガラスを得た。なお、組成はモル表記で $20\text{LiBr}\cdot80(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ であった。次に、得られた硫化物ガラスを石英管中に真空封入し、170℃で熱処理を行った。具体的には、予め170℃に保った炉内にサンプルを投入し、3時間熱処理を行い、ガラスセラミックスである固体電解質を得た。

#### 【0053】

##### （正極合材の作製）

硫黄粉末（アルドリッチ製）、アセチレンブラック（導電助剤）を準備した。重量比で、硫黄：導電助剤：固体電解質が、 $100:100:200$ となるように秤量した。これらの各材料を遊星ボールミルの容器（45cc、 $\text{ZrO}_2$ 製）に投入し、さらに $\text{ZrO}_2$ ボール（ $\phi=5\text{mm}$ 、53g）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400rpmで、5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。

#### 【0054】

##### （電池の組み立て）

負極層として $\text{Li-In}$ 合金を準備した。

$1\text{cm}^2$ のセラミックス製の型に固体電解質を100mgを入れ、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 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10mgを入れ、 $1\text{ton}$

10

20

30

40

50



$/\text{cm}^2$  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  $\text{Li}-\text{In}$  合金を配置して、 $4\text{ ton}/\text{cm}^2$  でプレスすることで、発電要素を得た。正極層側に  $\text{Al}$  箔（正極集電体）、負極層側に  $\text{Cu}$  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。

#### 【0055】

##### [実施例2]

固体電解質の作製時に、モル比で、 $\text{LiBr}:\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  が、 $30:52.5:17.5$  となるように、各材料を秤量したこと以外は、実施例1と同様にして電池を得た。固体電解質の組成はモル表記で  $30\text{LiBr}\cdot70(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot0.25\text{P}_2\text{S}_5)$  であった。

10

#### 【0056】

##### [比較例1]

固体電解質の作製時に、モル比で、 $\text{LiI}:\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  が、 $20:60:20$  となるように、各材料を秤量したこと以外は、実施例1と同様にして電池を得た。固体電解質の組成はモル表記で  $20\text{LiI}\cdot80(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot0.25\text{P}_2\text{S}_5)$  であった。

#### 【0057】

##### [比較例2]

固体電解質の作製時に、モル比で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  が、 $75:25$  となるように、各材料を秤量したこと以外は、実施例1と同様にして電池を得た。固体電解質の組成はモル表記で  $75\text{Li}_2\text{S}\cdot25\text{P}_2\text{S}_5$  であった。

20

#### 【0058】

##### [評価]

##### (初期充放電容量測定)

実施例1、2および比較例1、2で得た全固体電池に対して、電流値  $400\text{ mA}/\text{cm}^2$  ( $\text{CC}-\text{CV}$   $200\text{ mA}/\text{cm}^2$  cut)、 $0.5\text{ V}\sim2.5\text{ V}$  (対極  $\text{Li}-\text{In}$ )、温度  $25^\circ\text{C}$  で充放電を行なった。測定結果を図1に示す。

#### 【0059】

実施例1、2および比較例1、2の初期充放電容量測定の結果を図1に示す。図1から、実施例1、2および比較例1は、比較例2に比べて充放電容量が大きくなることが確認された。この結果から、組成中に  $\text{LiBr}$  または  $\text{LiI}$  のハロゲン化  $\text{Li}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用することで、充放電容量を大きくすることが確認された。

30

また、実施例1は、比較例1に比べて、充放電容量が大きくなることが確認された。この結果から、 $\text{LiBr}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用した場合、 $\text{LiI}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用した場合に比べて、充放電容量を大きくすることが確認された。

#### 【0060】

図1から、実施例1、2および比較例1は、比較例2に比べて一段目の充放電プラトーが増加していることが確認された。ここで、電位から、一段目の充電プラトー（実施例1では、 $100\text{ mAh/g}\sim1000\text{ mAh/g}$  付近）は  $\text{Li}_2\text{S}$  由来に帰属されると推測される。この結果から、組成中に  $\text{LiBr}$  または  $\text{LiI}$  のハロゲン化  $\text{Li}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用することで、放電時に生成される  $\text{Li}_2\text{S}$  の量が増えることが示唆された。

40

また、実施例1は、比較例1に比べて一段目の充放電プラトーが増加していることが確認された。この結果から、 $\text{LiBr}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用した場合、 $\text{LiI}$  を含む固体電解質を用いた正極合材を使用した場合に比べて、放電時に生成される  $\text{Li}_2\text{S}$  の量が増えることが示唆された。

一方、実施例1は、実施例2に比べて、一段目の充放電プラトーの量は同程度であったが、二段目の充放電プラトーの量が減少していることが確認された。この結果から、固体

50

電解質中の  $\text{LiBr}$  が多すぎる場合は、放電時に生成される  $\text{Li}_2\text{S}$  の量は増加しない可能性がある。

【0061】

充放電容量が増加した理由および放電時に生成される  $\text{Li}_2\text{S}$  の量が増える理由については以下のように推測される。

組成中に  $\text{LiBr}$  または  $\text{LiI}$  のハロゲン化  $\text{Li}$  を含む固体電解質、単体硫黄および導電助剤をメカニカルミリングすることにより、正極合材の全域的または局所的に熱および圧力がかかり、ハロゲン化  $\text{Li}$  と単体硫黄とが反応することにより、不活性状態の単体硫黄が、 $\text{Li}_2\text{S}_2$  になり活性化されたためと推測される。また、 $\text{LiBr}$  は  $\text{LiI}$  に比べて粉末に軟性があることから、単体硫黄と反応しやすく、 $\text{Li}_2\text{S}_2$  が生成されやすいと推測される。

10

【0062】

(XPSによる構造解析)

実施例1、比較例1、2の固体電解質、正極合材について、XPSによる構造解析を行った。結果を図2に示す。図2においてはリファレンスとして単体硫黄( $\text{S}^0$ )のスペクトルも併せて示す。

実施例1、比較例1、2の固体電解質のスペクトルにおいては、いずれも  $\text{Li}_2\text{S}$  に該当する結合エネルギー(約160 eV)のスペクトル強度は確認されなかった。一方、実施例1および比較例1、2の正極合材のスペクトルにおいては、実施例1および比較例1では  $\text{Li}_2\text{S}$  のスペクトル強度が確認されたのに対し、比較例2では  $\text{Li}_2\text{S}$  のスペクトル強度が確認されなかった。この結果から、組成中に  $\text{LiBr}$  または  $\text{LiI}$  のハロゲン化  $\text{Li}$  を含む固体電解質、単体硫黄および導電助剤をメカニカルミリングすることにより、 $\text{Li}_2\text{S}$  が生成することが確認された。

20

正極合材の  $\text{S}^0$  に該当する結合エネルギー(約164 eV)におけるスペクトルについて、実施例1および比較例1のスペクトルの傾きが、比較例2のスペクトルの傾きに比べて大きくなっていることが確認された。この結果から、単体硫黄とハロゲン化  $\text{Li}$  とが反応して  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成したと推測される。

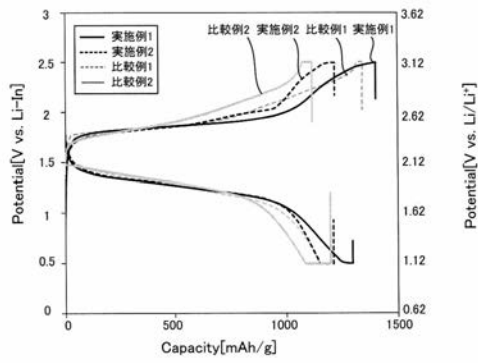
【0063】

また、正極合材のスペクトルについて、比較例1に比べて実施例1では、約161 eV( $\text{Li}_2\text{S}_2$  に該当する結合エネルギー)から約160 eVのスペクトルの面積が大きくなることが確認された。この結果から、 $\text{LiBr}$  を用いた場合は、 $\text{LiI}$  を用いた場合に比べて、 $\text{Li}_2\text{S}_2$  を生成しやすいことが確認された。

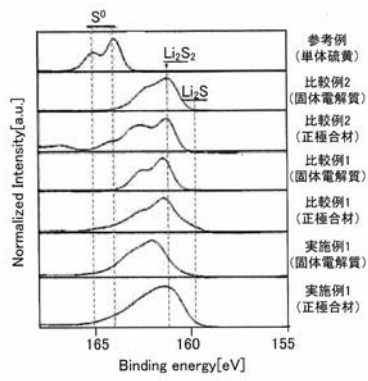
30

$\text{Li}_2\text{S}_2$  が生成しやすい理由としては、 $\text{LiBr}$  は  $\text{LiI}$  と比較して粉末に軟性があることから、正極合材を非晶質化する際に、単体硫黄と反応しやすかったためと推測される。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA08 BA16 CA11 CB12 DA10 DA13 EA08 EA15 GA10 HA02