(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10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203249 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 4/60* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/009414

(22) 国際出願日： 2024年3月11日(11.03.2024)

(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 2023-048894 2023年3月24日(24.03.2023) JP

(71) 出願人：出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：羽二生 大和 (**HANIU, Yamato**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 石原 悠(**ISHIHARA, Yu**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 雄太(**FUJII, Yuta**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人平和国際特許事務所 (**HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE**)；〒1010054 東京都千代田区神田錦町一丁目１６番地１ いちご神田錦町ビル５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, 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)）

WO 2024/203249 A1

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MIX, LITHIUM ION BATTERY, AND PRODUCTION METHOD FOR POSITIVE ELECTRODE MIX

(54) 発明の名称： 正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法

(57) **Abstract:** A positive electrode mix containing a sulfur-based active substance and a solid electrolyte, having a diffraction peak A at 2θ=15.1 ± 0.8 ° and a diffraction peak B at 29.8 ± 0.8 ° when subjected powder x-ray diffraction using CuKα radiation, and containing P and B as constituent elements.

(57) 要約：硫黄系活物質及び固体電解質を含み、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する、正極合材。

明　細　書

発明の名称 ：

正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法に関する。

具体的には、本発明は、優れた可逆放電容量を発揮できる正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　リチウムイオン電池等に用いられる硫黄系正極合材においては、硫黄を導電助剤及び固体電解質と複合化することで、絶縁性である硫黄の反応を十分に生起することができる。ここで、硫黄系正極合材の固体電解質としては、Li_6PS_5Clが用いられている（特許文献１）。

一方で、硫黄系正極合材の用途ではないが、$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$固体電解質が報告されている（非特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２０－１６１２８８号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：A.Sakuda et al., ACS OMEGA 3 (2018) 5453-5458

発明の概要

[0005]　本発明者らは、硫黄系正極合材の固体電解質として$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$の使用を試みた。ところが、通常の方法で製造した正極合材は、可逆放電容量が十分に得られなかった。

本発明の目的の１つは、優れた可逆放電容量を発揮できる正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法を提供することである。

[0006]　$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$は硫黄系正極合材の固体電解質としては不適

と思われたが、本発明者らは検討を続けた。その結果、可逆放電容量が十分に得られない正極合材について粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）で分析したところ、$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$固有のピークが消失していることがわかった。また、このピークの消失が、正極合材を製造する際の混合操作に起因することもわかった。

このような知見に基づいて、本発明者らはさらに鋭意検討し、$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$を使用する場合であっても、特定の方法で製造した特定の正極合材が、優れた可逆放電容量を有することを見出した。また、そのような正極合材は$Li_2S-P_2S_5-LiBH_4$固有のピークを保持していることもわかった。

[0007] 本発明によれば、以下の正極合材等を提供できる。

１．硫黄系活物質及び固体電解質を含み、

ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、

元素としてＰ及びＢを有する、

正極合材。

２．前記回折ピークＡの半値幅が０．５°以上である、１に記載の正極合材。

３．炭素材料である導電助剤を含み、電子顕微鏡画像のエネルギー分散型Ｘ線分光法による元素分析において、炭素とリンのマッピングの重複率が４５％以上である、１又は２に記載の正極合材。

４．硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含む製造方法によって得られ、

前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する、

１～３のいずれかに記載の正極合材。

５．前記第２混合工程において前記第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理する、４に記載の正極合材。

６．前記第１混合工程は、該第１混合工程において添加される前記固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、

前記第２混合工程は、該第２混合工程において添加される前記固体電解質αの結晶性が消失しない条件で混合処理する、

４又は５に記載の正極合材。

７．１～６のいずれかに記載の正極合材を含む、リチウムイオン電池。

８．硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、

前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、

前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含み、

前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する、

正極合材の製造方法。

９．前記第２混合工程において前記第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理する、８に記載の正極合材の製造方法。

１０．前記第１混合工程は、該第１混合工程において添加される前記固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、

前記第２混合工程は、該第２混合工程において添加される前記固体電解質αの結晶性が消失しない条件で混合処理する、

８又は９に記載の正極合材の製造方法。

１１．製造された正極合材に含まれる固体電解質αを１００質量部としたときに、前記第２混合工程で添加された固体電解質αの割合が５０～１００質量部である、８～１０のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

１２．前記第１混合工程で添加される固体電解質の総量を１００質量部としたときに、前記第１混合工程で添加される前記固体電解質αの量が０～５０質量部である、８～１１のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

１３．前記第２混合工程で添加される固体電解質の総量を１００質量部としたときに、前記第２混合工程で添加される前記固体電解質αの量が５０～１００質量部である、８～１２のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

[0008] 本発明によれば、優れた可逆放電容量を発揮できる正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]正極合材粉末の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）の結果を示す図である。

[図2]実施例１のＳＥＭ－ＥＤＳ分析の結果を示す図であり、（ａ）は画像処理前（平滑化、圧縮及び二値化処理前）、（ｂ）は画像処理後を示す。また、Ｃは炭素のマッピング、Ｐはリンのマッピングを示す。

[図3]比較例１のＳＥＭ－ＥＤＳ分析の結果を示す図であり、（ａ）は画像処理前（平滑化、圧縮及び二値化処理前）、（ｂ）は画像処理後を示す。また、Ｃは炭素のマッピング、Ｐはリンのマッピングを示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の正極合材、リチウムイオン電池及び正極合材の製造方法について詳述する。

尚、本明細書において、「ｘ～ｙ」は「ｘ以上、ｙ以下」の数値範囲を表すものとする。数値範囲に関して記載された上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

[0011] １．正極合材

本発明の一態様に係る正極合材は、硫黄系活物質及び固体電解質を含み、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する。

本態様の正極合材によれば、優れた可逆放電容量を発揮できる効果が得ら

れる。

[0012]（硫黄系活物質）

硫黄系活物質としては、特に限定はないが、硫黄、硫化リチウム（Li_2S）、多硫化リチウム（Li_2S_n：nは$1<n\leqq8$を満たす。）、硫化チタン（TiS_2）、硫化モリブデン（MoS_2）、硫化鉄（FeS、FeS_2）、硫化銅（CuS）、硫化ニッケル（Ni_3S_2）、硫黄含有ポリマー化合物等が挙げられる。

硫黄としては、特に限定はないが、純度が高いものが好ましい。具体的に、純度は９５質量％以上が好ましく、さらに９６質量％以上が好ましく、特に、９７質量％以上が好ましい。

硫黄の結晶系は、α硫黄（斜方晶系）、β（単斜晶系）、γ（単斜晶系）、無定形硫黄等が挙げられる。これらは単独でも２種以上でも併用可能である。

[0013]（固体電解質α）

一実施形態において、正極合材は、固体電解質として、CuKα線を利用した粉末X線回折において、$2\theta=15.1\pm0.8°$に回折ピークAを、$29.8\pm0.8°$に回折ピークBを有し、元素としてP及びBを有する固体電解質（「固体電解質α」ともいう）を含む。

一実施形態において、固体電解質αは、アルジロダイト型固体電解質である。

一実施形態において、固体電解質αは、元素として、P、B、Li及びSを有する。ここで、固体電解質αは、Bを、BH_4として含み得る。

[0014] 固体電解質αの製造方法は格別限定されない。

出発原料としては、リチウム、リン、硫黄、ホウ素等を構成元素として含む２種以上の化合物又は単体を組み合わせて使用することができ、含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現するものであれば特に制限なく採用することができる。

[0015] リチウム（Li）を含む原料としては、例えば、硫化リチウム（Li_2S）

、酸化リチウム（Li_2O）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）等のリチウム化合物、及びリチウム金属単体等が挙げられる。中でも、リチウム化合物が好ましく、硫化リチウムがより好ましい。

[0016] リン（Ｐ）及び硫黄（Ｓ）を含む原料としては、例えば、三硫化二リン（P_2S_3）、五硫化二リン（P_2S_5）等の硫化リン、リン酸ナトリウム（Na_3PO_4）等のリン化合物、リン単体及び硫黄単体等が挙げられる。これらの中でも、硫化リンが好ましく、五硫化二リンがより好ましい。五硫化二リン等のリン化合物、リン単体及び硫黄単体は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0017] ホウ素（Ｂ）を含む原料としては、水素化ホウ素リチウム（$LiBH_4$）、水素化ホウ素ナトリウム、四ホウ酸リチウム、メタホウ酸リチウム等が挙げられる。なかでも、水素化ホウ素リチウムが好ましい。

[0018] 使用原料の組み合わせとしては、硫化リチウム、五硫化二リン及び水素化ホウ素リチウムが好ましい。

原料における硫化リチウムと五硫化二リンとのモル比は、６５～８５：１５～３５が好ましく、７０～８０：２０～３０がより好ましく、７２～７８：２２～２８が更に好ましく、７５：２５が特に好ましい。

また、水素化ホウ素リチウムの配合量は、硫化リチウム、五硫化二リン及び水素化ホウ素リチウムの合計に対して、２５モル％以上、９５モル％以下が好ましく、３０モル％以上、８５モル％以下がより好ましい。

[0019] 上記の原料に機械的応力を加えて固体電解質αとする。ここで、「機械的応力を加える」とは、機械的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械的応力を加える手段としては、例えば、遊星型ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉砕機や、混練機等を挙げることができる。

[0020] 混合の順序は特に限定されない。例えば、原料として硫化リチウム、五硫化二リン及び水素化ホウ素リチウムを使用した場合、３種の化合物を混合し、上記装置で処理をしてもよく、また、予め、硫化リチウムと五硫化二リンの混合物を処理した後、得られた処理物に水素化ホウ素リチウムを加えて混

合処理してもよい。

固体電解質αは、例えば非特許文献１に記載の方法によっても製造できる。

[0021] 一実施形態において、正極合材は、固体電解質として、固体電解質αと、固体電解質α以外の固体電解質とを含む。

[0022] （固体電解質α以外の固体電解質）

固体電解質α以外の固体電解質は格別限定されず、例えば、硫化物固体電解質が挙げられる。

硫化物固体電解質は、少なくとも硫黄原子を含み、かつ含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現する固体電解質であり、硫黄原子の他、好ましくはリチウム原子、リン原子を含み、より好ましくはリチウム原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する固体電解質である。

一実施形態において、固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、臭素原子及びヨウ素原子を含む。この場合、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、臭素原子及びヨウ素原子の配合比（モル比）は、格別限定されないが、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．３：０．０１～０．３が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０２～０．２５：０．０２～０．２５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０３～０．２：０．０３～０．２がより好ましく、１．３５～１．４５：１．４～１．７：０．３～０．４５：０．０４～０．１８：０．０４～０．１８が更に好ましい。

硫化物固体電解質としては、非晶性硫化物固体電解質であってもよいし、結晶性硫化物固体電解質であってもよい。

[0023] （非晶性硫化物固体電解質）

非晶性硫化物固体電解質としては、少なくとも硫黄原子を含み、含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現するものであれば特に制限なく採用することができ、代表的なものとしては、例えば、$Li_2S-P_2S_5$等の硫化

リチウムと硫化リンとから構成される、硫黄原子、リチウム原子及びリン原子を含む固体電解質；$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質；更に酸素元素、珪素元素等の他の元素を含む、例えば、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$等の固体電解質が好ましく挙げられる。より高いイオン伝導度を得る観点から、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質が好ましい。

非晶性硫化物固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析装置により確認することができる。

[0024] 非晶性硫化物固体電解質が、少なくとも$Li_2S-P_2S_5$を有するものである場合、Li_2SとP_2S_5とのモル比は、化学的安定性が高く、より高いイオン伝導度を得る観点から、３０～８５：１５～７０が好ましく、４０～８０：２０～６０がより好ましく、４５～７８：２２～５５が更に好ましい。

非晶性硫化物固体電解質が、例えば、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$である場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの含有量の合計は、３０～９５モル％が好ましく、３５～９０モル％がより好ましく、４０～８５モル％が更に好ましい。また、臭化リチウムとヨウ化リチウムとの合計に対する臭化リチウムの割合は、１～９９モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、４０～８０モル％が更に好ましく、５０～７０モル％が特に好ましい。

[0025] （結晶性硫化物固体電解質）

結晶性硫化物固体電解質としては、例えば上記の非晶性硫化物固体電解質を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックスであってもよく、以下の結晶構造を有する硫化物固体電解質を採用し得る。

リチウム原子、硫黄原子及びリン原子を含む結晶性硫化物固体電解質が有

し得る結晶構造としては、Li_3PS_4結晶構造、$Li_4P_2S_6$結晶構造、Li_7PS_6結晶構造、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造、2θ＝２０．２°近傍及び２３．６°近傍にピークを有する結晶構造(例えば、特開２０１３－１６４２３号公報)等が挙げられる。

[0026] また、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含む結晶性硫化物固体電解質が有し得る結晶構造としては、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造が挙げられる。ここで、「チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造」としては、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造（Ｋａｎｎｏら、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｙ，１４８（７）Ａ７４２－７４６（２００１）参照））、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造（Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，１７７（２００６），２７２１－２７２５参照）等が挙げられる。

[0027] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、Li_3PS_4結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１７．５°、１８．３°、２６．１°、２７．３°、３０．０°付近に現れ、$Li_4P_2S_6$結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１６．９°、２７．１°、３２．５°付近に現れ、Li_7PS_6結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１５．３°、２５．２°、２９．６°、３１．０°付近に現れ、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１７．８°、１８．５°、１９．７°、２１．８°、２３．７°、２５．９°、２９．６°、３０．０°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝２０．１°、２３．９°、２９．５°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝２０．２°、２３．６°付近に現れる。なお、これらのピー

ク位置については、±０．５°の範囲内で前後していてもよい。

固体電解質は、上記チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有するものであってもよいし、主結晶として有するものであってもよい。本明細書において、「主結晶として有する」とは、結晶構造のうち対象となる結晶構造の割合が８０％以上であることを意味し、９０％以上であることが好ましく、９５％以上であることがより好ましい。

[0028] また、結晶性の硫化物固体電解質の結晶構造としては、アルジロダイト型結晶構造も挙げられる。アルジロダイト型結晶構造としては、例えば、Li_7PS_6結晶構造；Li_7PS_6の構造骨格を有する組成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及び$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$（ｘは－０．６～０．６、ｙは０．１～０．６）で示される結晶構造；$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$（０．８≦ｘ≦１．７、０＜ｙ≦－０．２５ｘ＋０．５）で示される結晶構造；$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$（ＨａはＣｌもしくはＢｒ、ｘが好ましくは０．２～１．８）で示される結晶構造、が挙げられる。

[0029] 上記の結晶構造の中でも、結晶性硫化物固体電解質が有する結晶構造としては、Li_3PS_4結晶構造、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造、アルジロダイト型結晶構造が好ましい。

[0030] 一実施形態において、本態様に係る正極合材の製造方法により製造された正極合材に含まれる固体電解質の２０～１００質量％、２５～９５質量％又は３０～９０質量％が固体電解質αである。

[0031]（粉末Ｘ線回折）

上述したように、正極合材は、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有する。これら回折ピークＡ及びＢは、固体電解質αに由来するものである。

[0032] 一実施形態において、正極合材は、前記回折ピークＡの半値幅が０．５°以上である。回折ピークＡの半値幅は、好ましくは０．６°以上、より好ましくは０．７°以上である。これにより、良好な圧密性が得られ、また活物

質との強固な界面形成が可能になる。

一実施形態において、正極合材は、前記回折ピークＡの半値幅が０．５～３．０°、０．６～２．５°又は０．７～２．０°である。

尚、回折ピークＡの半値幅は、実施例に記載の方法により測定される値である。

[0033]（導電助剤）

一実施形態において、正極合材は導電助剤を含む。導電助剤としては例えば炭素材料等が挙げられる。

一実施形態において、正極合材は、炭素材料である導電助剤を含み、電子顕微鏡画像のエネルギー分散型Ｘ線分光法による元素分析において、炭素とリンのマッピングの重複率が４５％以上である。前記重複率は、好ましくは５５％以上、より好ましくは６０％以上である。重複率が４５％以上であると、正極合材中の成分（例えば、固体電解質や導電助剤、硫黄系活物質等）が十分に混合されており、合材構造の観点では、より多くの部分の硫黄系活物質への導電性を担保可能となり、活物質利用率が増加する効果が期待できる。

[0034] 導電助剤は、電子伝導性のある材料であればよく、炭素材料であることが好ましい。導電助剤は複数の細孔を有することが好ましい。特に好ましくは、細孔を有する炭素材料である。炭素材料は導電性が高く、かつ他の導電性のある材料よりも軽いため、電池の重量当りの出力密度と容量を高くすることができる。

[0035] 炭素材料としては、特に限定しないが、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、メソポーラス炭素、活性炭、無定形炭素、カーボンナノチューブ、気相成長カーボンファイバ（ＶＧＣＦ）、カーボンナノホーン等が挙げられ、導電性の炭素材料としては、フラーレン、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン等が挙げられる。また、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ま

た、これらの複合材を用いることもできる。

[0036] 一実施形態において、正極合材は、硫黄系活物質、固体電解質及び導電助剤以外の他の成分を含んでもよいし、含まなくてもよい。

他の成分は特に限定されないが、例えば、バインダー、溶剤、分散剤等が挙げられる。

[0037] 正極合材において、硫黄系活物質、固体電解質及び導電助剤の含有量は特に限定されない。

一実施形態において、硫黄系活物質の含有量は、固体電解質１００質量部に対して４０～３５０質量部である。

一実施形態において、導電助剤の含有量は、固体電解質１００質量部に対して１０～３００質量部である。

一実施形態において、硫黄系活物質と導電助剤の質量比（硫黄系活物質：導電助剤）は、１０：９０～９５：５又は２０～９０：８０～１０である。

一実施形態において、固体電解質の含有量と、硫黄系活物質及び導電助剤の含有量との比（固体電解質：硫黄系活物質＋導電助剤）は、１０：９０～９０：１０、１５～７０：８５～３０又は２０～６０：８０～４０である。

一実施形態において、正極合材の５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９９質量％以上、９９．５質量％以上又は実質的に１００質量％が、導電助剤、硫黄系活物質及び固体電解質である。尚、「実質的に１００質量％」の場合、不可避不純物を含んでもよい。

[0038] 一実施形態において、正極合材は、硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含む製造方法によって得られ、前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する。

本実施形態において、前記第２混合工程において前記第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理することが好ましい。

本実施形態において、前記第１混合工程は、該第１混合工程において添加される前記固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、前記第２混合工程は、該第２混合工程において添加される前記固体電解質の結晶性が消失しない条件で混合処理することが好ましい。

尚、本実施形態における製造方法については、「２．正極合材の製造方法」についてする説明が援用される。

[0039] ２．正極合材の製造方法

本発明の一態様に係る正極合材の製造方法は、硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含み、前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する。

本態様に係る正極合材の製造方法によれば、本発明の一態様に係る正極合材を好適に製造できる。

[0040] （第１混合工程）

第１混合工程では、硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る。

第１混合工程で添加する固体電解質は格別限定されず、固体電解質α及び固体電解質α以外の固体電解質が挙げられる。固体電解質α及び固体電解質α以外の固体電解質については、「１．正極合材」についてした説明が援用される。

一実施形態において、第１混合工程で添加される固体電解質は、固体電解質α以外の固体電解質を含む。

[0041] 一実施形態において、第１混合工程で添加される固体電解質の総量を１０

０質量部としたときに、第１混合工程で添加される固体電解質αの量は０～５０質量部、０～５０質量部、０～４０質量部、０～３０質量部、０～２０質量部、０～１０質量部、０～５質量部又は０質量部である。

[0042]（第２混合工程）

第２混合工程では、第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物（正極合材）を得る。

第２混合工程で添加する固体電解質は、固体電解質αを含む。

第２混合工程において、固体電解質αと共に、固体電解質α以外の固体電解質を添加してもよい。

[0043] 一実施形態において、第２混合工程で添加される固体電解質の総量を１００質量部としたときに、第２混合工程で添加される固体電解質αの量が５０～１００質量部、６０～１００質量部、７０～１００質量部、８０～１００質量部、９０～１００質量部、９５～１００質量部又は１００質量部である。

[0044] 一実施形態において、本態様に係る正極合材の製造方法により製造された正極合材に含まれる固体電解質αを１００質量部としたときに、第２混合工程で添加された固体電解質αの割合が５０～１００質量部、６０～１００質量部、７０～１００質量部、８０～１００質量部、９０～１００質量部、９５～１００質量部又は１００質量部である。

[0045] 一実施形態において、第２混合工程において第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理する。言い換えれば、一実施形態において、第１混合工程及び第２混合工程のそれぞれにおける混合処理のエネルギーは、第１混合工程＞第２混合工程の条件を満たす。

[0046] 一実施形態において、第１混合工程は、該第１混合工程において添加される固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、第２混合工程は、該第２混合工程において添加される固体電解質αの結晶性が消失しない条件で混合処理する。

例えば、第１混合工程では、該第１混合工程において添加される固体電解

質の結晶ピークの強度減少、ピーク半値幅の増加あるいはピークの消失が起こり得る条件で混合処理することができる。一方、第２混合工程では、該第２混合工程において添加される固体電解質αの結晶ピークが消失しない条件、好ましくは結晶ピークの強度変化又はピーク半値幅の変化が小さい条件で混合処理することができる。ここで、「変化が小さい」というのは、例えば、その変化率が、第１混合工程における変化率よりも小さいことであり得る。

[0047] 第１混合工程において用いられる混合装置としては、例えば、遊星型ボールミル、転動ミル、ビーズミル、フィルミクス、ナウタミキサー、トルネードミキサー、二軸押出機、多軸ローラー、固相せん断混練機等が挙げられる。

第２混合工程において用いられる混合装置としては、第１混合工程について例示したものを用いることができる。この場合、混合装置の選択や運転条件の設定に際しては、混合処理のエネルギーが第１混合工程＞第２混合工程の条件を満たすことが好ましい。第１混合工程と第２混合工程で用いる装置は、同じものであっても、異なってもよい。同じ装置を用いる場合は、例えば処理時間や積算動力を第１混合工程＞第２混合工程に設定する方法や、遊星型ボールミルや転動ミルのように回転動力を利用するものであれば回転数を第１混合工程＞第２混合工程に設定する方法などを用いることができる。

一実施形態において、第１混合工程において遊星型ボールミルを用いる。

一実施形態において、第２混合工程において転動ミルを用いる。

[0048] 一実施形態において、第１混合工程に供される硫黄系活物質は、予め導電助剤（好ましくは炭素材料である導電助剤）と複合化されている。

例えば、第１混合工程の前に、硫黄系活物質を導電助剤と共に加熱することによって、硫黄系活物質を導電助剤と複合化することができる。この加熱温度は特に限定されず、例えば、１２０℃を超える温度、例えば、１５０℃以上、１７０℃以上、２００℃以上、１５０℃以上、２００℃以上、２５０℃以上又は３００℃以上であり得る。上限は、例えば３５０℃以下である。

一実施形態において、硫黄系活物質と導電助剤の質量比（硫黄系活物質：導電助剤）は、１０：９０～９５：５又は２０～９０：８０～１０である。

[0049] 一実施形態において、本態様に係る正極合材の製造方法により製造される正極合材において、固体電解質の合計質量と、硫黄系活物質及び導電助剤の合計質量との比（固体電解質：硫黄系活物質＋導電助剤）は１０：９０～９０：１０、１５～７０：８５～３０又は２０～６０：８０～４０である。

[0050] 一実施形態において、本態様に係る正極合材の製造方法により製造される正極合材は、上述した本発明の一態様に係る正極合材であり、本発明の一態様に係る正極合材についてした説明が援用される。

[0051] ３．リチウムイオン電池

本発明の一態様に係るリチウムイオン電池は、本発明の一態様に係る正極合材を含む。

本態様のリチウムイオン電池によれば、優れた可逆放電容量を発揮できる効果が得られる。

[0052] 正極合材は、リチウムイオン電池の正極層として用いることができる。この場合、リチウムイオン電池の他の構成は本技術分野にて公知のものが使用でき、負極活物質にリチウムイオンを含まない負極層を選択できる。

尚、リチウムイオン電池の負極層に含まれる負極活物質を「リチウムイオンを含む負極活物質」とすることが可能である。また、リチウムイオン電池の負極層に含まれる負極活物質は「リチウムイオンを正極に供給する負極活物質」であってもよい。

[0053] リチウムイオン電池の負極は、通常の電池に使用できるものであれば、特に制限されない。負極は、負極活物質と固体電解質を混合した負極合剤からなるものでもよい。

[0054] 負極活物質としては、市販されているものを使用できる。例えば、炭素材料、Ｓｎ金属、Ｉｎ金属、Ｓｉ金属、これらの金属に合金等を使用できる。具体的には、天然黒鉛や各種グラファイト、Ｓｉ，Ｓｎ，Ａｌ，Ｓｂ，Ｚｎ，Ｂｉ等の金属粉、ＳｉＡｌ，Sn_5Cu_6，Sn_2Co，Sn_2Fe等の金属

合金、その他アモルファス合金やメッキ合金が挙げられる。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が数μｍ～８０μｍのものを好適に使用できる。

[0055] 電解質層は、特に制限はなく、公知のものが使用できる。例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ポリマー系電解質が好ましく、イオン伝導度の観点から硫化物系固体電解質がより好ましい。この硫化物系固体電解質は上述した正極合材に使用するものが好ましい。

[0056] リチウムイオン電池の製造方法は、特に制限されない。例えば、正極集電体上に本発明の一態様に係る正極合材からなる正極層を形成したシートに固体電解質層を形成し、予め形成した負極集電体上に負極層を形成したシートを積層し、プレスする方法等が挙げられる。

実施例

[0057] 以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

[0058] １．正極合材の作製

（実施例１）

（１）複合粉末Ａの作製

ガラス瓶に、活性炭（関西熱化学製ＭＳＣ－３０）と硫黄を３：７の質量比で入れ、ＳＵＳ管容器内に封入した。電気炉にて１５０℃で６時間、３００℃で２．７５時間加熱し、活性炭と硫黄の複合粉末Ａを得た。

[0059] （２）固体電解質Ａの作製

硫化リチウム０．４１２７ｇ、五硫化二リン０．６６５５ｇ、ヨウ化リチウム０．２１３７ｇ、臭化リチウム０．２０８０ｇと、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個を、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し密閉した。遊星型ボールミル装置（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍで４０時間混合（メカニカルミリング）して得られた粉末に対して１９５℃、３時間の条件で加熱処理することで固体電解質Ａを得た。

[0060] （３）固体電解質αの作製

硫化リチウム０．３８３０ｇ、五硫化二リン０．６１７０ｇと、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個を、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し密閉した。遊星型ボールミル装置（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍで４０時間混合（メカニカルミリング）して、粉末を得た。

次いで、得られた粉末０．８０５３ｇ、水素化ホウ素リチウム０．１９４７ｇと、直径４ｍｍのジルコニア製ボール１００ｇを、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し密閉した。遊星型ボールミル装置（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度５１０ｒｐｍで１５時間混合（メカニカルミリング）することで、固体電解質α（粉末）を得た。

[0061] （４）正極合材粉末の作製

第１混合工程

複合粉末Ａ　０．９ｇと固体電解質Ａ　０．１８ｇを直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個と共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し、密閉した。遊星型ボールミル（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍ、２０時間、室温（２５℃。以下同様。）の条件で混合を行い、複合粉末Ｂを得た。

[0062] 第２混合工程

複合粉末Ｂ　０．５４ｇと固体電解質α　０．３６ｇを直径２ｍｍのジルコニア製ボール３４ｇと共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し、密閉した。転動ミル（「小型ボールミル架台」、アサヒ理化製作所製、型番ＡＶ－１）を用いて、回転速度６００ｒｐｍ、１時間、室温の条件で混合を行い、正極合材粉末を得た。

[0063] （比較例１）

実施例１と同様にして得られた複合粉末Ａ　０．４５ｇと、実施例１と同様にして得られた固体電解質α　０．４５ｇを直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個と共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに投入し、密閉した。遊星型ボールミル装置（フリッチュ社製、型番Ｐ－７）を用いて、回転速度

３７０ｒｐｍ、２０時間、室温の条件で混合を行い、正極合材粉末を得た。

得られた正極合材粉末について、実施例１と同様に充放電試験を行った。得られた可逆放電容量（２ｎｄサイクルにおける放電容量）を表１に示す。

[0064] ２．測定方法及び試験方法

（１）正極合材粉末の粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）

実施例及び比較例で得られた正極合材粉末のそれぞれについて、ＸＲＤ測定を行った。

具体的には、正極合材粉末を、直径２０ｍｍ、深さ０．２ｍｍの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。この試料を、ＸＲＤ用カプトンフィルムでシールして空気に触れさせずに測定した。

ＸＲＤ測定は、株式会社ＢＲＵＫＥＲの粉末Ｘ線回折測定装置Ｄ２　ＰＨＡＳＥＲを用いて下記測定条件にて実施した。

［測定条件］

管電圧：３０ｋＶ

管電流：１０ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：集中法

スリット構成：ソーラースリット４°（入射側・受光側共に）、発散スリット１ｍｍ、Ｋβフィルター（Ｎｉ板０．５％）、エアスキャッタースクリーン（３ｍｍを使用）

検出器：半導体検出器

測定範囲：２θ＝１０－６０ｄｅｇ

ステップ幅、スキャンスピード：０．０５ｄｅｇ、０．０５ｄｅｇ／秒

尚、ＸＲＤ測定は、固体電解質αのみからなる参照用試料（参考例１）についても行った。

結果を図１に示す。

[0065] また、Ｘ線回折パターンについて、以下の方法により、２θ＝１５．１±

０．８°における回折ピークＡ、及び２θ＝２９．８±０．８°における回折ピークＢのそれぞれが存在するか否かを判定した。また、以下の方法により、回折ピークＡの半値幅を求めた。

[0066] 回折ピークＡ及び回折ピークＢのそれぞれが存在するか否かの判定方法

回折ピークＡ

２θ＝１５．１°±０．８°の範囲に回折ピークＡが存在するか否かは、Ｘ線回折パターンにおいて、２θ＝（１５．１°－０．８°）±０．２すなわち２θ＝１４．３°±０．２°と、２θ＝（１５．１°＋０．８°）±０．２°すなわち２θ＝１５．９°±０．２°とのＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の平均値をバックグラウンド（ＢＧ）の強度I_{bg}とし、２θ＝１５．１°±０．８°のＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の最大値をピーク強度I_{peak}としたときに、その比（I_{peak}／I_{bg}）が、１．１００以上であれば、回折ピークＡが存在するものと判定する。

回折ピークＡに係る比（I_{peak}／I_{bg}）は、１．１５０以上であることが好ましく、１．２００以上であることがより好ましい。

[0067] 回折ピークＢ

２θ＝２９．８±０．８°の範囲に回折ピークＢが存在するか否かは、Ｘ線回折パターンにおいて、２θ＝（２９．８°－０．８°）±０．２すなわち２θ＝２９．０°±０．２°と、２θ＝（２９．８°＋０．８°）±０．２°すなわち２θ＝３０．６°±０．２°とのＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の平均値をバックグラウンド（ＢＧ）の強度I_{bg}とし、２θ＝２９．８°±０．８°のＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の最大値をピーク強度I_{peak}としたときに、その比（I_{peak}／I_{bg}）が、１．０５５以上であれば、回折ピークＢが存在するものと判定する。

回折ピークＢに係る比（I_{peak}／I_{bg}）は、１．０７０以上であることが好ましく、１．１００以上であることがより好ましい。

[0068] 以上の結果、実施例１の正極合材において、回折ピークＡは、比（I_{peak}／I_{bg}）が１．２４７であることから「存在する」と判定され、回折ピーク

Ｂは、比（I_{peak}／I_{bg}）が１．１２９であることから「存在する」と判定された。

一方、比較例１の正極合材において、回折ピークＡは、比（I_{peak}／I_{bg}）が１．０８５であることから「存在しない」と判定され、回折ピークＢは、比（I_{peak}／I_{bg}）が１．０４９であることから「存在しない」と判定された。

[0069] 回折ピークＡの半値幅の算出

回折ピークＡの半値幅（β）は、測定により得られる半値幅（ｗ）から測定装置固有の装置定数（Ｂ）を差し引き、β＝ｗ－Ｂとして算出した。

ｗ：測定により得られた１５．１±０．８°のピーク（回折ピークＡ）の半値幅

Ｂ：装置定数（標準物質（シリコン）を同様に測定し、２θ＝２８．４°のピークから、Ｂ＝０．１２６９°を求めた。）

ｗ（測定により得られた半値幅）は次のようにして求めた。ＸＲＤの測定により得られたピーク形状に直線によるベースラインを設定し、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＸＲＤ曲線とした。ＸＲＤ曲線をローレンツ関数Ｌ（ｘ）とガウス関数Ｇ（ｘ）からなる式（ｆ（ｘ）＝（１－α）×Ｌ（ｘ）＋α×Ｇ（ｘ））として、カーブフィッティングによりパラメータＡ（補正ピーク強度）、ｗ、x_0（ピークトップの２θ）及びα（ローレンツ関数の割合）を決定した。

[0070] [数1]

$$L(x) = A\frac{w^2}{4(x-x_0)^2+w^2}$$

$$G(x) = A\ \exp\left[-4\ln 2\frac{(x-x_0)^2}{w^2}\right]$$

[0071] カーブフィッティングでは、ピークトップから±１．０°程度の範囲をフィッティング範囲として適宜設定する。各θでのｆ（ｘ）で計算されるフィッティング曲線の強度とＸＲＤ曲線の強度の誤差を取り、フィッティング範

囲全体の誤差を足し合わせた値を最小化することによりフィッティングを行った。ここでは表計算ソフト（エクセル、マイクロソフト）のソルバー機能（ＧＲＧ非線形）を用いた。

[0072] 以上の結果、実施例１の回折ピークＡの半値幅は、１．１８°であった。

[0073] （２）電子顕微鏡画像のエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＳ分析）及び炭素とリンの重複率算出

正極合材ペレットの作製

実施例及び比較例で得られた正極合材粉末のそれぞれについて、ＳＥＭ－ＥＤＳ分析を行った。

具体的には、直径１０ｍｍのマコール製の円筒に、固体電解質Ａ　１００ｍｇを投入し、加圧成型した。加圧面に、得られた正極合材粉末を２０ｍｇになるよう投入し、再度加圧成型した。続いて逆側の加圧面に正極合材粉末を２０ｍｇになるよう投入し、再々度加圧成型し、円筒から成型体を抜き出すことで正極合材ペレットを得た。

[0074] ＳＥＭ－ＥＤＳ分析

正極合材ペレットを垂直方向に割り、露出した面に対してイオンミリング処理（日立ハイテク社製、ＩＭ４０００）を行うことで正極合材ペレットの断面出しを行った。得られた断面に対してＳＥＭ（日立ハイテク社製、ＳＵ８２２０）、ＥＤＳ（Ｂｒｕｋｅｒ社製、ＱＵＡＮＴＡＸ　ＦｌａｔＱＵＡＤ）を用いてＳＥＭ－ＥＤＳ元素マッピング測定を行い、二次電子像及び炭素、リンのＥＤＳ像を１０視野得た。観察倍率は５０００倍で、加速電圧は１０ｋＶ、スキャン領域は１０２４×７６８で実施した。ＥＤＳマッピングに関しては特別な画像処理は行わず、実際の測定強度がマッピングされた像を用いた。

尚、ＳＥＭ－ＥＤＳ元素マッピング測定に際しては、イオンミリングにより断面加工した領域を上下に２等分割し、２等分割した領域をそれぞれ左右に５等分割した。このようにして１０分割された領域それぞれの中心部を観察倍率５０００倍でＳＥＭ－ＥＤＳ元素マッピングを取得した。

[0075] 炭素とリンのマッピングの重複率の算出

上記の手順で得られた画像処理については、Ｐｙｔｈｏｎ（３．９．９）のＯｐｅｎＣＶ（４．５．１）を用いた。炭素、リンのＥＤＳ像１０視野全てに対して、ｄ＝１５、ｓｉｇｍａＣｏｌｏｒ＝６４、ｓｉｇｍａＳｐａｃｅ＝６４のバイラテラルフィルタを用いた平滑化処理を二回行った。得られた画像に対し、ニューラルネットワークオープンライブラリＫｅｒａｓ（２．４．３）のＭａｘＰｏｏｌｉｎｇ２Ｄ（ｐｏｏｌ＿ｓｉｚｅ＝３、ｓｔｒｉｄｅｓ＝３）を用いて画素を１／３に圧縮し、メディアンフィルタで平滑化した。平滑化した画像をグレースケール化し、炭素は最低輝度３０、最高輝度２５５、リンは最低輝度４０、最高輝度２５５にて二値化処理を行った。

以上の画像処理を含めたＳＥＭ－ＥＤＳ分析の結果を図２（実施例１）及び図３（比較例１）に示す。これらの図において、（ａ）は画像処理前（平滑化、圧縮及び二値化処理前）、（ｂ）は画像処理後を示す。また、Ｃは炭素のマッピング、Ｐはリンのマッピングを示す。

これらの処理により、画像データを、元素が存在しない場合は０、存在する場合は２５５の数値行列に変換した。炭素、リンの数値行列の中で、２５５が同一座標にて重なるピクセルの総数を全ピクセル数で除することで１視野の重複率を算出した。全１０視野の重複率の平均を本態様の重複率（炭素とリンのマッピングの重複率）とした。

[0076] 以上の結果、実施例１では、炭素とリンのマッピングの重複率は７０．９％であった。比較例１では、炭素とリンのマッピングの重複率は９９．７％であった。

[0077] （３）可逆放電容量（充放電試験）

リチウムイオン電池（全固体電池）の作製

実施例及び比較例で得られた正極合材粉末のそれぞれ５ｍｇを用いてリチウムイオン電池（全固体電池）を作製した。

具体的には、まず、直径１０ｍｍのマコール製の円筒内で固体電解質Ａ

１００ｍｇを加圧成型した。

次いで、成型された固体電解質Ａにおける一方の面に、正極合材粉末を５ｍｇになるよう投入し、再度加圧成型した。

次いで、成形された固体電解質Ａにおける他方の面（正極合材と反対側の面）に、インジウム箔３枚とリチウム箔２枚を交互に積層するように投入し、加圧することで、全固体電池を得た。

[0078] 充放電試験

得られた全固体電池について、定電流充放電試験を行った。定電流充放電試験は、放電スタートで、電圧範囲は０．８～２．２Ｖ、電流値は０．１４７ｍＡに設定した。

[0079] 以上の結果、可逆放電容量（２ｎｄサイクルにおける放電容量）は、実施例１では１４７４ｍＡｈ／ｇ、比較例１では３９７ｍＡｈ／ｇであった。

よって、実施例１は、比較例１に比べて、可逆放電容量が顕著に向上していることがわかる。

[0080] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献、及び本願のパリ条約による優先権の基礎となる出願の内容を全て援用する。

請求の範囲

[請求項1] 硫黄系活物質及び固体電解質を含み、

ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、

元素としてＰ及びＢを有する、

正極合材。

[請求項2] 前記回折ピークＡの半値幅が０．５°以上である、請求項１に記載の正極合材。

[請求項3] 炭素材料である導電助剤を含み、電子顕微鏡画像のエネルギー分散型Ｘ線分光法による元素分析において、炭素とリンのマッピングの重複率が４５％以上である、請求項１又は２に記載の正極合材。

[請求項4] 硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含む製造方法によって得られ、

前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する、

請求項１～３のいずれかに記載の正極合材。

[請求項5] 前記第２混合工程において前記第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理する、請求項４に記載の正極合材。

[請求項6] 前記第１混合工程は、該第１混合工程において添加される前記固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、

前記第２混合工程は、該第２混合工程において添加される前記固体電解質αの結晶性が消失しない条件で混合処理する、

請求項４又は５に記載の正極合材。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の正極合材を含む、リチウムイオン電池。

[請求項8] 硫黄系活物質に固体電解質を添加して混合処理することで第１混合物を得る第１混合工程と、

前記第１混合物にさらなる固体電解質を添加して混合処理することで第２混合物を得る第２混合工程とを含み、

前記第２混合工程で添加する前記固体電解質が固体電解質αを含み、

前記固体電解質αが、ＣｕＫα線を利用した粉末Ｘ線回折において、２θ＝１５．１±０．８°に回折ピークＡを、２９．８±０．８°に回折ピークＢを有し、元素としてＰ及びＢを有する、

正極合材の製造方法。

[請求項9] 前記第２混合工程において前記第１混合工程よりも小さいエネルギーで混合処理する、請求項８に記載の正極合材の製造方法。

[請求項10] 前記第１混合工程は、該第１混合工程において添加される前記固体電解質の非晶質化が進行する条件で混合処理し、

前記第２混合工程は、該第２混合工程において添加される前記固体電解質αの結晶性が消失しない条件で混合処理する、

請求項８又は９に記載の正極合材の製造方法。

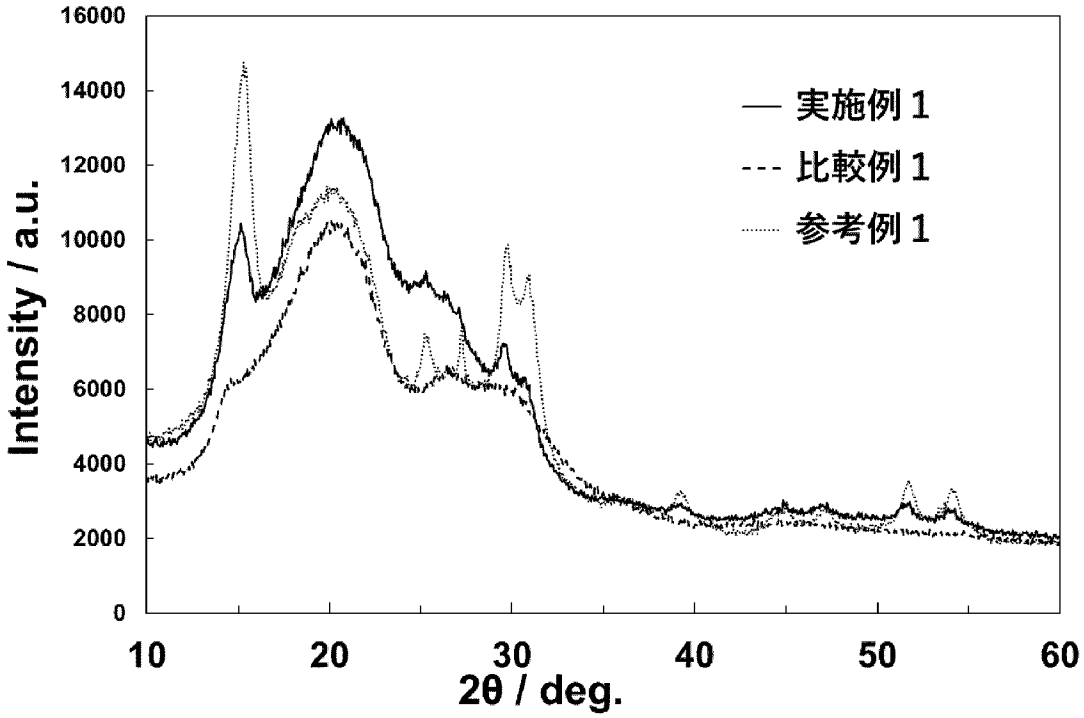
[請求項11] 製造された正極合材に含まれる固体電解質αを１００質量部としたときに、前記第２混合工程で添加された固体電解質αの割合が５０～１００質量部である、請求項８～１０のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

[請求項12] 前記第１混合工程で添加される固体電解質の総量を１００質量部としたときに、前記第１混合工程で添加される前記固体電解質αの量が０～５０質量部である、請求項８～１１のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

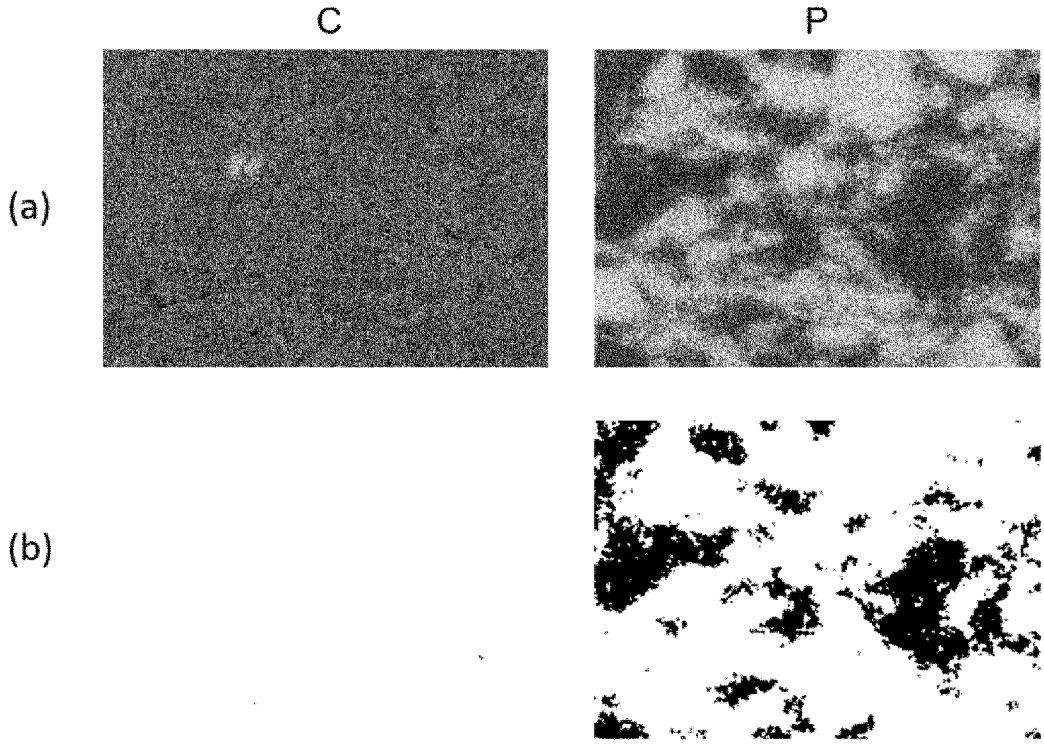
[請求項13] 前記第２混合工程で添加される固体電解質の総量を１００質量部と

したときに、前記第２混合工程で添加される前記固体電解質αの量が５０～１００質量部である、請求項８～１２のいずれかに記載の正極合材の製造方法。

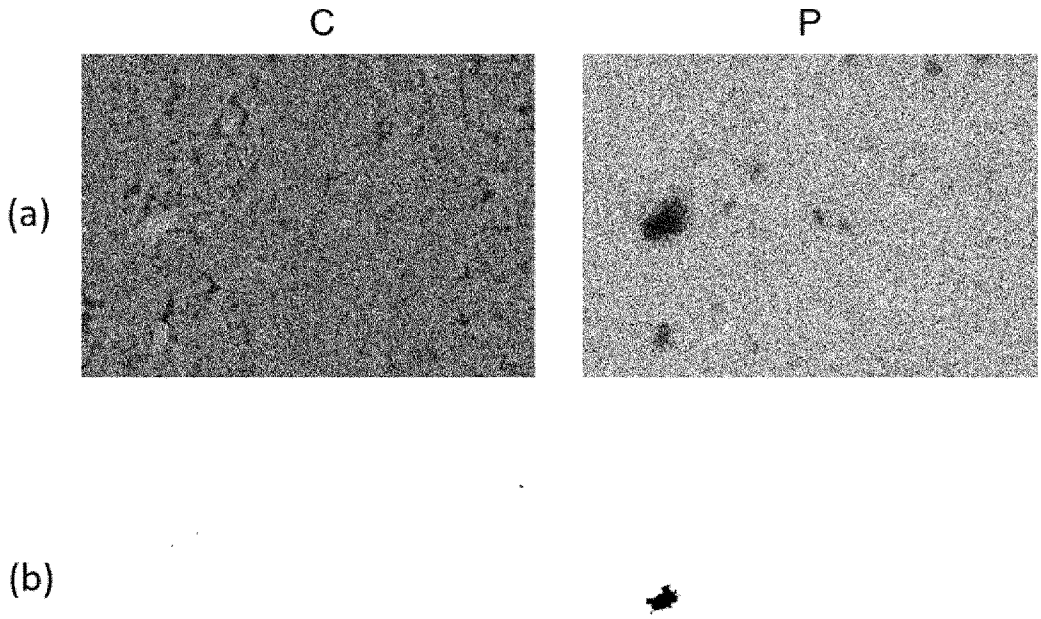
[図1]


16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
Intensity / a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ / deg.
実施例１
比較例１
参考例１

[図2]


C
P
(a)
(b)

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/009414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/136(2010.01)i; ***H01M 4/1397***(2010.01)i; ***H01M 4/38***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/60***(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/136; H01M4/38 Z; H01M4/58; H01M4/60; H01M4/62 Z; H01M4/1397

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)

H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/60; H01M4/62

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	JP 2020-161288 A (TOKYO ELECTRIC POWER COMPANY HOLDINGS, INC.) 01 October 2020 (2020-10-01) claims	1-13
A	JP 2020-161244 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 01 October 2020 (2020-10-01) claims	1-13
A	JP 2019-033067 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 28 February 2019 (2019-02-28) claims	1-13
A	KR 10-2021-0111949 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 September 2021 (2021-09-14) claims	1-13

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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	Date of mailing of the international search report
20 May 2024	**04 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/009414

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SAKUDA et al. Mechanochemically Prepared Li 2S-P 2S 5-LiBH 4 Solid Electrolytes with an Argyrodite Structure, ACS Omega, 2018, 3, pp. 5453-5458 abstract	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009414

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-161288 A	01 October 2020	(Family: none)	
JP 2020-161244 A	01 October 2020	US 2020/0313231 A1 claims CN 111740081 A	
JP 2019-033067 A	28 February 2019	US 2019/0051890 A1 claims EP 3442058 A1 CN 109390568 A KR 10-2019-0016904 A	
KR 10-2021-0111949 A	14 September 2021	US 2021/0280873 A1 claims	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/009414

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/60(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/136; H01M4/38 Z; H01M4/58; H01M4/60; H01M4/62 Z; H01M4/1397

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））

H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/38; H01M4/58; H01M4/60; H01M4/62

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	JP 2020-161288 A (東京電力ホールディングス株式会社) 01.10.2020 (2020-10-01) 特許請求の範囲	1-13
A	JP 2020-161244 A (トヨタ自動車株式会社) 01.10.2020 (2020-10-01) 特許請求の範囲	1-13
A	JP 2019-033067 A (トヨタ自動車株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28) 特許請求の範囲	1-13
A	KR 10-2021-0111949 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14.09.2021 (2021-09-14) 特許請求の範囲	1-13
A	SAKUDA et al., Mechanochemically Prepared Li2S-P2S5-LiBH4 Solid Electrolytes with an Argyrodite Structure, ACS Omega, 2018, 3, PP.5453-5458 ABSTRACT	1-13

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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	国際調査報告の発送日
20.05.2024	04.06.2024

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）
佐溝　茂良 4M 5275
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2024/009414

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-161288 A	01.10.2020	（ファミリーなし）	
JP 2020-161244 A	01.10.2020	US 2020/0313231 A1 claims CN 111740081 A	
JP 2019-033067 A	28.02.2019	US 2019/0051890 A1 claims EP 3442058 A1 CN 109390568 A KR 10-2019-0016904 A	
KR 10-2021-0111949 A	14.09.2021	US 2021/0280873 A1 claims	