(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9月12日(12.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/185669 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/007707

(22) 国際出願日： 2024年3月1日(01.03.2024)

(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 2023-032716 2023年3月3日(03.03.2023) 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：樋口 弘幸 (**HIGUCHI, Hiroyuki**)；〒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). 君塚 統(**KIMIZUKA, Osamu**)；〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４番地 株式会社ＫＲＩ内 Kyoto (JP). 橋本 建次(**HASHIMOTO, Kenji**)；〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４番地 株式会社ＫＲＩ内 Kyoto (JP).

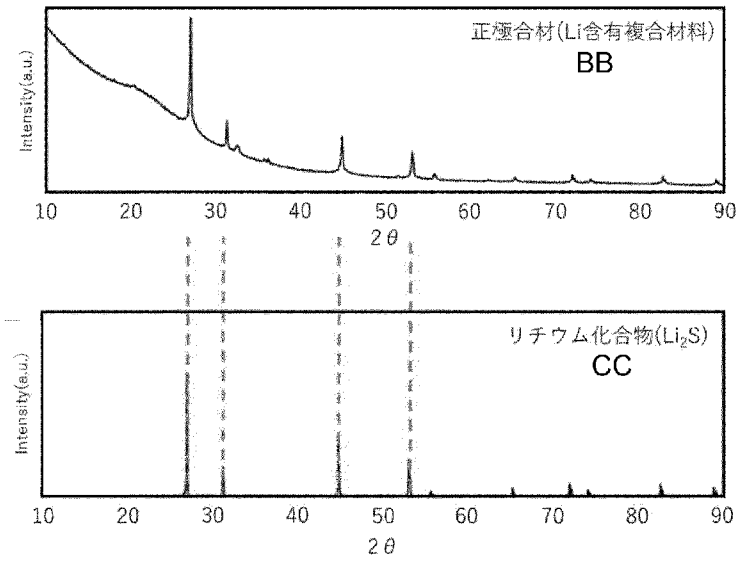
(74) 代理人：弁理士法人平和国際特許事務所 (**HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE**)；〒1010054 東京都千代田区神田錦町一丁目１６番地１ いちご神田錦町ビル５階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE MIXTURE, POSITIVE ELECTRODE MIXTURE, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 発明の名称： 正極合材の製造方法、正極合材及びリチウムイオン電池

[図1]



BB Positive electrode mixture (Li-containing composite material)
CC Lithium compound

(57) **Abstract:** Provided is a method for manufacturing a positive electrode mixture, the manufacturing method comprising a step B for mixing a sulfur-carbon composite material, a lithium metal, and a solvent to produce a lithium compound.

(57) 要約：硫黄－炭素複合材料と、リチウム金属と、溶媒とを混合し、リチウム化合物を生成する工程Ｂを含む、正極合材の製造方法。

［続葉有］

WO 2024/185669 A1

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))

明　細　書

発明の名称 ：

正極合材の製造方法、正極合材及びリチウムイオン電池

技術分野

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

背景技術

[0002] 全固体リチウムイオン電池に使用する、高容量な正極合材として、硫黄系活物質と炭素材料の複合材料が提案されている。硫黄系活物質として単体硫黄（S_8）を用いる複合材料が多く研究されているものの、正極にリチウム元素（電極間を移動するリチウムイオンの源）がないため、電池を作製する際、負極にリチウム元素を含有した状態、すなわち、充電状態とする必要がある。そのため、電池作製時に電極が短絡して放電しないように注意する必要がある。

[0003] 正極活物質として硫化リチウム（Li_2S）を用いることで放電状態の電池を作製することが可能となる。しかしながらLi_2Sは硬いため、炭素材料との緻密な複合体を形成することが困難である。リチウム元素を含有し、かつ、活物質と炭素材料が緻密に複合化した正極合材が求められている。

[0004] 上記課題に対し、テトラヒドロフラン溶媒中、ケッチェンブラック（ＫＢ）の存在下で、硫黄と還元性リチウム化合物（水素化トリエチルホウ素リチウム等）を反応させて、Li_2S－ＫＢ複合材を製造する方法が開示されている（特許文献１）。しかしながら、還元性リチウム化合物は高価であり、また、副生物や未反応物を除去するため、Li_2S－ＫＢ複合材を繰り返し溶剤で洗浄する必要があった。

[0005] また、硫黄－活性炭－固体電解質からなる複合材料とリチウム金属をジルコニアポットに投入し、ポットを激しく自公転させることで硫黄とリチウム金属を反応させる技術が開示されている（特許文献２）。しかしながら、硫

黄とリチウム金属を直接接触させた状態で高せん断を負荷するため、激しい発熱を生じるなど、反応の制御が難しく、安定した製造が困難であった。

[0006] 特許文献３－５には、リチウムをドープ可能な材料を、リチウム金属と溶媒中で混合する技術が開示されている。しかしながら、リチウムをドープ可能な材料（活物質）として、多環芳香族系炭化炭素（ＰＡＨｓ）の使用例しか開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開２０１２／１０２０３７号

特許文献2：国際公開２０１４／１６２６９３号

特許文献3：特開２０１２－０３８６８６号公報

特許文献4：特開２０１２－２０４３０６号公報

特許文献5：特開２０１２－２０４３１０号公報

発明の概要

[0008] 本発明の目的の一つは、リチウム元素を含む硫黄－炭素複合材料（正極合材）を安全に製造する方法を提供することである。

[0009] 本発明によれば、以下の正極合材等が提供される。

１．硫黄－炭素複合材料と、リチウム金属と、溶媒とを混合し、リチウム化合物を生成する工程Ｂを含む、正極合材の製造方法。

２．さらに、硫黄と炭素材料とを混合し、前記硫黄－炭素複合材料を生成する工程Ａを含む、１に記載の製造方法。

３．前記工程Ｂの後に、固体電解質を混合する工程を含む、２に記載の製造方法。

４．前記工程Ａにて固体電解質を混合する、２に記載の製造方法。

５．前記正極合材が硫化リチウムを含む、１～４のいずれかに記載の製造方法

６．前記炭素材料の比表面積が５０ｍ^2／ｇ以上である、２～５のいずれかに記載の製造方法。

７．前記炭素材料が、カーボンブラック、メソポーラス炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛及び活性炭から選択される１以上である、２～６のいずれかに記載の製造方法。

８．前記硫黄に対する前記リチウム金属のモル比Ｌｉ／Ｓが０．１～５である、２～７のいずれかに記載の製造方法。

９．前記固体電解質が硫化物固体電解質である、３～８のいずれかに記載の製造方法。

１０．前記硫化物固体電解質がリチウムと、リンと、硫黄と、ハロゲン元素とを含む、９に記載の製造方法。

１１．１～１０のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

１２．１１に記載の正極合材からなる正極。

１３．１２に記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

[0010] 本発明によれば、リチウム元素を含む正極合材を安全に製造する方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例１で作製した正極合材とＬｉ$_2$ＳのＸ線回折（ＸＲＤ）パターンである。

[図2]実施例２で作製した正極合材とＬｉ$_2$ＳのＸＲＤパターンである。

[図3]実施例２で作製した固体電解質含有正極合材、硫化物固体電解質及びＬｉ$_2$ＳのＸＲＤパターンである。

[図4]実施例２７で作製した正極合材のＸＲＤパターンである。

[図5]実施例２８で作製した正極合材のＸＲＤパターンである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の正極合材の製造方法、正極合材及びリチウムイオン電池について詳述する。

なお、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。

また、「複合化されている」とは、炭素材料、硫黄（単体硫黄）、及びリチウム化合物が、それぞれ物理的又は化学的に結合していることをいう。このことは、電子顕微鏡等で元素分布を観察することにより確認できる。

[0013] １．正極合材の製造方法

本発明の一実施形態に係る正極合材の製造方法は、硫黄－炭素複合材料と、リチウム金属と、溶媒とを混合し、リチウム化合物を生成する工程Ｂを含む。硫黄－炭素複合材料及びリチウム金属を、溶媒の存在下で混合することにより、溶媒が混合、反応等によって生じる熱を、蒸発等により放散する。これにより発火等による危険を排除できる。また、硫黄－炭素複合材料とリチウム化合物の緻密な複合体を形成することができる。電子伝導性を有さない硫黄を含んでいても、電子伝導性が均一な正極合材が得られる。これにより、正極合材における硫黄の含有率を高めつつ、電池のレート特性を向上できる。

[0014] 特許文献２のように、硫黄－炭素材料－固体電解質複合体に対して、乾式でリチウム金属を反応させる場合、発熱が激しく、炭素材料と密着している硫黄が融解し炭素材料から流出するおそれがあるが、硫黄－炭素材料複合体の周囲を固体電解質が覆っているため、硫黄の流出を抑制することができる。

[0015] 一方、固体電解質を複合する前の硫黄－炭素複合材料に、乾式でリチウム金属を反応させた場合、固体電解質のように硫黄の流出を抑制するものがない。したがって、硫黄が硫黄－炭素複合材料から流出及び分離する。硫黄が炭素材料から分離すると、硫黄への電子供給が滞るため電池特性が低下する。

本発明では、固体電解質を複合化する前の硫黄－炭素複合材料であっても、上述したとおり、反応等により生じる熱を放散することができるため、硫黄の流出及び分離を抑制できる。

[0016] ［硫黄－炭素複合材料］

本実施形態で使用する硫黄－炭素複合材料は、硫黄と炭素材料とを混合することにより得られる。一実施形態の製造方法は、工程Ｂの前工程として、硫黄と炭素材料とを混合し、硫黄－炭素複合材料を生成する工程Ａを有する。

工程Ａでは、例えば、炭素材料と単体硫黄を混合し、封止した後、混合物を加熱して単体硫黄を融解させて細孔に単体硫黄を含浸させることにより、硫黄－炭素複合材料を製造する。

[0017] 炭素材料は電子伝導性を有し、硫黄と複合化できる材料であれば特に限定されないが、複数の細孔を有する多孔質炭素材料であることが好ましい。

一実施形態において、炭素材料の例として、カーボンブラック、メソポーラス炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛及び活性炭等が好ましく挙げられる。なかでも、活性炭が好ましい。これらは単独で用いてもよく、また、２種以上を併用してもよい。

[0018] 一実施形態において、炭素材料のＢＥＴ比表面積が５０ｍ^2／ｇ以上である。これにより、炭素材料と単体硫黄の広い接触界面を形成でき、硫黄の利用率を向上させることができる。

ＢＥＴ比表面積は７０ｍ^2／ｇ以上が好ましく、さらに１００ｍ^2／ｇ以上が好ましい。また、ＢＥＴ比表面積の上限は特に限定されないが、５０００ｍ^2／ｇ以下が好ましく、さらに４０００ｍ^2／ｇ以下が好ましい。

[0019] 本発明において、比表面積は、Ｂｒｅｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅ（ＢＥＴ）法、ＢＪＨ法（Ｂａｒｒｅｔｔ－ Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ法）により測定することができる。

具体的に、炭素材料を液体窒素温度下において、炭素材料に窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて求めることができる。

測定装置としては、例えば、Ｑｕａｎｔａｃｒｏｍｅ社製の比表面積・細孔分布測定装置（Ａｕｔｏｓｏｒｂ－３）を用いて測定できる。

[0020] 単体硫黄（硫黄）としては、特に限定はないが、好ましくは純度が９５質

量％以上であり、より好ましくは９６質量％以上であり、特に好ましくは９７質量％以上である。

単体硫黄の結晶系としては、α硫黄（斜方晶系）、β硫黄（単斜晶系）、γ硫黄（単斜晶系）、無定形硫黄等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また、２種以上を併用してもよい。単体硫黄は、加熱により融液となる。

[0021] 工程Ａにおいて、単体硫黄と炭素材料の混合比は、使用する材料に合わせて適宜調整することができる。例えば、硫黄－炭素複合材料における単体硫黄と炭素材料の質量比（Ｓ／Ｃ）は、０．５以上である。正極合材内において、単体硫黄の比率が高い程、硫黄の利用率が同じであれば、電池のエネルギー密度の向上が期待できる。一方で、正極内の電子伝導を十分に付与することが難しくなるため、質量比（Ｓ／Ｃ）は１０以下が好ましい。

[0022] 一実施形態では、単体硫黄と炭素材料の混合物を密閉状態において、単体硫黄の融点（約１１５℃）以上の温度で加熱する。加熱温度は炭素材料及び単体硫黄に合わせて調整するが、好ましくは１３０℃以上であり、より好ましくは１５０℃以上である。加熱温度の上限は、単体硫黄の沸点（約４４５℃）以下の温度である。加熱時間は０．１～２４時間が好ましい。

加熱後冷却することにより、硫黄－炭素複合材料が得られる。必要に応じて冷却後に粉砕工程を実施してもよい。

[0023] 硫黄－炭素複合材料は、炭素材料の表面及び／又は細孔に単体硫黄や単体硫黄の放電生成物を保持する。単体硫黄又はその放電生成物と炭素材料の接触面積を大きくすることで、電子及びイオンをスムーズに供給する機能に加え、炭素材料に起因する高い電子伝導性により、正極全体への電子伝導性を容易にする。

[0024] ここで、単体硫黄は、電池反応時には一部又は全部が放電生成物に変化する。したがって、一実施形態の正極合材（正極）内においては、単体硫黄の放電生成物が存在する。

単体硫黄の放電生成物としては、完全放電状態であるLi_2S及びその途中

段階の多硫化リチウムとしてLi_2S_2、Li_2S_4、Li_2S_6、Li_2S_8等が挙げられる。

[0025] 一実施形態において、単体硫黄の一部又は全部が炭素材料の細孔内に含浸している。該細孔内に含浸されない単体硫黄は、炭素材料の一部又は全体を被覆するようにして存在している。炭素材料の細孔内に硫黄が含浸されているかどうかは、炭素材料の粒子断面をＳＥＭ－ＥＤＸやＴＥＭ－ＥＤＸ等の元素マッピング可能な分析手法を用いて分析し、炭素材料由来の元素及び硫黄元素の重なりを評価することで確認できる。

一実施形態において、上述のＳＥＭ－ＥＤＸ測定で観察される混合や含浸など、硫黄－炭素複合材料の複合化の度合いについて、硫黄（単体硫黄及び硫黄の放電生成物）と炭素材料はナノレベルで混合（複合化）されていることが好ましい。

[0026] 一実施形態においては、硫黄－炭素複合材料における単体硫黄の含有量が多いため、炭素材料の細孔外にも単体硫黄が存在している。この場合、単体硫黄と炭素材料を複合化したものは、原料性状や製造条件によってはペレットのような塊となることがあるが、その際は機械的に粉砕することで粉末化することが可能である。

[0027] ［リチウム金属］

リチウム金属の形態は特に限定されるものではない。例えば、塊状、箔状、粉末状、粒状、繊維状のリチウム金属が使用である。溶媒の存在下で硫黄－炭素複合材料と混合することを考慮した場合には、箔状、粒状又は粉末状のリチウム金属を用いることが好ましい。

[0028] リチウム金属の形状が箔状である場合には、リチウム金属箔の厚みは１μｍ以上４０００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上１０００μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下が特に好ましい。また、リチウム金属の形状が粉末状や粒状である場合には、平均粒子径（D_{50}）は１μｍ以上１０００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上５００μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以上１００μｍ以下が特に好ましい。

[0029] ［溶媒］

溶媒は、硫黄－炭素複合材料とリチウム金属の混合時に使用される。一実施形態において、溶媒は、硫黄－炭素複合材料、リチウム金属及び固体電解質の混合時に使用される。

溶媒としては、硫黄－炭素複合材料、リチウム金属及び固体電解質のいずれとも溶解及び反応しないものが好ましい。また、溶媒は硫黄及びその放電生成物（リチウム多硫化物、硫化リチウム）を溶解しないものが好ましい。さらに、溶媒は、常温又は製造工程に乾燥工程を設けた際に蒸発しやすいものが好ましい。一実施形態において、溶媒は有機溶媒が好ましい。

[0030] 有機溶媒としては、極性有機溶媒と非極性有機溶媒が挙げられる。

極性有機溶媒としては、アセトン、カーボネート類、ジブチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル（ＭＴＢＥ）、ジイソプロピルエーテル、ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチルニトリルのニトリル類等が挙げられる。

非極性有機溶媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トリデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油エーテル、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン等が挙げられる。好ましくはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トリデカン、ジイソプロピルエーテル、ＭＴＢＥ、イソブチルニトリルである。

[0031] 一実施形態において、有機溶媒は炭化水素であることが好ましい。炭化水素としては、特に限定はされないが、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン及びエイコサン等が挙げられる。当該炭化水素の一部に環構造を含む基であってもよい。また、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。

有機溶媒の炭素数は４～２０が好ましく、４～１２であることがより好ましい。

[0032] 硫黄－炭素複合材料、リチウム金属、固体電解質等との間に生じる予期しない反応及び反応生成物を最小限に抑えるため、溶媒の水分量は低い方が好ましい。溶媒の水分量は、カールフィッシャー水分計で測定することにより確認することができる。具体的には、溶媒中の水分量は１０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、５００ｐｐｍ以下がより好ましく、２００ｐｐｍ以下が特に好ましい。

[0033] ［混合］

本実施形態では、上述した硫黄－炭素複合材料、リチウム金属及び溶媒を混合させる。

混合方法としては、例えば、硫黄－炭素複合材料に、溶媒とリチウム金属を加え混合する方法、硫黄－炭素複合材料と溶媒を混合した後に、リチウム金属を加えさらに混合する方法、リチウム金属と溶媒とを混合した後に、硫黄－炭素複合材料を加えさらに混合する方法が挙げられる。溶媒が存在することで、硫黄－炭素複合材料とリチウム金属が接触し化学反応によりリチウム化合物が生成する際の発熱や混合する工程で生じる発熱を吸収するため、乾式混合による製造方法と異なり、発熱により火花が散るあるいは複合材料やリチウム金属等が発火すること等なく、安全に正極合材を製造することができる。

[0034] 一実施形態において、混合時における硫黄－炭素複合材料とリチウム金属の配合は、リチウム元素（Ｌｉ）と硫黄元素（Ｓ）のモル比（Ｌｉ／Ｓ）が０．１～５となるように調製することが好ましい。モル比（Ｌｉ／Ｓ）は、０．３～４がより好ましく、０．５～３がさらに好ましく、１～２．５が特に好ましい。

工程Ｂにおいて、リチウム金属は一度に配合量の全てを加えてもよく、また、複数回に分けて加えてもよい。

[0035] 一実施形態において、混合時における溶媒の添加量は特に限定しないが、

放熱及び混合後の溶媒の除去工程を考慮すると、硫黄－炭素複合材料とリチウム金属の合計１００質量部に対し、３０～１０００００質量部程度である。

溶媒は混合の途中に追加してもよい。

[0036] 混合によりリチウム金属はリチウム化合物へと変化するため、金属光沢が消失する。したがって、混合時間はリチウム金属を観察することにより、混合方法、混合条件等に合わせて調整することができる。

[0037] 上記混合により生じるリチウム化合物としては、種々のモル比を有する硫化リチウム化合物（Li_xS_y）を挙げることができる。リチウム化合物の存在は、Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）により確認できる。硫化リチウム化合物（Li_xS_y）としては、Li_2S及びその中間生成物となる多硫化リチウムであるLi_2S_2、Li_2S_4、Li_2S_6、Li_2S_8等が挙げられる。生成するリチウム化合物としては、Li_2Sが好ましい。

[0038] 工程Ｂにおける混合方法としては、例えば、乳鉢混合のような手動の混合手段、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー、ニーダー、攪拌槽等の湿式混合機、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ミル、転動ミル、メカノフュジョン機器等の粉砕機や、混練機を挙げることができる。

混合により、硫黄－炭素複合材料やリチウム化合物の一部が粉砕していてもよい。

混合後、溶媒を除去することにより正極合材を製造することができる。必要に応じて、乾燥工程を設けてもよい。

[0039] 一実施形態において、上記工程Ｂの前に、上述した工程Ａを実施することができる。また、工程Ａにて硫黄－炭素複合材料と固体電解質を混合してもよい。

また、一実施形態において、上記工程Ｂの後に、固体電解質を混合する工程Ｃを実施してもよい。

固体電解質を混合することにより、正極合材に高いリチウムイオン伝導性を付与することができる。本実施形態において、固体電解質の混合は上記工

程Ｂの後が好ましい。これにより、得られるリチウムイオン電池のレート特性がさらに向上する。

[0040] 上記工程Ａ及び工程Ｃにおける固体電解質の混合は、例えば、原料混合物に機械的応力を加えて混合する方法が挙げられる。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、乳鉢混合のような手動の混合手段の他、プラネタリーミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー、ニーダー、、撹拌槽等の湿式混合機、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ミル、転動ミル、メカノフュージョン機器等の粉砕機や、混練機を挙げることができる。

工程Ａにおける原料混合物は、硫黄－炭素複合材料と固体電解質とを含む。

工程Ｃにおける原料混合物は、工程Ｂで製造した正極合材と固体電解質とを含む。

[0041] 固体電解質の配合量は、硫黄－炭素複合材料又は工程Ｂで製造した正極合材１００質量部に対し、５～２５０質量部であることが好ましく、１０～１５０質量部であることがより好ましく、１０～１００質量部がさらに好ましい。上記範囲であれば、正極合材にイオン伝導性を十分に付与でき、かつ、活物質の含有率が高いため、高いエネルギー密度を有する電池が得られる。

[0042] 混合の条件としては、例えば、遊星ボールミルを使用した場合、回転速度を数十～数百回転／分とし、０．５時間～１００時間処理すればよい。より具体的に、本願実施例で使用した遊星ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－５）の場合、遊星ボールミルの回転数は１００ｒｐｍ以上６００ｒｐｍ以下が好ましく、１５０ｒｐｍ以上４００ｒｐｍ以下がより好ましい。

粉砕メディアであるボールは、例えば、ジルコニア製ボールを使用した場合、その直径は０．２～２０ｍｍが好ましい。

また、薄膜旋回型高速ミキサーを用いる場合は、周速を１～２００ｍ／秒で１秒から１０分処理すればよい。周速の好ましい範囲は１０～１００ｍ／秒、さらに好ましくは２０～６０ｍ／秒であり、処理時間は１０秒～５分が

好ましい。

混合は複数の手段を組み合わせてもよい。

[0043] 一実施形態において、製造した正極合材を加熱してもよい。加熱により、混合工程で結晶性が低下した固体電解質を再度結晶化することで電池特性をより向上できる場合がある。

[0044] 一実施形態において、固体電解質は硫化物固体電解質である。

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。

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。

[0045] （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。

[0046] 非晶性硫化物固体電解質が、少なくともＬｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$を有するものである場合、Ｌｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$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$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－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。

[0047] 非晶性硫化物固体電解質において、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場合、これらの原子の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．６が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０５～０．５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０８～０．４が更に好ましい。

また、ハロゲン原子として、臭素及びヨウ素を併用する場合、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、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。リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）を上記範囲内とすることにより、後述するチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構

造を有する、より高いイオン伝導度の固体電解質が得られやすくなる。

[0048] また、非晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の非晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

本明細書において、平均粒径（D_{50}）は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の５０％に達するところの粒子径であり、体積分布は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる平均粒径のことである。

[0049]（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。

[0050] 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、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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 Ｓｏｃｉｅｔｙ，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。ここで、「チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造」は、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔ

ｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ　Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ）型結晶構造、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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いずれかであることを示す。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 結晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の結晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）は、既述の非晶性硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）と同様に、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

[0055] ２．正極合材

本実施形態の正極合材は、例えば、上述した製造方法で製造できる。なお、上記製造方法で得た正極合材は複雑な複合体であるため、その構造又は特性により直接特定することは不可能であるか、およそ実際的でないという事情がある。

一実施形態において、正極合材は、硫黄－炭素複合材料、リチウム金属、リチウム化合物及び固体電解質以外の成分を含んでもよく、また、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、分散剤が挙げられる。

[0056] ３．正極及びリチウムイオン電池

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、上述した製造方法により製造される正極合材を含む。例えば、液体の電解質に替えて固体電解質を使用することにより、全固体リチウムイオン電池を製造できる。本発明の正極合材を使用することにより、レート特性のよい全固体リチウムイオン電池が作製できる。また、電解液を用いたリチウムイオン電池にも公知の技術を用いて使用することができる。

[0057] 全固体リチウムイオン電池は、主に正極層、負極層及び電解質層からなるが、本発明の正極合材は正極層の構成材料として好適である。負極層及び電解質層は公知の方法により製造できる。また、正極層、負極層、電解質層の他に、集電体が用いられていることが好ましく、集電体も公知のものが用いられる。

固体電解質は特に限定されないが、例えば、上述した硫化物固体電解質が挙げられる。

実施例

[0058] 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。なお、炭素材料の比表面積及びＸ線回折測定は以下のように実施した。

[0059] （１）炭素材料の比表面積の測定

Ｑｕａｎｔａｃｒｏｍｅ社製の比表面積・細孔分布測定装置（Ａｕｔｏｓｏｒｂ－３）を用いて測定した。液体窒素温度下において、炭素材料に窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて、Ｂｒｅｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅ（ＢＥＴ）多点法により比表面積を算出した。

[0060] （２）ＸＲＤ測定条件

内径１．０ｍｍ、長さ８０ｍｍのキャピラリー（ｂｏｒｏｓｉｌｉｃａｔｅ）に、試料粉末を底から約１ｃｍまで充填した。キャピラリーの試料投入口を樹脂により密封した。なお、これらの作業は露点－８５℃以下のＡｒグローブボックス中で実施した。密封後、Ａｒグローブボックス中からキャピラリーを取り出し、非大気暴露状態の試料をＸＲＤ装置にセットし測定した。

ＸＲＤ装置：株式会社リガク　ＳｍａｒｔＬａｂ

管電圧：４５ｋＶ

管電流：２００ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：平行法

スリット構成：（入射側）ＰＳＡ　ｏｐｅｎ　、ソーラースリット４。

（受光側）長手制限スリット　１０ｍｍ、ＩＳ（発散スリットに相当）１ｍｍ、Ｋβフィルター、エアスキャッタースクリーンは未使用

検出器：ＨｙＰｉｘ－３０００　2次元検出器使用(測定は１次元モード)

測定範囲：２θ＝５－９０°

連続法、ステップ幅：０．０４°、スキャン速度：１０°/ｍｉｎ

[0061] 製造例１［硫化物固体電解質ＬＰＳＩの製造］

（１）Li_2Sの合成

非水溶性媒体として、カールフィッシャー水分計にて水分量を測定し、水分量が１００ｐｐｍ以下であることを確認した脱水処理済みトルエン（住友商事株式会社製）３０３．８ｋｇを、窒素気流下で５００Ｌステンレス製反応釜に加え、続いて無水水酸化リチウム（本荘ケミカル株式会社製）３３．８ｋｇを投入し、９５℃で２時間、ツインスター撹拌翼を用いて１３１ｒｐｍで撹拌し、スラリーとした。

スラリーの撹拌を継続しながら、硫化水素（住友精化株式会社製）を１００Ｌ／分の供給速度で導入し、１０４℃まで昇温した。このとき、反応釜からは水とトルエンの共沸ガスが連続的に排出され、この共沸ガスを系外のコンデンサで凝縮させることにより脱水した。この間、留出するトルエンと同量のトルエンを連続的に供給し、反応液レベルを一定に保持した。

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後２４時間で水の留出は認められなくなった。なお、Li_2Sの合成反応の間、トルエン中に固体が分散して撹拌された状態であり、トルエンから分層した水分は無かった。

この後、硫化水素を窒素に切り替え、１００Ｌ／分で１時間流通した。

得られた固形分をろ過及び乾燥して、白色粉末であるLi_2Sを得た。Li_2SのD_{50}は４１２μｍであった。

上記で得られたLi_2Sを、窒素雰囲気下にて、定量供給機を有するピンミル（ホソカワミクロン株式会社製　１００ＵＰＺ）で粉砕した。投入速度は８０ｇ／ｍｉｎ、円板の回転速度は１８０００ｒｐｍとした。粉砕処理後のLi_2SのＤ５０は７．７μｍであった。

[0062] （２）硫化物固体電解質ＬＰＳＩの製造

五硫化二リン（P_2S_5、サーモフォス製、Ｄ５０＝１２５μｍ）を、Li_2Sと同様にしてピンミルで粉砕した。粉砕処理後のP_2S_5のＤ５０は８．７μｍであった。

上記（１）で合成したLi_2Sを０．４３２９ｇ（０．００９４２ｍｏｌ）、粉砕処理後のP_2S_5を０．６９８０ｇ（０．００３１４ｍｏｌ）、ヨウ化リチウム（ＬｉＩ、富士フィルム和光純薬社製）を０．３６９１ｇ（０．００２７６ｍｏｌ）、及び直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個（約３２ｇ）を、ジルコニア製ポット（４５ｍＬ）に入れ、完全密閉し、ポット内をアルゴン雰囲気とした。加熱冷却することなく、遊星ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）で回転数を３７０ｒｐｍとし、４０時間処理（メカニカルミリング）し、粉末状の硫化物固体電解質ＬＰＳＩを得た。

Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により、硫化物固体電解質ＬＰＳＩは非晶質固体電解質であることが確認できた。

[0063] 実施例１

（１）硫黄－炭素複合材料の作製

ガラス瓶に、活性炭（関西熱化学製ＭＳＣ－３０：比表面積３２００m^2／ｇ）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、硫黄－炭素複合材料の粉末を得た。

[0064] （２）リチウム元素を含有させた硫黄－炭素複合材料（正極合材：以下、Ｌｉ含有複合材料ということがある。）の作製

上記（１）で得られた硫黄－炭素複合材料０．１０１ｇをメノウ乳鉢に投入した。厚み４７μｍのリチウム金属箔（本城金属社製）の破片とヘキサンを、メノウ乳鉢に少量ずつ添加し、リチウム金属の光沢が完全に消失するまで、乳棒で軽く力をかけながら手動で混合混練した。

ヘキサンは混練中に蒸発するため、完全に蒸発する前（少しヘキサンが残っている状態）にヘキサンを追加した。リチウム金属箔については、混合により金属光沢が消えてから新たにリチウム金属箔を追加した。リチウム金属箔の総量は０．０１５４ｇ、ヘキサンの総量は７．６７６ｇであった。リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）は１であった。

[0065] 上述の混合後に正極合材（Ｌｉ含有複合材料）とLi_2SのＸＲＤ測定を実

施した。図１は、正極合材（Ｌｉ含有複合材料）とＬｉ$_2$ＳのＸＲＤパターンを対照して示す図である。対比から正極合材にＬｉ$_2$Ｓに由来するピークがあることが確認できる。これにより、リチウム金属が硫黄－炭素複合材料中の硫黄と反応してＬｉ$_2$Ｓが生成したことわかる。

[0066] （３）硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒを含む正極合材（以下、固体電解質含有正極合材という。）の作製

上記（２）で得たＬｉ含有複合材料と、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ（MSE Supplies社製、Ampcera（登録商標）Argyrodite Li_6PS_5Br Sulfide Solid Electrolyte, Pass 325 mesh（D50～10 μｍ）Fine Powder）を５７：４３（質量比）で乳鉢に投入し混合し、固体電解質含有正極合材を得た。

[0067] （４）全固体リチウムイオン電池の作製

直径１０ｍｍのマコール製の円筒に、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ約１５０ｍｇを投入し、加圧成型した。加圧面に、上記（３）で作製した固体電解質含有正極合材を約２０ｍｇ投入し、再度加圧成型した。固体電解質含有正極合材と反対の加圧面にインジウム箔とリチウム箔を投入し加圧することで、電気化学セル（全固体リチウムイオン電池）を作製した。

なお、全固体リチウムイオン電池の負極にリチウム箔を使用したが、下記（５）の評価により正極から負極にリチウムイオンが動く（充電する）ことが確認できるため、リチウムを含まない負極を使用しても二次電池として作動する。

[0068] （５）電池特性の評価

全固体リチウムイオン電池の低電流充電試験を、電流レート０．０１Ｃ、カットオフ５Ｖで実施した。充電後、全固体リチウムイオン電池を同じ電流レートで０．８Ｖまで放電させた。充電容量及び放電容量を表１に示す。電気化学セルの充電容量は硫黄活物質質量換算で４０１ｍＡｈ／ｇであり、硫黄－炭素複合材料にリチウム元素がドープされていることが確認された。

[0069]

[表1]

	Li 金属と混合する複合材料	溶媒	Li 金属量 mol 比 Li/S	混合した固体電解質	ボールミル混合時間 (h)	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例 1	S-C※1	ヘキサン	1	LPSBr※2	＊5	401	-
実施例 2	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	＊5	1000	1106
実施例 3	S-C	ヘキサン	2.5	LPSBr	＊5	1307	578
実施例 4	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	20	590	577
実施例 5	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	3	1236	936
実施例 6	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	2	1399	1034
実施例 7	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	1	1668	1083
実施例 8	S-C	ヘキサン	2	LPSBr	0.5	1843	1026
実施例 9	S-C	ヘキサン	2	LPSI※4	＊5	730	-
実施例 10	S-C	ヘキサン	2	LPSI	20	297	1045
実施例 11	S-C	ヘキサン	2	LPSI	3	973	1126
実施例 12	S-C	ヘキサン	2	LPSI	2	1138	1012
実施例 13	S-C	ヘキサン	2	LPSI	1	1006	1012
実施例 14	S-C	ヘキサン	2	LPSI	0.5	938	959
実施例 15	S-C-LPSBr※3	ヘキサン	1	—	—	840	1082
実施例 16	S-C-LPSBr	ヘキサン	0.5	—	—	337	675
実施例 17	S-C-LPSBr	ヘキサン	1.5	—	—	424	681
実施例 18	S-C-LPSBr	ヘキサン	2	—	—	700	410
実施例 19	S-C-LPSBr	ヘキサン	2.5	—	—	569	327
実施例 20	S-C-LPSBr	ヘキサン	3	—	—	432	111
比較例 1	S-C	—	1	—	—	N/A	N/A

[0070] ※1：実施例１（１）で製造した硫黄－炭素複合材料

※2：MSE Supplies社製硫化物固体電解質、Ampcera™ Argyrodite Li_6PS_5Br Sulfide Solid Electrolyte, Pass 325 mesh (D50～10 μm) Fine Powder

※3：実施例１５（１）で製造した硫黄－炭素－硫化物固体電解質（ＬＰＳＢｒ）複合材料

※4：製造例１で製造した硫化物固体電解質ＬＰＳＩ

※5：Ｌｉ含有複合材料とリチウム金属を乳鉢で混合した。

[0071] 実施例２

リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）が２となるようにリチウム金属箔の使用量を調節し、ヘキサンの総量を１６．０３ｇとした他は、実施例1と同様にして正極合材、固体電解質含有正極合材、及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。結果を表１に示す。

[0072] 図２は、正極合材（Ｌｉ含有複合材料）とLi_2SのＸＲＤパターンである。正極合材（Ｌｉ含有複合材料）にLi_2Sに由来するピークがあることが示されており、リチウム金属が硫黄－炭素複合材料中の硫黄と反応してリチウム化合物（Li_2S）が生成したことが確認された。

[0073] 図３は、固体電解質含有正極合材、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ及びLi_2SのＸＲＤパターンである。固体電解質含有正極合材についても、生成したリチウム化合物（Li_2S）の存在を確認できた。

[0074] 電気化学セルの充電容量は１０００ｍＡｈ／ｇであり、実施例２の正極合材について、出発物質である硫黄－炭素複合材料にリチウム化合物が複合化されていることが定量的に確認された。また、放電容量は１１０６ｍＡｈ／ｇであった。このように、充放電可能な二次電池が得られることが確認できた。

[0075] 実施例３

リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）が２．５となるようにリチウム金属箔の使用量を調節し、ヘキサンの総量を２０．００ｇとした他は、実施例1と同様にしてＬｉ含有複合材料、固体電解質含有正極合材及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。結果を表１に示す。

ＸＲＤ測定により、Ｌｉ含有複合材料及び固体電解質含有正極合材の両者にLi_2Sが存在することを確認した。

電気化学セルの充電容量は１３０７ｍＡｈ／ｇであり、放電容量は５７８ｍＡｈ／ｇであった。

[0076] 実施例４

実施例２と同様にして作製したＬｉ含有複合材料０．４５ｇと、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ０．４５ｇ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。遊星ボールミル（フリッチュ社製、型番Ｐ－７、クラシックライン）を用いて、回転速度３７０ｒｐｍで２０時間、室温の条件で混合（メカニカルミリング）して、固体電解質含有正極合材を作製した。ＸＲＤにより固体電解質含有正極合材がLi_2Sを含有していることを確認した。

上記工程により得られた固体電解質含有正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

[0077] 実施例５－８

ボールミル混合時間を表１に示すように変更した他は、実施例４と同様にして、固体電解質含有正極合材を作製した。ＸＲＤにより、全ての固体電解質含有正極合材がLi_2Sを含有していることを確認した。

得られた固体電解質含有正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

[0078] 実施例９

硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒの代わりに、製造例１で作製した硫化物固体電解質ＬＰＳＩを用いた他は、実施例２と同様にして、固体電解質含有正極合材、及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

ＸＲＤ測定により、固体電解質含有正極合材にLi_2Sを含有していることを確認した。

[0079] 実施例１０

硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒの代わりに、製造例１で作製した硫化物固体電解質ＬＰＳＩを用いた他は、実施例４と同様にして、固体電解質含有正極合材、及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１

に示す。

ＸＲＤ測定により、固体電解質含有正極合材にLi_2Sを含有していることを確認した。

[0080] 実施例１１－１４

混合時間を表１に示すように変更した他は、実施例１０と同様にして、固体電解質含有正極合材及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。

ＸＲＤ測定により、全ての固体電解質含有正極合材がLi_2Sを含有していることを確認した。

[0081] 実施例１５

（１）硫黄－炭素（活性炭）－固体電解質複合材料の作製

実施例１（１）で得られた硫黄－炭素複合材料０．４５ｇと、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ　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で２０時間、室温で混合し、硫黄－炭素－固体電解質複合材料を得た。

[0082] （２）正極合材の作製

上記（１）で得られた硫黄－炭素－固体電解質複合材料０．２００ｇをメノウ乳鉢に投入した。厚み４７μｍのリチウム金属箔の破片とヘキサンを、メノウ乳鉢に少量ずつ添加し、乳棒で軽く混合混練した。ヘキサンは混練中に蒸発するため、完全に蒸発する前（少しヘキサンが残っている状態）にヘキサンを追加した。リチウム金属箔については、混合により金属光沢が消えてから新たにリチウム金属箔を追加した。リチウム金属箔の総量は０．０１５３ｇ、ヘキサンの総量は１１．３１５ｇであった。リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）は１であった。

ＸＲＤにより、混合後の硫黄－炭素－固体電解質複合材料（正極合材）に、Li_2Sに由来するピークがあることを確認した。

[0083] （３）全固体リチウムイオン電池の作製

直径１０ｍｍのマコール製の円筒に、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ約１５０ｍｇを投入し、加圧成型した。加圧面に、上記（２）で作製した正極合材を約２０ｍｇ投入し、再度加圧成型した。正極合材と反対の加圧面にインジウム箔とリチウム箔を投入し加圧することで、電気化学セル（全固体リチウムイオン電池）を作製した。電気化学セルについて、実施例１と同様に充放電容量を測定した。測定結果を表１に示す。

[0084] 実施例１６－２０

リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）を表１に示すように変更した他は、実施例１５と同様にして、正極合材、及び全固体リチウムイオン電池を作製し、評価した。評価結果を表１に示す。ＸＲＤにより、正極合材にLi_2Sに由来するピークがあることを確認した。

[0085] 比較例１

ヘキサンを使用しない他は実施例１と同様にして、硫黄－炭素複合材料とリチウム金属箔破片の混合混練を実施した。しかしながら、混練中に火花が発生したため、これ以上の作業は危険であると判断し中止した。

[0086] 本発明の正極合材の製造方法（実施例１～２０）は、溶媒の存在下で硫黄－炭素複合材料とリチウム金属とを混合するため、比較例１に係る乾式混合による製造方法と比較して安全に製造することができることがわかる。

また、工程Ｂの後工程でＬｉ含有複合材料と固体電解質とを混合する製造方法により得られる正極合材を用いた電気化学セル（実施例１～１４）の方が、工程Ｂの先工程で硫黄－炭素複合材料と固体電解質とを混合する製造方法により得られる正極合材を用いた電気化学セル（実施例１５～２０）と比較して電池特性が優れていることもわかる。

[0087] 実施例２１

製造時の負極に、リチウム金属を含有しない全固体リチウムイオン電池を作製した。

直径１０ｍｍのマコール製の円筒に、硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒ約１５０ｍｇを投入し、加圧成型した。加圧面に、実施例６で作製した固体電解質

含有正極合材を２０．１ｍｇ投入し、再度加圧成型した。正極合材と反対の加圧面に負極合材を７７．７ｍｇ投入し加圧することで、電気化学セル（全固体リチウムイオン電池）を作製した。

負極合材には、黒鉛（ＭＣＭＢ、大阪ガス社製）と硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒを質量比５０：５０で乳鉢混合したものを使用した。

下記の条件で測定した充電容量は１６５３ｍＡｈ／ｇであり、放電容量は９１８ｍＡｈ／ｇであった。

（充放電測定条件）

充電条件：電流レート０．０１Ｃで４Ｖまで充電し、その後、４Ｖで電圧が一定となるように電流調整した。その後、電流が０．００５Ｃとなった時点で充電試験を終了した（ＣＣ-ＣＶ条件）。

放電条件：電流レート０．０１Ｃで１．３Ｖとなるまで放電した（ＣＣ条件）。

[0088] 実施例２２－２６

（１）硫化物固体電解質ＬＰＳＢｒを含む正極合材（固体電解質含有正極合材）の作製

Ｌｉ含有複合材料の作製時の溶媒を、ヘキサンから表２に記載の溶媒に変更した以外は、実施例６と同様にして、固体電解質含有正極合材を作製した。ＸＲＤにより、全ての固体電解質含有正極合材がLi_2Sを含有していることを確認した。

[0089] （２）全固体リチウムイオン電池の作製

上記（１）で作製した固体電解質含有正極合材を約５ｍｇ投入した以外は、実施例１と同様にして電気化学セル（全固体リチウムイオン電池）を作製した。

[0090] （３）電池特性の評価

全固体リチウムイオン電池の低電流充電試験を、電流レート０．０１Ｃ、カットオフ３Ｖで実施した。充電後、全固体リチウムイオン電池を同じ電流レートで０．８Ｖまで放電させた。２サイクル目の充電容量及び放電容量を

表２に示す。

[0091] [表2]

	Li 金属と混合する複合材料	溶媒	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)
実施例 22	S-C	ﾍﾟﾝﾀﾝ	536	493
実施例 23	S-C	ﾍｷｻﾝ	2034	1935
実施例 24	S-C	ﾍﾌﾟﾀﾝ	1744	1723
実施例 25	S-C	ｵｸﾀﾝ	1682	1468
実施例 26	S-C	ｲｿｵｸﾀﾝ	1957	1801

[0092] 実施例２７

（１）硫黄－炭素複合材料の作製

硫黄粉末（関東化学社製）１８ｇとポリアクリロニトリル（シグマアルドリッチ社製）３ｇを、乳鉢に投入して２０分間混合した。その後、全量を高圧反応器に仕込み、３００℃で４時間反応させた。

未反応の硫黄を除去するために、生成物を乳鉢で粉砕した後、ガラスチューブオーブンに仕込み、２５０℃で３時間、真空乾燥した。この操作を硫黄の揮発がなくなるまで繰り返し、最後に乳鉢で解砕し、硫黄－炭素複合材料（以下、ＳＰＡＮという。）を作製した。

元素分析の結果、ＳＰＡＮの硫黄の含有量は３５．８％であった。

[0093] （２）リチウム元素を含有させた硫黄－炭素複合材料（Ｌｉ含有複合材料）の作製

上記（１）で得られたＳＰＡＮ０．３１ｇをメノウ乳鉢に投入した。厚み４７μｍのリチウム金属箔（本城金属社製）の破片とヘキサンを、メノウ乳鉢に少量ずつ添加し、リチウム金属の光沢が完全に消失するまで、乳棒で軽く力をかけながら手動で混合混練した。

ヘキサンは混練中に蒸発するため、完全に蒸発する前（少しヘキサンが残っている状態）にヘキサンを追加した。リチウム金属箔については、混合により金属光沢が消えてから新たにリチウム金属箔を追加した。リチウム金属

箔の総量は０．０４７ｇであった。リチウム元素と硫黄元素のモル比（Ｌｉ／Ｓ）は２であった。

[0094] 上述の混合後に正極合材（Ｌｉ含有複合材料）のＸＲＤ測定を実施したところ、Li_2Sに由来するピークが観測された。

図４は、実施例２７の正極合材（Ｌｉ含有複合材料）のＸＲＤパターンである。ＳＰＡＮにリチウムがドープされていることが確認された。

[0095] 実施例２８

ＳＰＡＮの量を０．３２ｇ、リチウム金属箔の総量を０．０６９ｇとした以外は実施例２７と同様にリチウムドープを行った（Ｌｉ／Ｓ＝３）。図５は、実施例２８の正極合材（Ｌｉ含有複合材料）のＸＲＤパターンである。Li_2Sに由来するピークが観測され、また、ＳＰＡＮにリチウムがドープされていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の製造方法により製造される正極合材は、リチウムイオン電池の構性材料として好適である。また、本発明の製造方法により製造される正極合材を含むリチウムイオン電池は、例えば、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、電気自動車等の車両に用いられる電池等に好適に用いられる。

[0097] 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－炭素複合材料と、リチウム金属と、溶媒とを混合し、リチウム化合物を生成する工程Ｂを含む、正極合材の製造方法。

[請求項2] さらに、硫黄と炭素材料とを混合し、前記硫黄－炭素複合材料を生成する工程Ａを含む、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記工程Ｂの後に、固体電解質を混合する工程を含む、請求項２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記工程Ａにて固体電解質を混合する、請求項２に記載の製造方法。

[請求項5] 前記正極合材が硫化リチウムを含む、請求項１～４のいずれかに記載の製造方法

[請求項6] 前記炭素材料の比表面積が５０ｍ^2／ｇ以上である、請求項２～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 前記炭素材料が、カーボンブラック、メソポーラス炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛及び活性炭から選択される１以上である、請求項２～６のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記硫黄に対する前記リチウム金属のモル比Ｌｉ／Ｓが０．１～５である、請求項２～７のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 前記固体電解質が硫化物固体電解質である、請求項３～８のいずれかに記載の製造方法。

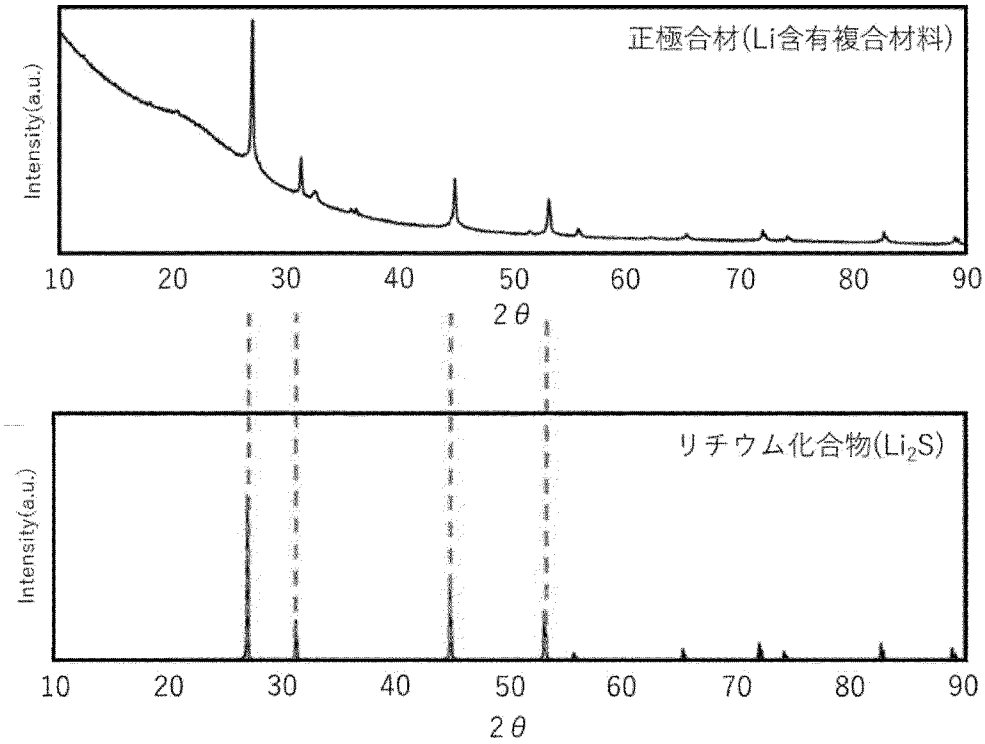
[請求項10] 前記硫化物固体電解質がリチウムと、リンと、硫黄と、ハロゲン元素とを含む、請求項９に記載の製造方法。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

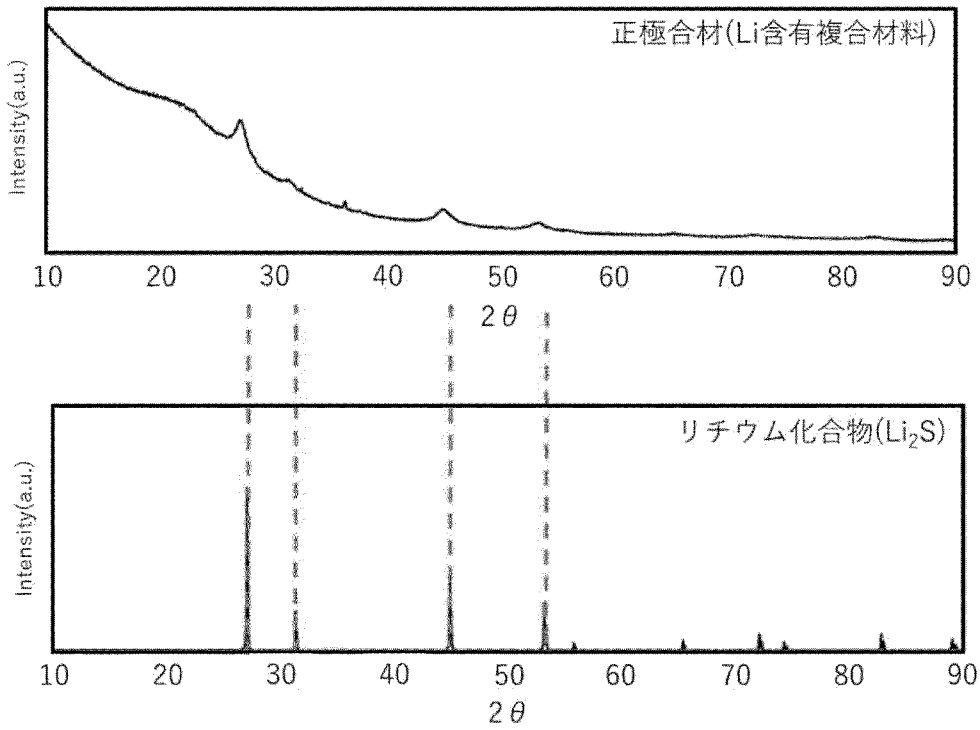
[請求項12] 請求項１１に記載の正極合材からなる正極。

[請求項13] 請求項１２に記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

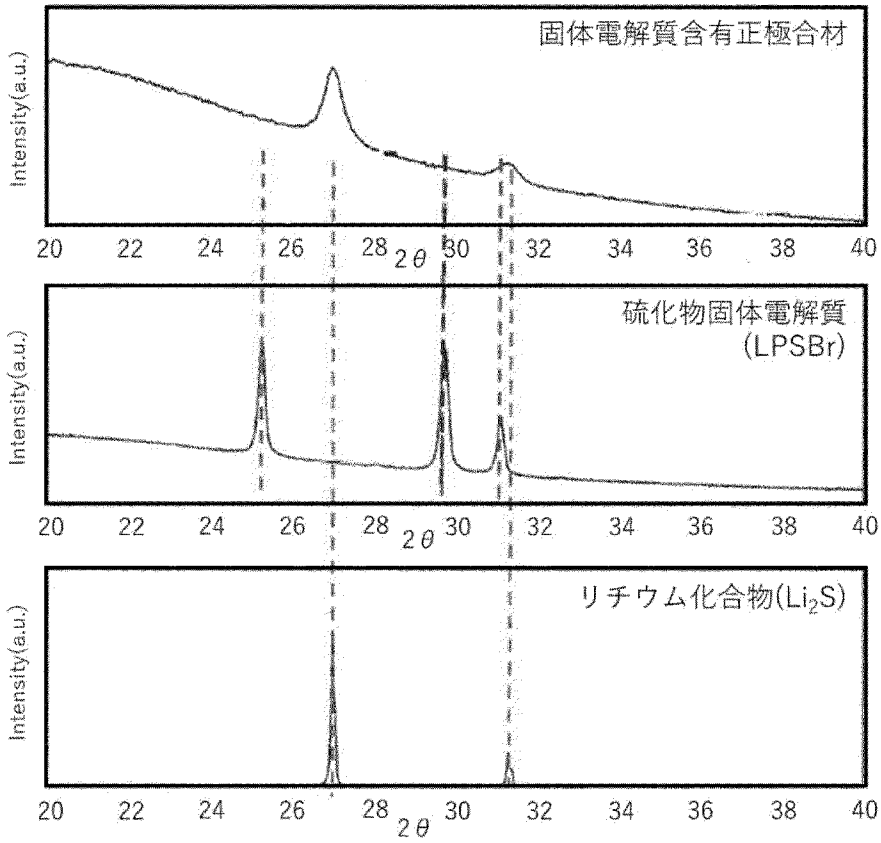
[図1]


正極合材(Li含有複合材料)
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ
リチウム化合物(Li2S)
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ

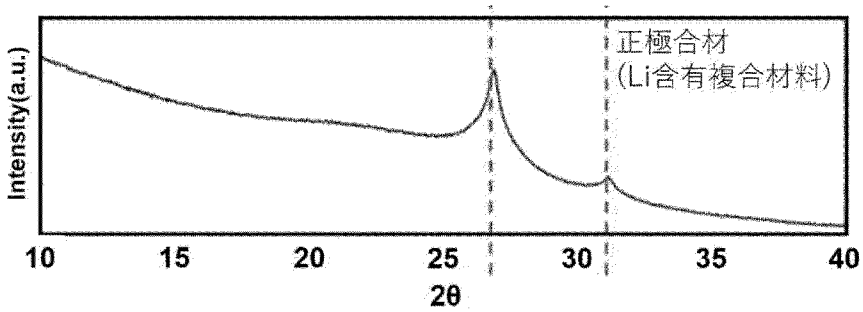
[図2]


正極合材(Li含有複合材料)
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ
リチウム化合物(Li2S)
Intensity(a.u.)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ

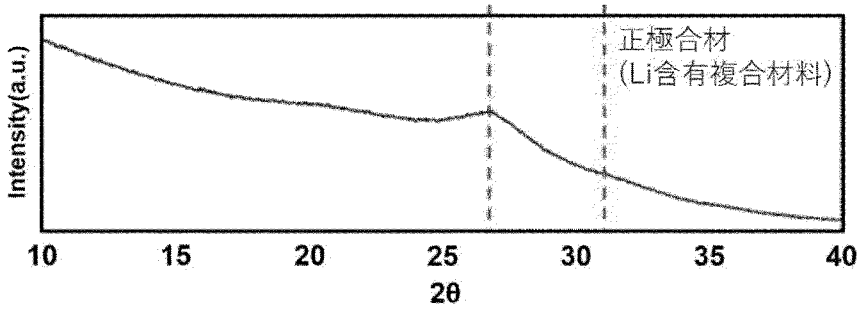
[図3]


固体電解質含有正極合材
硫化物固体電解質
(LPSBr)
リチウム化合物(Li2S)
Intensity(a.u.)
20 22 24 26 28 2θ 30 32 34 36 38 40

[図4]


正極合材
(Li含有複合材料)
Intensity(a.u.)
10 15 20 25 30 35 40
2θ

[図5]


正極合材
(Li含有複合材料)
Intensity(a.u.)
10 15 20 25 30 35 40
2θ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/007707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58(2010.01)i; ***H01M 4/136***(2010.01)i; ***H01M 4/1397***(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/58; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36 A; H01M4/62 Z

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)

H01M4/58; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36; 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.
X	CN 105609742 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25 May 2016 (2016-05-25) examples 1, 5	1-2, 5-8, 11-13
Y	examples 1, 5	3-4, 9-10
Y	WO 2012/102037 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 02 August 2012 (2012-08-02) example 1, paragraphs [0048]-[0051]	1-13
Y	WO 2020/170833 A1 (ADEKA CORPORATION) 27 August 2020 (2020-08-27) paragraphs [0098], [0116]	1-2, 5-8, 11-13
Y	JP 2012-204306 A (KRI, INC.) 22 October 2012 (2012-10-22) paragraphs [0009], [0013]	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
13 May 2024	**28 May 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/007707

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 105609742 A	25 May 2016	(Family: none)	
WO 2012/102037 A1	02 August 2012	EP 2669974 A1 example 1, paragraphs [0048]-[0051] US 2013/0295464 A1 CN 103329319 A KR 10-2014-0003514 A TW 201232904 A	
WO 2020/170833 A1	27 August 2020	CN 113228373 A KR 10-2021-0126569 A	
JP 2012-204306 A	22 October 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/007707

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/58; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36 A; H01M4/62 Z

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））

H01M4/58; H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/36; 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
X	CN 105609742 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 25.05.2016 (2016-05-25) 実施例１，５	1-2,5-8,11-13
Y	実施例１，５	3-4,9-10
Y	WO 2012/102037 A1 (出光興産株式会社) 02.08.2012 (2012-08-02) 実施例１，段落００４８－００５１	1-13
Y	WO 2020/170833 A1 (株式会社ＡＤＥＫＡ) 27.08.2020 (2020-08-27) 段落００９８，０１１６	1-2,5-8,11-13
Y	JP 2012-204306 A (株式会社ＫＲＩ) 22.10.2012 (2012-10-22) 段落０００９，００１３	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
13.05.2024	28.05.2024

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）

松嶋　秀忠 4M 9836

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/JP2024/007707

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 105609742 A	25.05.2016	（ファミリーなし）	
WO 2012/102037 A1	02.08.2012	EP 2669974 A1 実施例１，段落００４８－００５１ US 2013/0295464 A1 CN 103329319 A KR 10-2014-0003514 A TW 201232904 A	
WO 2020/170833 A1	27.08.2020	CN 113228373 A KR 10-2021-0126569 A	
JP 2012-204306 A	22.10.2012	（ファミリーなし）	