

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/166918 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/003975
- (22) 国際出願日: 2024年2月6日(06.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-017168 2023年2月7日(07.02.2023) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高田 奈緒人 (TAKADA, Naoto); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 堀田 駿輔 (HORITA, Shunsuke); 〒3620021 埼玉県上

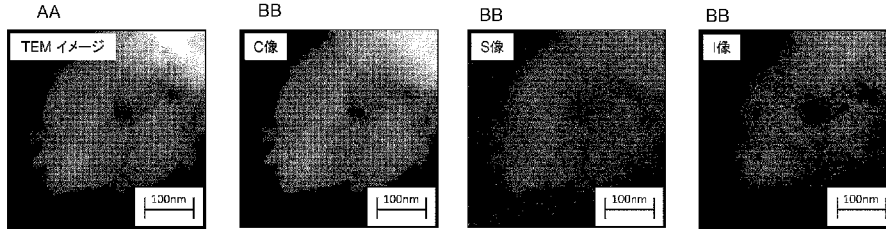
尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 堀内 尚紘 (HORIUCHI, Naohiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 宮下 徳彦 (MIYASHITA, Norihiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人翔和国際特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質及びその製造方法



AA TEM image
BB Image

(57) Abstract: This positive electrode active material comprises a porous carbon having pores, a sulfur element, and lithium halide, wherein the sulfur element and lithium halide are arranged within the pores of the porous carbon. The sulfur element and lithium halide preferably exist outside the pores of the porous carbon. The mass ratio of the lithium halide to the porous carbon is preferably 0.05 to 3.5. The mass ratio of the lithium halide to the sulfur element is preferably 0.01 to 2.0. The lithium halide is preferably at least one among lithium chloride, lithium bromide, lithium fluoride, and lithium iodide.

(57) 要約: 細孔を有する多孔質炭素と、硫黄元素と、ハロゲン化リチウムとを含み、硫黄元素及びハロゲン化リチウムが、多孔質炭素の細孔内に配置された、正極活物質である。多孔質炭素の細孔外に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが存在していることが好ましい。多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比が0.05以上3.5以下であることが好ましい。硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比が0.01以上2.0以下であることが好ましい。ハロゲン化リチウムが、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも一種であることが好ましい。

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：正極活物質及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は正極活物質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、CO₂削減による地球温暖化防止に向けた取り組みとして、二次電池が注目されている。例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車などへの搭載を目指したりチウム硫黄電池が注目されている。リチウム硫黄電池は、正極材である硫黄が蓄えることができる容量の理論値が1672mAh/gと大きいという利点を有している。しかし、硫黄は電子伝導性及びイオン伝導性が乏しいことから、硫黄が本来有する高容量を有効に利用することが難しい。そこで、硫黄が有する高容量を有効に利用する目的で、様々な工夫が検討されている。

[0003] 例えば特許文献1及び非特許文献1には、メソポーラス炭素と、該メソポーラス炭素のメソ孔内に配置された硫黄とを含む、メソポーラス炭素複合材料が記載されている。特許文献1には、硫黄を気化させてメソポーラス炭素のメソ孔内に配置することが記載されている。また非特許文献1には、硫黄を熔融させてメソポーラス炭素のメソ孔内に配置することが記載されている。

[0004] 硫黄とは別に、正極活物質として用い得る物質の一つとしてLi₂Sが知られている。例えば特許文献2には、Li₂S・LiIと気相成長炭素繊維(VGCF)とを含む正極活物質が記載されている。同文献には、Li₂SとLiIとをメカニカルミリング処理に付し、その処理物をVGCFとメカニカルミリング処理に付すことで正極活物質を得ることが記載されている。この正極活物質によれば、充放電容量が確保され且つリチウムイオン伝導性が高くなると、同文献には記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-95390号公報

特許文献2：US2017/0317337A1

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Energy Technology 7 (2019) 1900077

発明の概要

[0007] 上述のとおり、硫黄はその電子伝導性及びイオン伝導性が乏しいことから、高容量のリチウム硫黄電池の実現には課題がある。特許文献1及び非特許文献1に記載の技術では、炭素に硫黄を付与することで電子伝導性の改善を目指しているが、イオン伝導性については何ら検討されていない。一方、特許文献2に記載の技術では、 Li_2S と LiI とによって導電率の向上と充放電容量の確保の両立を目指しているが、高容量のリチウム硫黄電池を実現するには不十分である。

したがって本発明の課題は、正極活物質として用いられる硫黄の電子伝導性及びイオン伝導性を向上させることにある。

[0008] 本発明は、細孔を有する多孔質炭素と、硫黄元素と、ハロゲン化リチウムとを含み、

前記硫黄元素及び前記ハロゲン化リチウムが、前記多孔質炭素の細孔内に配置された、正極活物質を提供するものである。

[0009] また本発明は、細孔を有する多孔質炭素を準備する工程と、前記多孔質炭素にハロゲン化リチウムの溶液を含浸させる工程と、前記多孔質炭素に硫黄の熔融液を含浸させる工程と、を有する、正極活物質の製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施例6で作製した正極活物質のTEM-EDS像である。

[図2]図2は、比較例1で作製した正極活物質のTEM-EDS像である。

[図3]図3は、実施例6で作製した正極活物質を用いた固体電池の充放電曲線である。

[図4]図4は、比較例1で作製した正極活物質を用いた固体電池の充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明は、正極活物質に関するものである。本発明の正極活物質は、細孔を有する多孔質炭素と、硫黄元素と、ハロゲン化リチウムとを含むものである。硫黄元素及びハロゲン化リチウムは、多孔質炭素の細孔内に配置されている。

[0012] 本発明の正極活物質に用いられる多孔質炭素は導電性を有していることが好ましい。こうすることで多孔質炭素の細孔内に硫黄元素が配置された場合、硫黄へ電子伝導性が付与される。

また本発明の正極活物質に用いられるハロゲン化リチウムは、リチウムイオン伝導性を有している。したがって、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置された場合、硫黄へリチウムイオン伝導性が付与される。

[0013] 多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置されていることは、粉末X線回折（以下「XRD」ともいう。）によって正極活物質を測定し、硫黄元素及びハロゲン化リチウム由来の回折ピークが観察されないこと、又は回折ピークが観察されとしても極めて小さい強度であることによって確認される。

[0014] あるいは、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置されていることは、水銀ポロシメトリ法によっても確認される。具体的には、まず硫黄元素及びハロゲン化リチウムが細孔内に配置される前の多孔質炭素を水銀ポロシメトリ法によって測定し、多孔質炭素の細孔の最頻細孔径を測定する。次いで、正極活物質を水銀ポロシメトリ法によって測定し、細孔の最頻細孔径を測定する。両者の細孔の最頻細孔径を比較し、正極活物質の細孔の最頻細孔径が、多孔質炭素の細孔の最頻細孔径に比べ、小さい場合に

は、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置されていると判断する。なお、多孔質炭素の細孔の最頻細孔径は、窒素吸脱着等温線を解析することによって測定することもできる。

[0015] あるいは、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置されていることは、後述する図1及び図2に示すとおり、エネルギー分散X線分光装置を備えた透過型電子顕微鏡（TEM）によって正極活物質を観察し、炭素元素、硫黄元素及びハロゲン元素をマッピングしたときに、各元素が重なるように存在していることが観察されることによって確認される。

[0016] 水銀ポロシメトリ法及びTEM観察によれば、多孔質炭素の細孔外に硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウムが存在している場合においても、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが配置されていることを確認できる。

[0017] なお正極活物質においては、多孔質炭素の細孔外に硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウムが存在していることは妨げられない。例えば多孔質炭素の表面の一部に硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウムが存在していてもよく、あるいは多孔質炭素の表面の全域に硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウムが存在していてもよい。多孔質炭素の細孔内に加えて細孔外に硫黄元素及びハロゲン化リチウムが存在している場合であっても、本発明の効果は十分に奏される。

[0018] 多孔質炭素の細孔外に硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウムが存在していることは、XRDによって正極活物質を測定し、硫黄元素及び／又はハロゲン化リチウム由来の回折ピークが検出されることによって確認される。

[0019] 多孔質炭素は多数の細孔を有している。細孔は、好ましくはオープンセル構造になっている。すなわち、細孔は、多孔質炭素の表面において開口し、多孔質炭素の内部に向けて延在し、且つ他端が多孔質炭素の表面において開口している。細孔は、多孔質炭素の内部において分岐していてもよい。また細孔は、多孔質炭素の内部において他の細孔と交わっていてもよい。

[0020] 細孔の最頻細孔径は所定の範囲にあることが好ましい。それによって、多

孔質炭素の表面積が大きくなり、細孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムを首尾よく配置させることが可能となる。この観点から、細孔の最頻細孔径は0.1 nm以上であることが好ましく、1 nm以上であることがより好ましく、2 nm超であることが更に好ましい。

多孔質炭素の細孔に硫黄を均一に含侵させる観点から、細孔の最頻細孔径は150 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましく、50 nm以下であることが更に好ましい。

最頻細孔径の測定方法は、後述する実施例において説明する。

[0021] 電子伝導性及びイオン伝導性を向上させるために、十分量の硫黄元素及びハロゲン化リチウムを細孔内に効果的に配置させる観点から、多孔質炭素は、メソスケールの細孔、すなわちメソ孔を所定量有することが好ましい。「メソ孔」とは、細孔の細孔径が2 nm超50 nm以下である細孔をいう。この観点から、多孔質炭素のメソ孔容積は、該多孔質炭素の単位質量あたり、例えば、0.5 mL/g以上であることが好ましく、0.8 mL/g以上であることがより好ましく、1.0 mL/g以上であることが更に好ましい。

多孔質炭素の細孔に硫黄をより密に充填できる観点から、多孔質炭素のメソ孔容積は、該多孔質炭素の単位質量あたり、例えば、2.0 mL/g以下であることが好ましく、1.6 mL/g以下であることがより好ましく、1.5 mL/g以下であることが更に好ましい。

「メソ孔容積」とは、窒素吸脱着等温線を解析することによって測定される細孔径、又は水銀圧入ポロシメータにより測定される細孔径が所定の範囲内にある細孔容積をいう。メソ孔の細孔径は以下に示す。

[0022] 多孔質炭素中のメソ孔は、その細孔径が所定の範囲にあることも好ましい。このことによっても、電子伝導性及びイオン伝導性を向上させるために十分量の硫黄元素及びハロゲン化リチウムを、細孔内に効果的に配置させることができる。この観点から、メソ孔の細孔径は、例えば2 nm超であることが好ましく、4 nm以上であることがより好ましい。

多孔質炭素の細孔に硫黄を均一に含侵させる観点から、メソ孔の細孔径は

、例えば50 nm以下であることが好ましく、30 nm以下であることがより好ましく、10 nm以下であることが更に好ましい。

多孔質炭素中のメソ孔は三次元ネットワーク構造を形成しており、メソ孔どうしが連結していることが、メソ孔内に硫黄元素及びハロゲン化リチウムを一層首尾よく配置させ得る点から好ましい。

[0023] 多孔質炭素は、本発明の効果を損なわない範囲で、ミクロスケールの細孔、すなわちミクロ孔を所定量有していてもよい。「ミクロ孔」とは、細孔の細孔径が2 nm以下である細孔をいう。多孔質炭素がミクロ孔を有する場合、そのミクロ孔容積は、該多孔質炭素の単位質量あたり、例えば、0.1 mL/g以上であることが好ましく、0.3 mL/g以上であることがより好ましく、0.4 mL/g以上であることが更に好ましい。

ミクロ孔容積は、多孔質炭素の単位質量あたり、例えば、1.5 mL/g以下であることが好ましく、1.0 mL/g以下であることがより好ましく、0.7 mL/g以下であることが更に好ましい。

「ミクロ孔容積」とは、窒素吸脱着等温線を解析することによって測定される細孔径が所定の範囲内にある細孔容積をいう。ミクロ孔の細孔径は以下に示す。

[0024] 多孔質炭素中のミクロ孔は、その細孔径の下限值が所定の値以上であることが好ましい。ミクロ孔の細孔径は、例えば0.1 nm以上であることが好ましく、0.5 nm以上であることがより好ましい。また、ミクロ孔の細孔径は、例えば2 nm以下であることが好ましい。

[0025] 電子伝導性及びイオン伝導性を向上させるために、十分量の硫黄元素及びハロゲン化リチウムを細孔内に効果的に配置させる観点から、多孔質炭素の全細孔容積は、該多孔質炭素の単位質量あたり、例えば0.6 mL/g以上であることが好ましく、1.0 mL/g以上であることがより好ましく、1.3 mL/g以上であることが更に好ましい。

多孔質炭素の細孔に硫黄をより密に充填できる観点から、多孔質炭素の全細孔容積は、該多孔質炭素の単位質量あたり、例えば3.0 mL/g以下で

あることが好ましく、 2.5 mL/g 以下であることがより好ましく、 2.0 mL/g 以下であることが更に好ましい。

「全細孔容積」とは、多孔質炭素が有するすべての細孔の容積の合計をいう。

[0026] 上述した細孔径との関係で、多孔質炭素はそのBET比表面積が、例えば $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましく、 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが一層好ましい。

上述した細孔径との関係で、多孔質炭素はそのBET比表面積が、例えば $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

[0027] BET比表面積の測定は、例えば以下のようにして行う。多孔質炭素をマイクロトラック・ベル株式会社製「BELPREP-vac11」前処理装置を用いて、真空中で、 120°C 、1時間加熱する。その後、比表面積測定装置マイクロトラック・ベル株式会社製「BELSORP-mini11」を用いて、液体窒素温度下（ 77 K ）での窒素ガス吸着量からBET（Brunauer-Emmett-Teller）法で計算し、比表面積を求める。前処理は減圧環境下で 120°C にて30分以上実施する。パージガスにはHeを使用し、吸着質には N_2 を使用する。

[0028] 多孔質炭素としては、例えば鋳型法、アルカリ賦活法、及び水蒸気賦活法等によって製造された多孔質炭素を用いることができる。これらの多孔質炭素のうち、電子伝導性及びイオン伝導性の双方を従来よりも向上させる観点から、鋳型法によって製造された多孔質炭素を用いることが好ましい。

多孔質炭素に含まれる炭素としては、例えばカーボンブラックと呼ばれる一群の炭素質材料を用いることができる。本発明においては、炭素材料の種類は特に限定されるものでなく、いずれの炭素材料を用いた場合であっても所期の効果が奏される。

[0029] 多孔質炭素としては、市販品を用いることもできる。例えば鋳型法によっ

て製造された多孔質炭素である「クノーベル」（登録商標、東洋炭素株式会社製）を用いることができる。

[0030] 硫黄元素としては、単体の硫黄を用いることが好ましい。単体の硫黄には例えば斜方硫黄である α 硫黄 S_8 、単斜硫黄である β 硫黄 S_8 等の様々な同素体が存在するところ、本発明においては同素体の種類に制限なく用いることができる。硫黄元素としては、 α 硫黄 S_8 を用いることが特に好ましい。それによって、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素を均一に含浸させることができる。その結果、正極活物質を、例えば固体電池の正極材に用いた場合、電池特性を向上させることができる。

[0031] ハロゲン化リチウムとしては、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも一種を用いることが好ましい。これらは一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。リチウムイオン伝導性を従来よりも向上させる観点から、ハロゲン化リチウムは少なくともヨウ化リチウムを含むことが特に好ましい。

[0032] 以上の構成を有する本発明の正極活物質では、硫黄元素及びハロゲン化リチウムが、多孔質炭素の細孔内に配置されているので、硫黄の電子伝導性及びイオン伝導性を向上させられる。したがって、本発明の正極活物質を例えば固体電池の正極材に用いた場合、高容量のリチウム硫黄電池を実現し得る。

詳細には、硫黄そのものの電子伝導性は乏しいところ、本発明では、電子伝導性を有する多孔質炭素の細孔内に硫黄元素を配置することで、多孔質炭素が有する電子伝導性を硫黄へ付与している。その結果、本発明の正極活物質は、硫黄そのものが有する電子伝導性に加えて、多孔質炭素が有する電子伝導性も利用できるようになるので、電子伝導性を従来よりも向上させられる。

また、硫黄はそのイオン伝導性も乏しいところ、本発明では、多孔質炭素の細孔内に硫黄元素とともにハロゲン化リチウムを配置することで、ハロゲン化リチウムが有するイオン伝導性を硫黄へ付与している。その結果、本発

明の正極活物質は、硫黄そのものが有するイオン伝導性に加えて、ハロゲン化リチウムが有するイオン伝導性も利用できるようになるので、イオン伝導性を従来よりも向上させられる。

したがって、本発明によれば、電子伝導性及びイオン伝導性の双方を従来よりも向上させることができる。それによって硫黄が本来有する高容量を有効に利用することができ、その結果質量あたりの容量が従来よりも向上した正極活物質を得ることができる。

[0033] 本発明の正極活物質は、多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比が所定の範囲内にあることが、質量あたりの容量が従来よりも向上した正極活物質を得る観点から好ましい。この観点から、多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比が、例えば0.05以上であることが好ましく、0.25以上であることがより好ましく、0.6以上であることが更に好ましい。また、電池特性を効果的に向上できるといった観点から、多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比が、例えば3.5以下であることが好ましく、2.5以下であることがより好ましい。

「多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比」とは、多孔質炭素の質量に対する、多孔質炭素の細孔内に配置されたハロゲン化リチウム及び細孔外に存在するハロゲン化リチウムの合計の質量の比をいう。

[0034] 多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比は、例えば後述する正極活物質の製造方法において用いる多孔質炭素の量を調整したり、ハロゲン化リチウムの溶液の濃度を調整したりすることによって調整することができる。

[0035] 多孔質炭素に対するハロゲン化リチウムの質量比は、ICP発光分光分析法によって測定できる。例えば、以下のような測定方法が挙げられる。まず正極活物質が溶解したサンプル中のハロゲン化リチウムの質量をICP発光分光分析法によって測定する。またそのとき、溶解せずに残存した炭素成分の質量を測定する。ハロゲン化リチウムの質量と炭素成分の質量とに基づき、多孔質炭素に対するハロゲン化リチウム質量比を算出する。

[0036] 本発明の正極活物質は、多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比が、例えば 1.0 以上であることが好ましく、1.5 以上であることがより好ましく、1.8 以上であることが更に好ましい。多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比がこの下限値を有することで、多孔質炭素の細孔内に十分量の硫黄元素が配置され、正極活物質における硫黄元素の割合が増加する。それによって硫黄が本来有する高容量を利用しやすくなり、その結果質量あたりの容量が従来よりも向上した正極活物質を得やすくなる。

また、多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比が、例えば 2.4 以下であることが好ましく、2.2 以下であることがより好ましい。多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比がこの上限値を有することで、多孔質炭素の細孔内に配置されるハロゲン化リチウムの量が過度に少なくなってしまうことを防ぐことができる。それによってハロゲン化リチウムの有するイオン伝導性が硫黄元素に付与される機会を確保でき、イオン伝導性を従来よりも向上させることができる。

「多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比」とは、多孔質炭素の質量に対する、多孔質炭素の細孔内に配置された硫黄元素及び細孔外に存在する硫黄元素の合計の質量の比をいう。

[0037] 多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比は、例えば後述する正極活物質の製造方法において用いる多孔質炭素の量を調整したり、硫黄の量を調整したりすることによって調整することができる。

[0038] 多孔質炭素に対する硫黄元素の質量比は、熱重量－質量分析装置（以下「TG-MS」ともいう。）を用いることで測定できる。具体的には、正極活物質を、TG-MS（TG-DTA（株）リガク Thermoplus TG8120、MS（株）島津製作所 GCMS-QP2010Plus）を用いて、大気雰囲気下に室温から200℃まで加熱する。次いで、硫黄の揮発温度以上の400℃といった高温域におけるガス発生量を測定し、揮発によって生成する硫黄含有ガス量に基づき算出できる。

[0039] 本発明の正極活物質は、硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比は

、例えば0.01以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることが更に好ましい。硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比がこの下限値を有することで、ハロゲン化リチウムの有するイオン伝導性が硫黄元素に付与される機会が増加し、それによってリチウムイオン伝導性を従来よりも向上させることができる。

また、硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比は、例えば2.0以下であることが好ましく、1.2以下であることがより好ましい。硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比がこの上限値を有することで、多孔質炭素の細孔内に配置される硫黄元素の量がハロゲン化リチウムの量よりも相対的に多くなる。それによって、正極活物質における硫黄元素の割合が増加するので硫黄が本来有する高容量を十分に利用できるようになり、その結果質量あたりの容量が従来よりも向上した正極活物質を得ることができる。

「硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比」とは、多孔質炭素の細孔内に配置された硫黄元素及び多孔質炭素の細孔外に配置された硫黄元素の合計の質量に対する、多孔質炭素の細孔内に配置されたハロゲン化リチウム及び細孔外に存在するハロゲン化リチウムの合計の質量の比をいう。

[0040] 硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比は、例えば後述する正極活物質の製造方法において用いる硫黄の量を調整したり、ハロゲン化リチウムの溶液の濃度を調整したりすることによって調整することができる。

[0041] 硫黄元素に対するハロゲン化リチウムの質量比は、ICP発光分光分析法によって測定できる。

[0042] 本発明の正極活物質は、硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比が、例えば0.05以上であることが好ましい。当該質量比がこの下限値以上であることで、多孔質炭素の有する電子伝導性及びハロゲン化リチウムの有するイオン伝導性が硫黄元素に付与される機会が増加し、それによって電子伝導性及びリチウムイオン伝導性の双方を従来よりも向上させることができる。この利点を一層顕著なものとする観点から、硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量

比は、例えば0.15以上であることが好ましく0.23以上であることがより更に好ましい。

また、硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比は、例えば0.60以下であることが好ましい。当該質量比がこの上限値以下であることで、多孔質炭素の細孔内に配置される硫黄元素及びハロゲン化リチウムの量が過度に少なくなってしまうことを防ぐことができる。それによって多孔質炭素の有する電子伝導性及びハロゲン化リチウムの有するリチウムイオン伝導性の双方が硫黄元素に付与される機会を確保でき、電子伝導性及びイオン伝導性の双方を従来よりも向上させることができる。この利点を一層顕著なものとする観点から、硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比は、例えば0.45以下であることがより好ましく、0.42以下であることが更に好ましい。

「硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比」とは、多孔質炭素の細孔内に配置された硫黄元素及びハロゲン化リチウムと多孔質炭素の細孔外に配置された硫黄元素及びハロゲン化リチウムとの合計の質量に対する、多孔質炭素の細孔内に配置された硫黄元素及びハロゲン化リチウムと細孔外に存在する硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量の比をいう。

[0043] 硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比は、例えば後述する正極活物質の製造方法において用いる硫黄の量を調整したり、ハロゲン化リチウムの溶液の濃度を調整したりすることによって調整することができる。

[0044] 硫黄元素及びハロゲン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比は、ICP発光分光分析法によって測定できる。例えば、以下のような測定方法が挙げられる。まず正極活物質が溶解したサンプル中の硫黄元素及びハロゲン化リチウムの質量をICP発光分光分析法によって測定する。またそのとき、溶解せずに残存した炭素成分の質量を測定する。硫黄元素及びハロゲン化リチウムの質量と炭素成分の質量とに基づき、硫黄元素及びハロゲ

ン化リチウムの合計の質量に対する多孔質炭素の質量比を算出する。

[0045] 本発明の正極活物質は、その粒径 D_{50} が、所定の範囲にあることが好ましい。それによって、正極活物質を例えば固体電池の正極材に用いた場合、該正極活物質の粒子どうしの接触が十分に高くなり、該正極活物質の粒子間での電子伝導性及びイオン伝導性を向上させることができる。この利点を一層顕著なものとする観点から、正極活物質の粒径 D_{50} は、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、電池特性を効果的に向上できるといった観点から、正極活物質の粒径 D_{50} は、例えば $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

本明細書において正極活物質の粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法によって測定される累積体積 50 容量%における体積累積粒径 D_{50} のことである。以下「粒径 D_{50} 」というときは、体積累積粒径 D_{50} のことを意味する。

[0046] なお、本発明の正極活物質における多孔質炭素の細孔内に配置される硫黄元素及びハロゲン化リチウムの粒径 D_{50} は、多孔質炭素の粒径 D_{50} よりも十分に小さいことから、正極活物質の粒径 D_{50} は、多孔質炭素の粒径 D_{50} とほぼ同様とみなすことができる。

[0047] 正極活物質は、本発明の効果が奏される限りにおいて、多孔質炭素の細孔内に他の成分が配置されていてもよく、これに加えて、又はこれに代えて、多孔質炭素の細孔外に他の成分が存在していてもよい。他の成分としては、例えば炭酸リチウムや硫酸リチウム等のリチウム塩化合物等が挙げられる。また正極活物質は、これら他の成分のほかに、本発明の効果に悪影響の少ない程度、例えば正極活物質全体に対して 3 質量%未満、中でも 1 質量%未満程度の不可避不純物を含んでいてもよい。

[0048] 次に、本発明の正極活物質の好適な製造方法について説明する。

まず、正極活物質の原料の一つである細孔を有する多孔質炭素を用意する

。必要に応じて、多孔質炭素に対して乾燥する等の前処理を施すことができる。

[0049] 多孔質炭素とともに、正極活物質の原料の一つであるハロゲン化リチウムの溶液を用意する。ハロゲン化リチウムの溶液におけるハロゲン化リチウム源としては、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも一種を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。これらのハロゲン化リチウム源のうち、電子伝導性及びイオン伝導性を向上させる点からヨウ化リチウムを単独で用いることが特に好ましい。

ハロゲン化リチウムの溶液の溶媒としては、例えばアルコール類、カルボン酸類、ケトン類等の各種有機溶媒が挙げられる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールが挙げられる。カルボン酸類としては、例えば酢酸が挙げられる。ケトン類としては、例えばアセトンが挙げられる。これらの有機溶媒のうち、取り扱いの容易さと溶解性の高さとのバランスしている点からエタノールを用いることが特に好ましい。

[0050] ハロゲン化リチウムの溶液の濃度は、多孔質炭素の細孔内に首尾よく配置させ得る観点から、例えば 0.05 mol/L 以上であることが好ましく、 0.15 mol/L 以上であることがより好ましく、 0.35 mol/L 以上であることが更に好ましい。また、多孔質炭素の細孔内にハロゲン化リチウムをムラなく良好に配置できるといった観点から、ハロゲン化リチウムの溶液の濃度は、例えば、 1.50 mol/L 以下であることが好ましく、 1.20 mol/L 以下であることがより好ましい。

ハロゲン化リチウムの溶液の濃度は、多孔質炭素の細孔内へ配置するハロゲン化リチウムの量に合わせて、適切な値に設定することができる。

[0051] 次いで、ハロゲン化リチウムの溶液と、多孔質炭素とを混合して分散液を得る。多孔質炭素とハロゲン化リチウムの溶液との混合は、例えばマグネチックスターラーを用いた攪拌、乳鉢混合、ボールミル混合等によって行うこ

とができる。

ハロゲン化リチウムを多孔質炭素の細孔内に首尾よく配置させ得る観点から、分散液における多孔質炭素の割合は、ハロゲン化リチウムの溶液に対して例えば、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、電池特性を効果的に向上できるといった観点から、分散液における多孔質炭素の割合は、ハロゲン化リチウムの溶液に対して、例えば15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

[0052] 分散液の調製が完了したら、この分散液を加熱し、分散液中のハロゲン化リチウムを多孔質炭素の細孔内に含浸させる。

[0053] 分散液は、例えばアルゴンガス雰囲気中で加熱することが好ましい。加熱は密閉容器内で加圧下に行うことが好ましい。この場合、系内の圧力は、ハロゲン化リチウムの含浸を確実にを行う観点から、ゲージ圧で表して、例えば0.05MPa以上に設定することが好ましい。また、前記系内の圧力は、ゲージ圧で表して、例えば15MPa以下に設定することが好ましく、10MPa以下に設定することがより好ましく、5MPa以下に設定することが更に好ましい。

系内の温度は、ハロゲン化リチウムを多孔質炭素の細孔内に首尾よく浸透させ、且つ分散液中の溶液を多孔質炭素の細孔内から極力除去する観点から、例えば50℃以上に設定することが好ましく、100℃以上に設定することがより好ましい。また、前記温度は、例えば600℃以下に設定することが好ましく、200℃以下に設定することがより好ましい。

加熱時間は、ハロゲン化リチウムを多孔質炭素の細孔内のより深部まで含浸させ、それによって該ハロゲン化リチウムを細孔内全体に均一に含浸させる観点から、例えば10分以上であることが好ましく、20分以上であることがより好ましい。また、前記加熱時間は、例えば8時間以下であることが好ましく、2時間以下であることがより好ましい。

[0054] 分散液を加熱した後、常圧となるまで、該分散液に減圧処理を施す。減圧

処理によって分散液中の分散媒が気化し、分散液から除去される。

[0055] 分散液に減圧処理を施した後、該分散液に乾燥処理を施す。乾燥処理によって減圧処理では分散液から除去しきれなかった分散媒を除去する。乾燥処理の温度及び時間は、多孔質炭素から分散媒を除去できる程度であれば特に制限はない。例えば300℃以上500℃以下の温度で、1時間以上3時間以下乾燥させることが好ましい。このようにして得られた正極活物質の中間体においては、ハロゲン化リチウムが、多孔質炭素の少なくとも細孔内に存在している。

[0056] 次に、正極活物質の原料の一つである硫黄を用意する。用いる硫黄源としては、 α 硫黄 S_8 、 β 硫黄 S_8 等の硫黄単体を単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0057] 上述の工程で得られた中間体と硫黄とを混合して混合粉を得る。両者の混合は、例えば乳鉢やボールミル等の攪拌機を用いて行うことができる。硫黄を多孔質炭素の細孔内に首尾よく配置させ得る観点から、混合粉における硫黄の割合は、中間体に含まれる多孔質炭素に対して、例えば1質量%以上であることが好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましく、2質量%以上であることが更に好ましい。また、多孔質炭素の細孔内に硫黄を良好に配置できるといった観点から、混合粉における硫黄の割合は、中間体に含まれる多孔質炭素に対して3質量%以下であることが好ましい。

[0058] 硫黄を多孔質炭素の細孔内に首尾よく配置させ得る観点から、混合粉における硫黄の割合は、中間体に含まれるハロゲン化リチウムに対して、例えば2質量%以上であることが好ましい。また、電池特性を効果的に向上できるといった観点から、混合粉における硫黄の割合は、中間体に含まれるハロゲン化リチウムに対して、例えば6質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。

[0059] 中間体と硫黄との混合は、硫黄を熔融液の状態にして行うことが好ましい。つまり硫黄の熔融液を中間体に含浸させることが好ましい。こうすることで、多孔質炭素の細孔内へ硫黄を確実に充填できる。この観点から、両者を

混合するときの温度は、例えば、120℃以上に設定することが好ましく、150℃以上に設定することがより好ましい。また、前記温度は、例えば180℃以下に設定することが好ましく、160℃以下に設定することがより好ましい。

混合時間は、硫黄を多孔質炭素の細孔内のより深部まで含浸させる観点から、例えば3時間以上であることが好ましく、5時間以上であることがより好ましい。また、上記混合時間は、例えば16時間以下であることが好ましく、14時間以下であることがより好ましく、7時間以下であることが更に好ましい。

多孔質炭素の細孔内に硫黄を含浸させた後、系内を冷却し、それによって得られた固形物を所定の大きさに粉砕することで、目的とする正極活物質が得られる。

[0060] 硫黄の熔融液を多孔質炭素に含浸させるときには系内をアルゴン等の不活性ガス雰囲気に加圧することが、硫黄の含浸を確実に行うことから好ましい。この観点から、系内の圧力は、ゲージ圧で表して、例えば0.01MPa以上に設定することが好ましく、0.1MPa以上に設定することがより好ましい。また、前記系内の圧力は、ゲージ圧で表して、例えば15MPa以下に設定することが好ましく、10MPa以下に設定することがより好ましく、5MPa以下に設定することが更に好ましく、1MPa以下に設定することが一層好ましい。

[0061] 上述の製造方法では、ハロゲン化リチウムを多孔質炭素に含浸させる工程と、硫黄を含浸させる工程をこの順で行ったが、これに代えて、これと逆の順序、すなわち硫黄元素を多孔質炭素に含浸させた後に、ハロゲン化リチウムを含浸させてもよい。

[0062] 本発明の正極活物質は、これを導電材及びバインダー等と混合することによって正極合剤となすことができる。正極合剤を固体電池の正極に用いる場合には、該正極合剤に固体電解質を含有させることができる。

[0063] 前記固体電解質はリチウムイオン伝導性などのイオン伝導性を有すること

が好ましい。具体的には、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等の無機固体電解質、ポリマー電解質等の有機高分子電解質が挙げられる。本発明の効果をより顕著なものにすることができる観点から、固体電解質は硫化物固体電解質であることが好ましい。硫化物固体電解質については、一般的な固体電池に用いられる硫化物固体電解質と同様とすることができる。硫化物固体電解質は、例えば、Li及びSを含みリチウムイオン伝導性を有するものであってもよい。

硫化物固体電解質は、結晶性材料、ガラスセラミックス、ガラスのいずれであってもよい。硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造を有していてもよい。このような硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiX$ （「X」は一種以上のハロゲン元素を示す。）、 $Li_2S-P_2S_5-P_2O_5$ 、 $Li_2S-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 、 $Li_aPS_bX_c$ （「X」は一種以上のハロゲン元素を示す。aは3.0以上9.0以下の数を表す。bは3.5以上6.0以下の数を表す。cは0.1以上3.0以下の数を表す。）で表される化合物などが挙げられる。このほかにも、例えば、国際公開第2013/099834号パンフレット、国際公開第2015/001818号パンフレットに記載の硫化物固体電解質が挙げられる。

[0064] このようにして得られた電極合剤から、正極層を構成することができる。そして、正極層と、固体電解質を備える固体電解質層と、負極層とから固体電池を作製することができる。負極層を構成する負極活物質としては、例えばカーボン、シリコン、リチウムなどを用いることができる。固体電池は、例えば、正極層、固体電解質層、及び負極層を重ねて加圧成形することによって作製できる。「固体電池」とは、液状物質又はゲル状物質を電解質として一切含まない固体電池のほか、例えば50質量%以下、30質量%以下、10質量%以下の液状物質又はゲル状物質を電解質として含む態様も包含する。

[0065] 本発明の正極活物質を有する電池は、リチウムイオン電池であることが好ましく、中でもリチウム硫黄電池であることが好ましい。また、本発明の正極活物質を有する電池は、一次電池であってもよく二次電池であってもよいが、中でも二次電池に用いることが好ましく、リチウム二次電池に用いることがとりわけ好ましい。「リチウム二次電池」とは、リチウムイオンが正極と負極の間を移動することで充放電を行う二次電池を広く包含する意である。

[0066] 前記実施形態に関し、更に以下の正極活物質及びその製造方法を開示する。

〔1〕 細孔を有する多孔質炭素と、硫黄元素と、ハロゲン化リチウムとを含み、

前記硫黄元素及び前記ハロゲン化リチウムが、前記多孔質炭素の細孔内に配置された、正極活物質。

〔2〕 前記多孔質炭素の細孔外に前記硫黄元素及び前記ハロゲン化リチウムが存在している、〔1〕に記載の正極活物質。

〔3〕 前記多孔質炭素に対する前記ハロゲン化リチウムの質量比が0.1以上3.0以下である、〔1〕又は〔2〕に記載の正極活物質。

〔4〕 前記硫黄元素に対する前記ハロゲン化リチウムの質量比が0.05以上1.5以下である、〔1〕ないし〔3〕のいずれか一に記載の正極活物質。

〔5〕 前記ハロゲン化リチウムが、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも一種である、〔1〕ないし〔4〕のいずれか一に記載の正極活物質。

〔6〕 前記ハロゲン化リチウムとして少なくともヨウ化リチウムを含む、〔5〕に記載の正極活物質。

〔7〕 細孔を有する多孔質炭素を準備する工程と、
前記多孔質炭素にハロゲン化リチウムの溶液を含浸させる工程と、
前記多孔質炭素に硫黄の熔融液を含浸させる工程と、を有する、

正極活物質の製造方法。

実施例

[0067] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

[0068] [実施例1]

(1) 分散液の調製

表1に示す最頻細孔径を有する多孔質炭素（東洋炭素株式会社製、クノーベル（登録商標））及びヨウ化リチウムを準備した。多孔質炭素の諸物性値は同表に示すとおりである。多孔質炭素に対するヨウ化リチウムの質量比が表1に記載のとおりになるように、多孔質炭素と、1.00mol/Lヨウ化リチウムのエタノール溶液とを混合して分散液を調製した。

(2) 分散液の加熱処理

分散液を密閉容器内に入れ、該密閉容器にアルゴンを流通させながら120℃に加熱し、ゲージ圧0.1MPaの状態にし、この状態を30分間保持した。その後、常圧となるまで密閉容器内を減圧脱気した。この分散液を更に400℃で2時間加熱させて、該分散液中に含まれるエタノールを除去した。このようにして固形の間体を得た。

(3) 混合粉の調製

硫黄源として、 α 硫黄粉末を準備した。硫黄に対するヨウ化リチウムの質量比が表1に記載のとおりになるように、硫黄と、中間体とを乳鉢によって混合して混合粉を調製した。

(4) 混合粉の加熱処理

混合粉を密閉容器内に入れ、該密閉容器にアルゴンを流通させながら155℃に加熱し、ゲージ圧で0.5MPaの状態にし、この状態を6時間保持した。それによって、多孔質炭素の細孔内に溶融した硫黄を配置させた。その後、室温まで冷却して固形物を得た。この固形物を粉砕して正極活物質を得た。

[0069] [実施例2ないし7]

実施例1において、多孔質炭素に対するヨウ化リチウムの質量比が表1に記載のとおりになるようにヨウ化リチウムの溶液の濃度を変更した以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0070] [比較例1]

ヨウ化リチウムを用いなかった以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0071] [比較例2ないし4]

実施例1で用いた多孔質炭素に代えて、表1に示す最頻細孔径を有するものを用いた。また、ヨウ化リチウムを用いなかった。これら以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

[0072] [評価]

実施例及び比較例で用いた多孔質炭素の最頻細孔径を以下の方法で測定した。

また、実施例及び比較例で得られた正極活物質の粒径 D_{50} を上述の方法で測定した。その結果、実施例及び比較例で得られた正極活物質の粒径 D_{50} が、いずれも $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の範囲内であったことを確認した。

また、実施例及び比較例で得られた正極活物質について、硫黄元素及びヨウ化リチウムが多孔質炭素の細孔内に配置されていることを上述のTEMによる観察によって確認した。実施例6及び比較例1について、正極活物質のTEM-EDS像を図1及び図2に示す。

また、実施例及び比較例で得られた正極活物質についてXRD測定を行い、硫黄元素に由来するピークの強度である I_S 及びヨウ化リチウムに由来するピークの強度である I_{LiX} を測定した。更に、 I_S に対する I_{LiX} の比(I_{LiX}/I_S)を算出した。 I_{LiX} が測定されることは、ヨウ化リチウムが多孔質炭素の細孔外に存在していることを意味する。 I_{LiX}/I_S が正の値であることは、硫黄元素及びヨウ化リチウムが多孔質炭素の細孔外に存在していることを意味する。XRD測定の条件は以下のとおりとした。

また、実施例及び比較例で得られた正極活物質について、以下の方法でイ

オン伝導率を測定した。

更に、実施例及び比較例で得られた正極活物質を用いて以下の方法で固体電池を作製し、以下の方法で電池特性を測定した。

以上の結果を以下の表 1 に示す。

[0073] [多孔質炭素の最頻細孔径]

窒素吸脱着等温線を解析することにより測定した。窒素吸脱着測定にガス吸着測定装置 (Micromeritics 社製 3Flex) を用いた。前処理として、10Pa に減圧された条件下で多孔質炭素を 400℃ にて 3 時間加熱した。得られた吸着等温線を B J H 法を用いて解析し、0.1nm 以上 150nm 以下における多孔質炭素の最頻細孔径を算出した。解析ソフトウェアにはガス吸着測定装置に付属の 3Flex version 5.02 を用いた。

なお、正極活物質の最頻細孔径は、多孔質炭素の細孔内にヨウ化リチウム及び硫黄元素を配置させる前の多孔質炭素における最頻細孔径に比べ小さいことを本発明者は確認している。

[0074] [XRD 測定]

実施例及び比較例で得られた正極活物質を、十分に乾燥されたアルゴンガス (露点 -60℃ 以下) で置換されたグローブボックス内で、大気非暴露型の気密ホルダーに充填し、XRD 測定を行った。測定条件は以下のとおりとした。

- ・装置名:全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab SE (株式会社リガク製)
- ・線源: CuK α
- ・管電圧: 40kV
- ・管電流: 50mA
- ・測定方法: 集中法 (反射法)
- ・光学系: 多層膜ミラー発散ビーム法 (CBO- α)
- ・検出器: 一次元半導体検出器

- ・入射ソーラーズリット：ソーラーズリット 2.5°
- ・長手制限スリット：10 mm
- ・受光ソーラーズリット： 2.5°
- ・入射スリット： $1/6^\circ$
- ・受光スリット：2 mm（オープン）
- ・測定範囲： $2\theta = 10 \sim 120^\circ$
- ・ステップ幅： 0.02°
- ・スキャンスピード： $1.0^\circ / \text{min}$

上述の条件で測定されたX線回折パターンにおいて、 $23.0^\circ \pm 0.5^\circ$ に観測される回折ピークの強度を I_s とし、 $25.0^\circ \pm 0.5^\circ$ に観測される回折ピークの強度を I_{LiX} とした。これらの値から、 I_{LiX}/I_s を算出した。

[0075] [イオン伝導率の測定]

十分に乾燥されたアルゴンガス（露点 -60°C 以下）で置換されたグローブボックス内で、上下が開口したポリプロピレン製の円筒（開口径10.5 mm、高さ18 mm）に固体電解質を入れ、該円筒を10 MPaでプレスした。次に、円筒内に正極活物質を入れて10 MPaでプレスし、更に固体電解質を入れて30 MPaでプレスした。円筒の上側開口部をIn-Li合金及び負極電極（SUS製）によって閉塞し、該円筒を上下反転させた。その後、円筒の他方の開口部をIn-Li合金及び正極集電体（SUS製）によって閉塞し、イオン伝導率測定サンプルを作製した。イオン伝導率（S/cm）は、室温（ 25°C ）にて、直流分極測定を行うことにより測定した。

[0076] <固体電池セルの作製>

正極活物質として実施例及び比較例で得られたものを用い、正極層及び固体電解質層に用いる固体電解質粉末としてアルジロダイト型結晶構造を有する $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 、負極層の負極活物質としてIn-Li合金を用いた。

実施例及び比較例で得られた正極活物質の粉末と、固体電解質粉末とを、

60 : 40の質量比で乳鉢混合することによって、正極層用の正極合剤を調製した。

固体電池セルを以下の方法で作製した。具体的には、上下が開口したポリプロピレン製の円筒（開口径10.5mm、高さ18mm）の下側開口部を負極電極（SUS製）で閉塞し、その上に固体電解質粉末を載せ、正極電極（SUS製）で閉塞した後、200MPaにて一軸プレスすることで固体電解質層を形成した。次に、一旦正極電極を取り外し、固体電解質層の上に正極合剤10mgを載せて再び正極電極で閉塞した後、560MPaにて一軸プレスし正極層と固体電解質層を積層させた。その後、前記円筒を上下反転させ、一旦負極電極を外し、固体電解質層の上にIn-Li合金箔を載せて再び負極電極で閉塞し、最後にシャコ万力にて正負極電極間を6の荷重にて挟み込むことにより、正極層、固体電解質層及び負極層が積層された固体電池セルを作製した。固体電池セルの作製は、露点温度-60℃のアルゴンガスで置換されたグローブボックス内で行った。25℃に保持された環境試験機内において、作製した固体電池セルを充放電測定装置に接続して電池特性を評価した。硫黄質量あたりの放電容量を1000mAh/gと設定し、正極合剤質量あたりの放電容量を400mAh/gと設定した。また、固体電池セルの作製に際し、正極合剤10mgを使用したもので、充放電時の電流4.0mAを1Cレートと設定した。

[0077] [放電容量の測定]

満充電状態の電池を0.03Cで放電した後（初回充放電）、0.1Cで4サイクル充放電した後、0.2C及び0.5Cで1サイクルずつ充放電した。その後、1CにてCC-CV方式で充放電した。

充放電試験を各正極活物質について4回行った。放電容量の平均値を表1に示す。同表において、放電容量を、硫黄の質量あたり、及び正極層の質量あたりの数値で示した。また、実施例6及び比較例1について、最後に充放電を行ったときの充放電試験の結果を図3及び図4に示す。

[0078]

[表1]

	多孔質炭素					イオン伝導率 (S/cm)	I_{ix}/I_s	I_{ix} に基づく I_{ix} の有無	硫黄元素及び ヨウ化リチウムに 対する多孔質炭素 の質量比	電池特性 (放電容量/mAh/g)		
	最細孔径 (nm)	BET比表面積 (m^2/g)	メン孔容積 (mL/g)	ミクロ孔容積 (mL/g)	全細孔容積 (mL/g)					多孔質炭素に 対する ヨウ化リチウム の質量比	硫黄元素に 対する ヨウ化リチウム の質量比	硫黄の質量 あたり
実施例1	5	1500	1.2	0.5	1.7	0.1	0.05	2.0	0.48	3.5×10^{-6}	249	96
実施例2	5	1500	1.2	0.5	1.7	0.3	0.15	2.0	0.43	1.6×10^{-6}	332	121
実施例3	5	1500	1.2	0.5	1.7	0.5	0.25	2.0	0.40	1.2×10^{-5}	375	129
実施例4	5	1500	1.2	0.5	1.7	0.7	0.35	2.0	0.37	1.6×10^{-6}	481	156
実施例5	5	1500	1.2	0.5	1.7	1.0	0.50	2.0	0.33	2.0×10^{-6}	511	153
実施例6	5	1500	1.2	0.5	1.7	2.0	1.00	2.0	0.25	6.9×10^{-6}	620	149
実施例7	5	1500	1.2	0.5	1.7	3.0	1.50	2.0	0.20	3.0×10^{-6}	461	92
比較例1	5	1500	1.2	0.5	1.7	0.0	0.00	2.0	0.50	測定不可	192	77
比較例2	10	1100	1.6	0.4	2	0.0	0.00	2.0	0.50	測定不可	315	126
比較例3	30	800	1.7	0.3	2	0.0	0.00	2.0	0.50	測定不可	341	136
比較例4	150	300	0.3	0.1	0.4	0.0	0.00	2.0	0.50	測定不可	7	3

[0079] 図1に示す結果から明らかなどおり、実施例で得られた正極活物質において、炭素元素、硫黄元素及びヨウ化リチウムの構成成分であるヨウ素が、重なるように均一に存在していることが観察された。観察結果から、硫黄及びヨウ化リチウムが、多孔質炭素の細孔内に配置されていることが確認された。これに対して、図2に示す結果から明らかなどおり、比較例で得られた正極活物質において、炭素元素及び硫黄元素が重なるように存在していることが観察された。しかし、同比較例の正極活物質はヨウ化リチウムを含まないので、ヨウ素は観察されなかった。

また、表1に示す結果から明らかなどおり、硫黄及びヨウ化リチウムが多孔質炭素内に含浸されてなる実施例1ないし7の正極活物質は、ヨウ化リチウムが含浸されていない比較例1ないし4の正極活物質に比べて、イオン伝導率が向上していた。なお、比較例1ないし4の正極活物質のイオン伝導率は検出限界以下であった。

また、実施例1ないし7で得られた固体電池は、比較例1ないし4で得られた固体電池に比べて、硫黄の質量あたりの放電容量及び正極層あたりの放電容量が高いことがわかる。

また、比較例2及び3で得られた固体電池は、硫黄の質量あたりの放電容量及び正極層あたりの放電容量が比較的高いものの、正極活物質のイオン伝導率は検出限界以下だった。この理由は、ヨウ化リチウムを用いずに各比較例の正極活物質を製造したことから、ヨウ化リチウムに起因するイオン伝導性の向上効果が得られなかったからであると考えられる。したがって、各比較例で得られた固体電池は、特に高いCレート時において放電容量が激減することが予想される。これに対して、各実施例で得られた固体電池は、硫黄の質量あたりの放電容量及び正極層あたりの放電容量が高い上に、正極活物質のイオン伝導率も向上していた。したがって、各実施例で得られた固体電池は、高いCレート時においても高い放電容量が得られることが予想される。

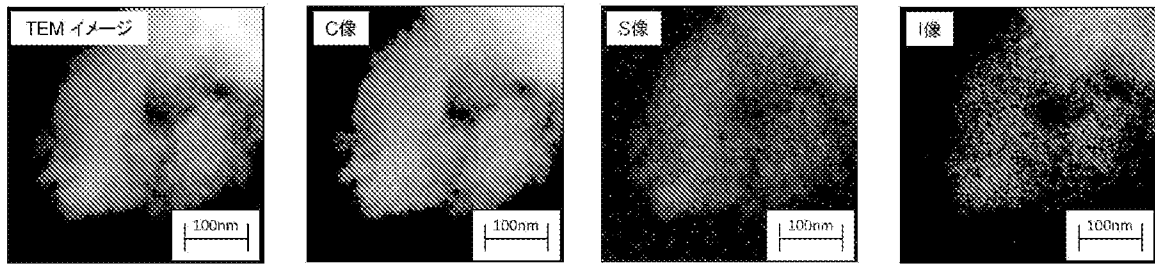
産業上の利用可能性

[0080] 本発明によれば、電子伝導性及びイオン伝導性を従来よりも向上させることで、硫黄が本来有する高容量を有効に利用することができ、その結果質量あたりの容量が従来よりも向上した正極活物質を提供することができる。

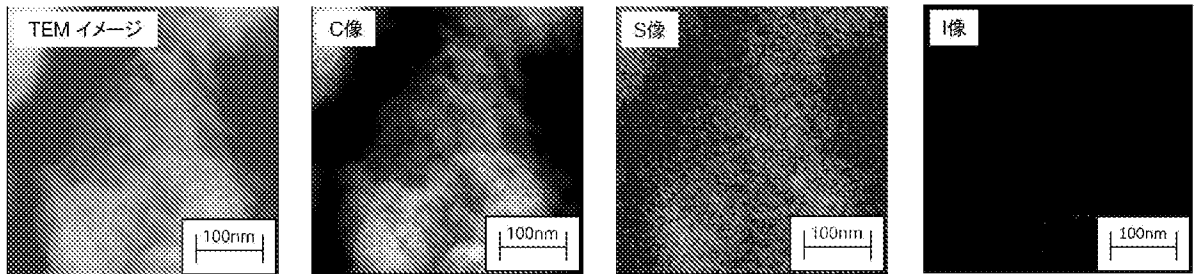
請求の範囲

- [請求項1] 細孔を有する多孔質炭素と、硫黄元素と、ハロゲン化リチウムとを含み、
前記硫黄元素及び前記ハロゲン化リチウムが、前記多孔質炭素の細孔内に配置された、正極活物質。
- [請求項2] 前記多孔質炭素の細孔外に前記硫黄元素及び前記ハロゲン化リチウムが存在している、請求項1に記載の正極活物質。
- [請求項3] 前記多孔質炭素に対する前記ハロゲン化リチウムの質量比が0.05以上3.5以下である、請求項1又は2に記載の正極活物質。
- [請求項4] 前記硫黄元素に対する前記ハロゲン化リチウムの質量比が0.01以上2.0以下である、請求項1又は2に記載の正極活物質。
- [請求項5] 前記ハロゲン化リチウムが、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウム及びヨウ化リチウムのうちの少なくとも一種である、請求項1又は2に記載の正極活物質。
- [請求項6] 前記ハロゲン化リチウムとして少なくともヨウ化リチウムを含む、請求項5に記載の正極活物質。
- [請求項7] 細孔を有する多孔質炭素を準備する工程と、
前記多孔質炭素にハロゲン化リチウムの溶液を含浸させる工程と、
前記多孔質炭素に硫黄の熔融液を含浸させる工程と、を有する、
正極活物質の製造方法。

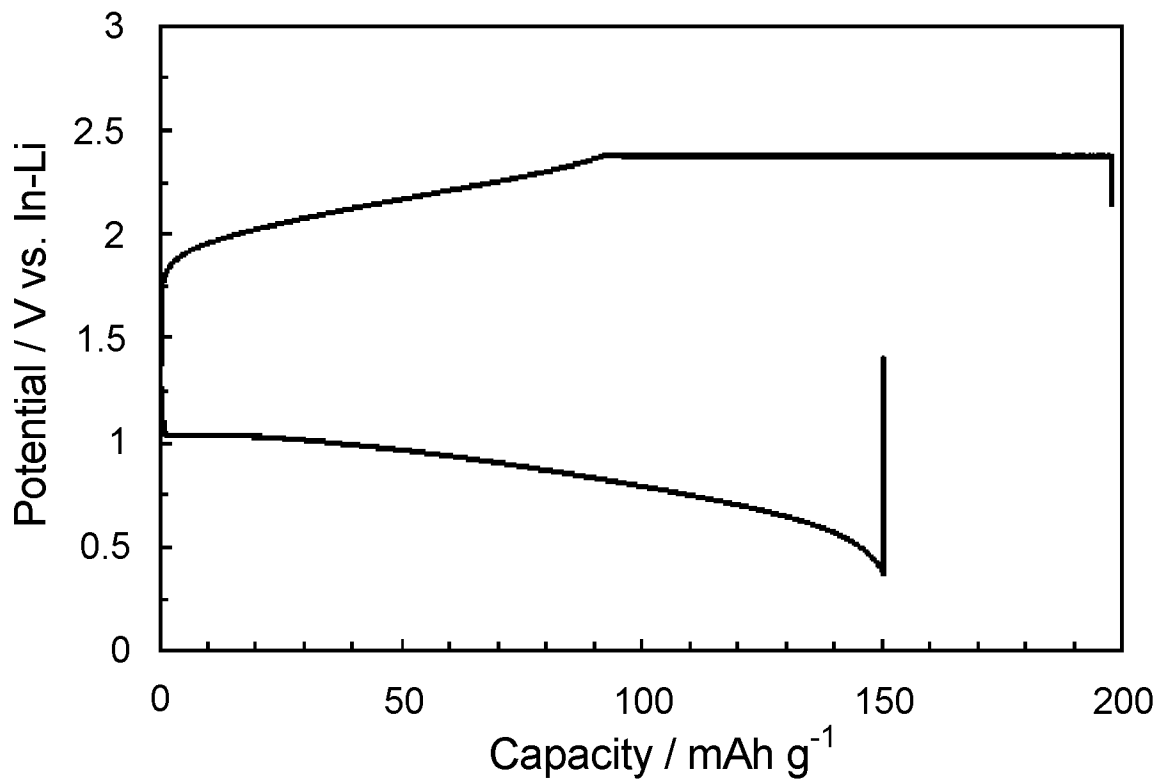
[図1]



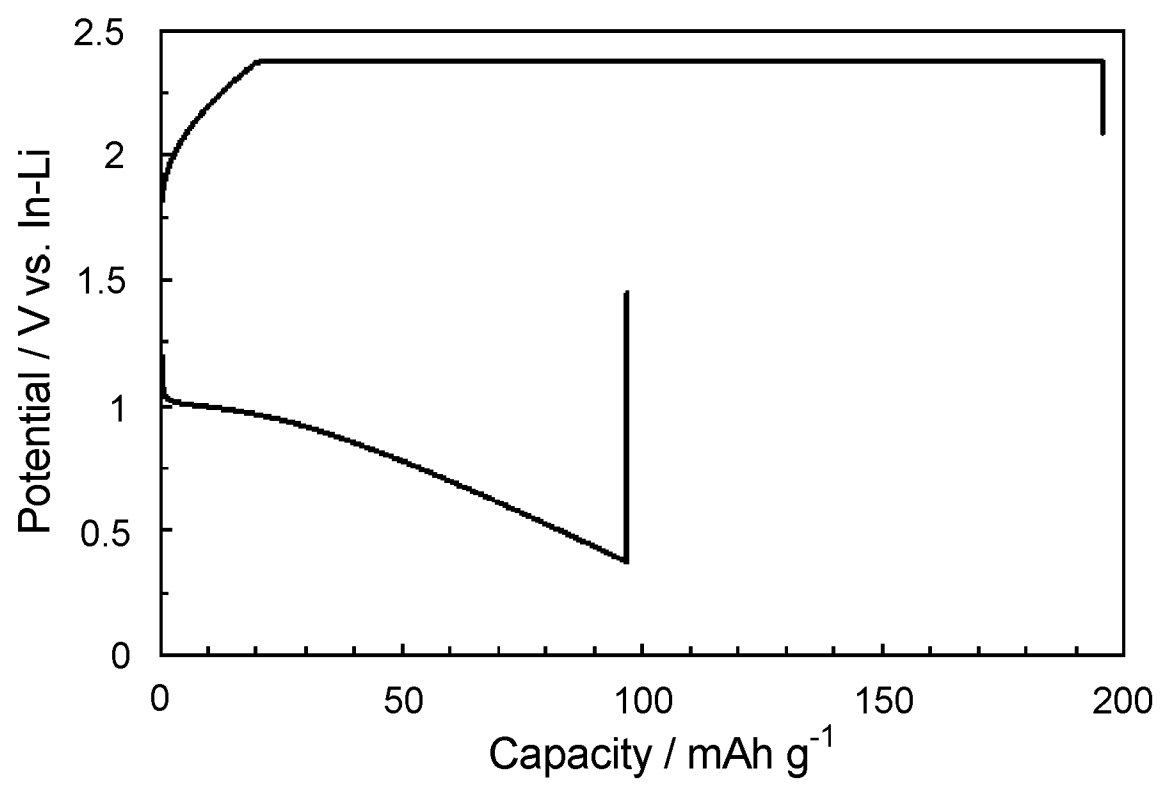
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/003975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/38; H01M4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2022/0013778 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 13 January 2022 (2022-01-13) paragraphs [0044], [0046]	1-7
A	JP 2022-076603 A (KANSAI UNIVERSITY) 20 May 2022 (2022-05-20) paragraph [0035]	1-7
A	JP 4-500288 A (ALTUS CORPORATION) 16 January 1992 (1992-01-16) p. 2, upper right column, lines 9-20	1-7
P, X	WO 2024/009978 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 11 January 2024 (2024-01-11) paragraphs [0010], [0047], [0062]-[0065]	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/003975

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2022/0013778 A1	13 January 2022	GB 2612510 A WO 2022/013634 A1 DE 112021003738 T5 KR 10-2023-0031887 A CN 116134641 A JP 2023-534217 A	
JP 2022-076603 A	20 May 2022	(Family: none)	
JP 4-500288 A	16 January 1992	US 4844993 A column 2, lines 8-24 WO 1990/002424 A1 DE 3918217 C2 DE 8906850 U1	
WO 2024/009978 A1	11 January 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/38 Z; H01M4/36 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/38; H01M4/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2022/0013778 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 13.01.2022 (2022 - 01 - 13) [0044], [0046]	1-7
A	JP 2022-076603 A (学校法人 関西大学) 20.05.2022 (2022 - 05 - 20) [0035]	1-7
A	JP 4-500288 A (アルタス・コーポレーション) 16.01.1992 (1992 - 01 - 16) 第2頁右上欄第9-20行	1-7
P, X	WO 2024/009978 A1 (出光興産株式会社) 11.01.2024 (2024 - 01 - 11) [0010], [0047], [0062]-[0065]	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 10.04.2024	国際調査報告の発送日 23.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上野 文城 4M 1780 電話番号 03-3581-1101 内線 3877	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/003975

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2022/0013778 A1	13.01.2022	GB 2612510 A WO 2022/013634 A1 DE 112021003738 T5 KR 10-2023-0031887 A CN 116134641 A JP 2023-534217 A	
JP 2022-076603 A	20.05.2022	(ファミリーなし)	
JP 4-500288 A	16.01.1992	US 4844993 A column 2, line 8-24 WO 1990/002424 A1 DE 3918217 C2 DE 8906850 U1	
WO 2024/009978 A1	11.01.2024	(ファミリーなし)	