

(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
2021年12月16日(16.12.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/251031 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/017332
- (22) 国際出願日: 2021年5月6日(06.05.2021)
- (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 2020-100159 2020年6月9日(09.06.2020) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP). 長瀬産業株式会社(NAGASE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP). ナガセケムテックス株式会社(NAGASE CHEMTEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 永田 裕(NAGATA, Hiroshi); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 秋本 順二(AKIMOTO, Junji); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 星 丈彦(HOSHI, Takehiko); 〒1038355 東京都中央区
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MIXTURE FOR COMPOSITE ALL-SOLID-STATE LITHIUM SULFUR BATTERY

(54) 発明の名称: 複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材

(57) Abstract: The present invention provides: a positive electrode mixture that fully exploits the excellent physical properties of sulfur, has excellent charge-discharge capacity, and is suitable for use in a positive electrode mixture layer of an all-solid-state lithium sulfur battery; and a production method for the positive electrode mixture. The present invention pertains to a positive electrode mixture for a composite all-solid-state lithium sulfur battery, said positive electrode mixture including sulfur or a discharge product thereof (A), phosphorus pentasulfide (B), an electrically conductive carbon (C), and a lithium halide (D), at a weight ratio A : B : C : D of 40-60 : 15-35 : 5-20 : 16-30, wherein when subjected to 31P-MAS NMR, the 50 ppm peak relative intensity is 40% or less.

(57) 要約: 本発明は、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた充放電容量を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に好適に用いることができる正極合材、及びその製造方法を提供する。本発明は、硫黄またはその放電生成物(A)、五硫化二リン(B)、導電性カーボン(C)、及びハロゲン化リチウム(D)をA:B:C:D=40~60:15~35:5~20:16~30の重量比で含む複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材であって、31P-MAS NMRにおいて50ppmのピークの相対強度が40%以下である、複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材に関する。

WO 2021/251031 A1

MW, MZ, NA, RW, 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, 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：複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材

技術分野

[0001] 本発明は、複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材、および全固体型リチウム硫黄電池用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はエネルギー密度が高いことから、通信機器をはじめとする多くの携帯機器や電気自動車などに使用されている。近年、さらにエネルギー密度の向上が図れる、リチウム硫黄電池が注目されている。リチウム硫黄電池は電解質として有機電解液を用いる液系リチウム硫黄電池と、固体電解質を用いる全固体リチウム硫黄電池の2種類に大別される。

[0003] 液系リチウム硫黄電池では充放電反応過程で生じる多硫化リチウムが電解質溶液中に溶け出し、電池の充放電容量や寿命に悪影響を与えることが問題となっていた。一方、全固体リチウム硫黄電池では多硫化リチウムが電解質溶液に溶け出す問題が生じないため、電池の充放電容量の維持や長寿命化に適している。

[0004] しかしながら、全固体型リチウム硫黄電池では、負極、固体電解質層及び正極合材層が実質的に溶媒を含有しないため固体-固体接触となり、さらに正極活物質として正極合材層に含まれる硫黄が電気絶縁性であるため、正極合材層における電子伝導性及びリチウムイオン伝導性が非常に低い。特に、正極合材中に硫黄を高い比率で充填した場合は、充放電反応の反応性が乏しく、十分な充放電容量を確保することができないという課題が存在した。

[0005] 特許文献1では、全固体リチウム硫黄電池の正極として正極活物質である硫黄及びその放電生成物、導電性カーボン、並びに、リン含有量の高いリチウム原子、リン原子及び硫黄原子を含む固体電解質を用いた電極材料が提案されている。特許文献2ではリチウム原子、リン原子、ヨウ素原子及び硫黄原子を含む固体電解質を用いた電極材料が提案されている。これらの文献に開

示された電極材料によれば、全固体リチウム電池の電池性能を高めることができる」とされている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開第2015-072781号公報
特許文献2：特開第2015-146281号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1～2に開示されている正極合材の製造方法は、まず固体電解質を合成し、その後、正極合材を合成するという2工程からなる。特に、固体電解質の合成には長時間を要し、量産性に乏しいという課題が存在した。本発明は、硫黄の持つ優れた物性を最大限に活かし、優れた充放電容量を有する全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に好適に用いることができる正極合材、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、全固体型リチウム硫黄電池に用いる正極合材について種々検討したところ、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）を特定の配合比で含む正極合材が、高い充放電容量を有することを見出し、さらに当該正極合材を一工程で複合化して製造することにより量産性を向上できることを見出し、本発明を完成した。
- [0009] すなわち、本発明は、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～60：15～35：5～20：16～30の重量比で含む複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材であって、 ^{31}P -MAS NMRにおいて50 ppmのピークの相対強度が40%以下である、複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材に関する。

- [0010] また、本発明は、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～70：10～50：5～20：1～30の重量比で含む混合物を、メカニカルミリング処理する工程を含む、全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法に関する。
- [0011] また、本発明は、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～70：10～50：5～20：0～30の重量比で含む混合物を、重力加速度20G以下で10時間以下、メカニカルミリング処理する工程を含む、全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法に関する。
- [0012] 前記製造方法において、正極合材の ^{31}P -MAS NMRにおける50 ppmのピークの相対強度が40%以下であることが好ましい。
- [0013] 前記導電性カーボン（C）の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0014] 前記硫黄またはその放電生成物（A）が、硫黄および硫化リチウムを硫黄：硫化リチウム＝100～70：0～30の重量比で含む混合物であることが好ましい。
- [0015] 前記ハロゲン化リチウム（D）がヨウ化リチウムであることが好ましい。

発明の効果

- [0016] 本発明の複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材は、高い充放電容量を有する。本発明の製造方法によれば、正極合材を一工程で複合化でき生産性を向上できる。

発明を実施するための形態

- [0017] <<複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材>>

本発明の複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材は、複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材であり、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～60：15～35：5～20：16～30の重量比

で含み、 ^{31}P -MAS NMRにおいて50 ppmのピークの相対強度が40%以下であることを特徴とする。

[0018] 上記正極合材を製造するために用いられる上記(A)～(D)成分について説明する。

<硫黄またはその放電生成物(A)>

硫黄またはその放電生成物(A)は、正極合材において正極活物質として機能する。硫黄としては、単体の硫黄等を用いることができる。硫黄の放電生成物としては特に限定されないが、例えば、 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2 等の多硫化リチウムや、硫化リチウム(Li_2S)等を用いることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、更には単体の硫黄と併用してもよい。

[0019] 前記硫黄またはその放電生成物(A)は、硫黄および硫化リチウムを、硫黄：硫化リチウム=100～70：0～30の重量比で含む混合物であることが好ましく、前記重量比は100～80：0～20がより好ましい。硫黄の重量比が硫黄：硫化リチウム=70：30を下回ると、容量が低下する傾向がある。

[0020] <五硫化ニリン(B)>

五硫化ニリン(B)は、正極合材において固体電解質として機能する。硫黄、電子及びリチウムイオンが反応界面で反応する際の抵抗(反応抵抗)を小さくすることができ、全固体型リチウム硫黄電池の充放電容量を向上させることができる。

[0021] <導電性カーボン(C)>

導電性カーボン(C)は、正極合材において電子のネットワークを構築し、硫黄またはその放電生成物(A)の電気伝導性の低さを補う。導電性カーボン(C)の具体例としては、カーボンナノチューブ、活性炭、グラフェン等が挙げられる。これらの中では、充放電容量の向上効果を顕著に享受できることから、活性炭が好ましい。

[0022] 導電性カーボン(C)は、電子のネットワークを構築して充放電容量を向上

させるために、大きい表面積を有することが好ましい。導電性カーボン（C）の比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、硫黄及び／又はその放電生成物（A）と導電性カーボン（C）との反応点を十分に増加させることができないため、充放電容量を向上させる効果を十分に享受することができない傾向がある。比表面積の上限は特に限定されないが、通常 $6000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0023] 本発明において、比表面積とは、Brenauer-Emmet-Telee（BET）法により求めたBET比表面積をいい、具体的には、（C1）導電材や後述する（C2）導電材のサンプルを液体窒素温度下において、サンプル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た比表面積をいう。

上記BET比表面積を求めるための測定装置としては、例えば、自動比表面積／細孔分布測定装置（日本ベル株式会社製、BELSORP-mini II）を用いることができる。

[0024] <ハロゲン化リチウム（D）>

ハロゲン化リチウム（D）は、正極合材において硫黄またはその放電生成物（A）の電気伝導性の低さを補う。固体のハロゲン化リチウム（D）は、固体の硫黄またはその放電生成物（A）と均一に混合して固溶体を形成し、ハロゲン化物イオンが硫黄またはその放電生成物（A）中の硫化物イオンと一部置換して、硫黄またはその放電生成物（A）のイオン電導率を向上する。ハロゲン化リチウム（D）としては、ヨウ化リチウム、塩化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、フッ化リチウムが挙げられる。これらの中でも、導電率の観点で、ヨウ化リチウムが好ましい。

[0025] 硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）の組み合わせとしては、（A）硫黄、または多硫化リチウムもしくは硫化リチウム、（B）五硫化ニリン、（C）カーボンナノチューブ、活性炭、またはグラフェン、および（D）ヨウ化リ

チウム、塩化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、またはフッ化リチウムの組み合わせが好ましく、(A) 硫黄、または硫化リチウム、(B) 五硫化ニリン、(C) 活性炭、および(D) ヨウ化リチウムの組み合わせがより好ましい。

[0026] <配合比>

本発明の正極合材は、硫黄またはその放電生成物(A)、五硫化ニリン(B)、導電性カーボン(C)、及びハロゲン化リチウム(D)をA : B : C : D = 40 ~ 60 : 15 ~ 35 : 5 ~ 20 : 16 ~ 30の重量比で含む。

[0027] 硫黄またはその放電生成物(A)の配合比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能なリチウムイオンの量が減少し十分な充放電容量が得られないことがあり、一方、上記範囲より大きいと、導電性カーボン(C)の配合量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることがある。硫黄またはその放電生成物(A)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち45 ~ 60重量%が好ましく、50 ~ 55重量%がより好ましい。

[0028] 五硫化ニリン(B)の配合比が上記範囲より小さいと、充放電反応が十分に進行せず、充放電容量が低下する傾向があり、上記範囲より多いと、硫黄またはその放電生成物の量が低下するため、正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。五硫化ニリン(B)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち15 ~ 30重量%が好ましい。

[0029] 導電性カーボン(C)の配合比が上記範囲より小さいと、電子伝導不足となり充放電反応が進行しなくなる傾向があり、上記範囲より多いと、リチウムイオンの伝導を阻害し、充放電反応が進行しなくなる傾向がある。導電性カーボン(C)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち5 ~ 20重量%が好ましく、8 ~ 15重量%がより好ましい。

[0030] ハロゲン化リチウム(D)の配合比が上記範囲より小さいと、リチウムイオン伝導性が低下する傾向があり、一方、上記範囲より大きいと、(A)成分

の量が減少するため正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。ハロゲン化リチウム（D）の配合量は、（A）、（B）、（C）、および（D）成分の合計量のうち17～28重量%が好ましく、20～25重量%がより好ましい。

[0031] 硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）の配合量は、 $A : B : C : D = 40 \sim 60 : 15 \sim 35 : 5 \sim 20 : 20 \sim 25$ の重量比が好ましい。

[0032] 本発明において、「複合化」は、単に所定の成分の混合はなく、所定の成分が混合されたものに機械的、熱的又は化学的なエネルギーが加えられ、所定の成分の全部又は一部に化学反応が生じたものをいう。

[0033] 本発明の正極合材は、（A）～（D）成分が十分に複合化され、五硫化ニリン（B）がリチウムイオン伝導性を有する物質となるため、五硫化ニリン（B）の残存量が低減されている。そのため、 ^{31}P -MAS NMRにおいて五硫化ニリン由来の50 ppmのピークの相対強度が40%以下である。前記相対強度は35%以下が好ましく、30%以下がより好ましい。前記相対強度が40%を超える場合には、複合化が充分に行われていないことを示す。

[0034] 相対強度は次の条件により算出する。Bruker社製Avance III HD 600WBにてリン酸アンモニウム（1.0 ppm）を外部標準とし、作製した正極合材の ^{31}P MAS NMRを測定し、それぞれの最高強度を100、最低強度を0として、五硫化ニリンのピークが現れる50 ppmにおける相対強度を算出する。

[0035] <任意成分>

本発明の正極合材は、上記（A）～（D）成分に加えて、バインダー、溶媒、イオン伝導性物質、導電材等の任意成分が複合化されたものであってもよい。

[0036] <バインダー>

バインダーとしては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等

を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸リチウム等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で使用しても良いし、2種以上を併用してもよい。

[0037] 本発明の正極合材がバインダーを含む場合、その含有量は、特に限定されないが、上記正極合材中0.01~10重量%であることが好ましい。

[0038] <溶媒>

溶媒を混合して得られた正極合材では、正極合材層を作製しやすくなる。溶媒は、正極合材層を作製する際、乾燥により除去される。溶媒としては、特に限定されないが、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸メチル等のエステル系溶媒、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用しても良いし、2種以上を併用

しても良い。

[0039] 本発明の正極合材が上記溶媒を混合して得られたものである場合、その含有量は、特に限定されないが、正極合材の固形分100重量部に対し10～10000重量部が好ましい。

[0040] <イオン伝導性物質>

本発明の正極合材は、五硫化ニリン（B）とは別に、イオン伝導性物質を含んでもよい。イオン伝導性物質としては、LiとSとPとの複合化物が挙げられる。具体的には、 Li_2S とSとPとをメカニカルミリング処理することにより得た複合化物や、 Li_2S と P_xS_y （ここで、 x 及び y は、独立して、化学量論比を与える整数を表わす）とをメカニカルミリング処理することにより得た複合化物が挙げられる。メカニカルミリング処理することで簡易に結合を再配列することができ、かつ、アモルファス状のイオン伝導性物質が得られる。

[0041] イオン伝導性物質は、重量比で0.2～0.55のリンを含有することが好ましく、0.2～0.45のリンを含有することがより好ましい。リンの重量比が0.2未満の場合や、0.55を超える場合には、全固体型ナトリウム硫黄電池に用いた場合に十分な充放電容量を確保することができない傾向がある。

[0042] 上記 Li_2S と P_xS_y との複合化物は、リチウム塩やリチウム窒化物を更に含んでもよい。上記リチウム塩としては特に限定されないが、例えば、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_2O 、 $LiBH_4$ 等が挙げられる。また、上記リチウム窒化物としては特に限定されないが、例えば、 Li_3N 等が挙げられる。

[0043] <導電材>

導電性カーボン（C）に加えて、導電材として、グラファイト、アセチレンブラック、ファーネスブラック（例えば、中空シェル構造を有するファーネスブラック）、カーボンナノチューブ及び炭素繊維からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。その理由は、導電性カーボン（C）

の導電率が低い場合に、導電材をさらに含むことで、正極合材内の電子伝導性が改善される結果、充放電容量をさらに向上させることができる場合があるからである。

[0044] 上記中空シェル構造を有するファーネスブラックとは、導電性ファーネスブラックの一種であり、空隙率は60～80%程度の中空シェル状の構造を持つものをいう。ここで「中空シェル構造」とは、黒鉛結晶が薄く寄り集まって粒子形態の外殻を形成し、外殻の内側に空隙を有する構造をいう。上記中空シェル構造を有するファーネスブラックとしては、例えば、ケッチェンブラック（ライオン社製）等が挙げられる。

[0045] 上記導電材を含む場合、導電性カーボン（C）との重量比は、導電性カーボン（C）：導電材＝9.5：0.5～5：5であることが好ましい。その理由は、比表面積が大きく、硫黄またはその放電生成物（A）との反応点が多く取れるように、導電性カーボン（C）の配合量を大きくすることで、充放電反応を促進できるからである。

[0046] <正極合材の作製方法>

本発明の正極合材は、前述した（A）～（D）成分に、必要に応じて任意成分を混合することにより得ることができる。これらを混合する方法としては、特に限定されず従来公知の方法を用いることができるが、例えば、遊星ボールミル（フリッチュ社製）、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、コスモス（川崎重工業社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、ノビルタNOB（ホソカワミクロン社製）、メカノミル（岡田精工社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）、ナノソニックミル（井上製作所社製）、ニーダー（井上製作所社製）、スーパーマスコロイダー（増幸産業社製）、ナノメック・リアクター（テクノアイ社製）、コーネルデスパ（浅田鉄工所社製）、プラネタリミキサ（浅田鉄工所社製）、ミラクルKCK（浅田鉄工所社製）、振動ミル（マツボー社製）等を用いて混合する方法等が挙げられる。

[0047] 上記正極合材の作製においては、各成分を混合した後、加熱処理を行っても

よい。この理由は、正極合材が含有する硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）及びハロゲン化リチウム（D）の接触界面を強固にすることができ、界面抵抗を低減することができるからである。上記加熱処理は、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、空気等の雰囲気下、80～250℃、好ましくは100～200℃の条件で、1秒間～10時間行うことができる。上記加熱処理は、従来公知の加熱装置を用いて行えばよく、具体的には、例えば、定温乾燥機、送風乾燥機、減圧乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて行えばよい。

[0048] <<全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法1>>

本発明の、全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法1は、硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～70：10～50：5～20：1～30の重量比で含む混合物を、メカニカルミリング処理する工程を含む。

[0049] （A）～（D）成分の内容と、（C）成分の好ましい重量比は正極合材に関して上述した通りである。

[0050] 製造方法1において、硫黄またはその放電生成物（A）の配合比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能なリチウムイオンの量が減少し十分な充放電容量が得られないことがあり、一方、上記範囲より大きいと、導電性カーボン（C）の配合量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることがある。硫黄またはその放電生成物（A）の配合量は、（A）、（B）、（C）、および（D）成分の合計量のうち45～60重量%が好ましく、50～55重量%がより好ましい。

[0051] 製造方法1において、五硫化ニリン（B）の配合比が上記範囲より小さいと、充放電反応が十分に進行せず、充放電容量が低下する傾向があり、上記範囲より多いと、硫黄またはその放電生成物の量が低下するため、正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。五硫化ニリン（B）の配合量は、（A）、（B）、（C）、および（D）成分の合計量のうち15～

30重量%が好ましい。

[0052] 製造方法1において、ハロゲン化リチウム(D)の配合比が上記範囲より大きいと、(A)成分の量が減少するため正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。ハロゲン化リチウム(D)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち17~28重量%が好ましく、20~25重量%がより好ましい。

[0053] 製造方法1では、ハロゲン化リチウム(D)を必須要素として含む条件でメカニカルミリング処理を行うことにより、配合成分の結合を簡易に再配列することができ、かつ、アモルファス状の正極合材を得ることができる。メカニカルミリング処理としては、従来公知の方法を用いることができ、例えば、遊星ボールミル、振動ミル、高せん断・高圧縮回転装置等の装置を用いた方法が挙げられる。遊星ボールミルを用いる場合、処理条件は自転速度225~500rpm、公転速度450~1000rpm(自転と逆回転)で0.5~10時間処理する方法が挙げられる。高せん断・高圧縮回転装置の具体例としては、奈良機械のミローラ、ホソカワミクロンのノビルタ等が挙げられる。

[0054] 製造方法1において、各成分を混合した後、加熱処理を行ってもよい。加熱処理は、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、空気等の雰囲気下、80~250℃、好ましくは100~200℃の条件で、1秒間~10時間行うことができる。上記加熱処理は、従来公知の加熱装置を用いて行えばよく、具体的には、例えば、定温乾燥機、送風乾燥機、減圧乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて行えばよい。

[0055] <<全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法2>>

本発明の、全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法2は、硫黄またはその放電生成物(A)、五硫化二リン(B)、導電性カーボン(C)、及びハロゲン化リチウム(D)をA:B:C:D=40~70:10~50:5~20:0~30の重量比で含む混合物を、重力加速度20G以下で10時間以下、メカニカルミリング処理する工程を含む。

- [0056] (A) ~ (D) 成分の内容と、(C) 成分の好ましい重量比は正極合材に関して上述した通りである。
- [0057] 製造方法2において、硫黄またはその放電生成物(A)の配合比が上記範囲より小さいと、正極へ移動可能なリチウムイオンの量が減少し十分な充放電容量が得られないことがあり、一方、上記範囲より大きいと、導電性カーボン(C)の配合量が少なくなり、正極合材当たりの充放電容量が小さくなることがある。硫黄またはその放電生成物(A)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち45~60重量%が好ましく、50~55重量%がより好ましい。
- [0058] 製造方法2において、五硫化ニリン(B)の配合比が上記範囲より小さいと、充放電反応が十分に進行せず、充放電容量が低下する傾向があり、一方、上記範囲より大きいと、硫黄またはその放電生成物の量が低下するため、正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。五硫化ニリン(B)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち10~40重量%が好ましく、15~30重量%がより好ましい。
- [0059] 製造方法2において、ハロゲン化リチウム(D)の配合比が上記範囲より大きいと、(A)成分の量が減少するため正極に移動可能なリチウムイオンの量が減少する傾向がある。ハロゲン化リチウム(D)の配合量は、(A)、(B)、(C)、および(D)成分の合計量のうち0~25重量%が好ましく、10~25重量%がより好ましい。
- [0060] 製造方法2では、メカニカルミリング処理として、ビーズミルによる処理、ボールミルによる処理が挙げられる。ボールミルには遊星ボールミル等の装置を用いることができる。ビーズミルには、アイメックス製バッチ式サンドブラインダー等の装置を用いることができる。メカニカルミリング処理は、重力加速度20G以下で10時間以下の条件で行う。重力加速度と処理時間は、16G以下で10時間以下が好ましく、15G以下で8時間以下がより好ましく、12G以下で4時間以下がさらに好ましい。重力加速度が20Gを超える場合、または処理時間が10時間を超える場合には、導電材が過分

散となり電子伝導性が低下する傾向がある。

[0061] 製造方法2においては、各成分を混合した後、加熱処理を行ってもよい。加熱処理は、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、空気等の雰囲気下、80～250℃、好ましくは100～200℃の条件で、1秒間～10時間行うことができる。上記加熱処理は、従来公知の加熱装置を用いて行えばよく、具体的には、例えば、定温乾燥機、送風乾燥機、減圧乾燥機、赤外線乾燥機等を用いて行えばよい。

[0062] <<全固体型リチウム硫黄電池>>

全固体型リチウム硫黄電池は、本発明の正極合材を含む正極合材層、固体電解質層、負極及び集電体を備える。

[0063] 本明細書において、「全固体型」とは、電解質として高分子固体電解質及び／又は無機固体電解質を用いたものであり、負極、固体電解質層及び正極合材層に実質的に溶媒を含有しないものをいう。なお、本明細書において、「実質的に溶媒を含有しない」とは、溶媒が微量に残存しても良いことを意味する。

[0064] 全固体型リチウム硫黄電池は、負極、固体電解質層、正極合材層が順に積層され、その両側に集電体（負極集電体、正極集電体）が配置された構造を備える。以下、集電体（負極集電体、正極集電体）、負極、固体電解質層、正極合材層のそれぞれについて順に説明する。

[0065] <集電体>

集電体としては、特に限定されないが、例えば、Al、Cu、Ni、ステンレス等を用いることができる。負極集電体としては、リチウムと合金を作り難い点、及び、薄膜に加工しやすい点から、Cuを用いることが好ましい。正極集電体としては、薄膜に加工しやすく、安価であるという点でAlを用いることが好ましい。

[0066] <負極>

負極としては、リチウムイオンを吸蔵放出する材料を負極活物質として含んでいるものであれば、特に限定されるものではない。ここで、リチウムイオ

ンを吸蔵放出する材料としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質等が挙げられる。上記リチウム合金としては、例えば、アルミニウム、シリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム等とリチウムとの合金等が挙げられる。上記金属酸化物としては、例えば、スズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物等が挙げられる。上記金属硫化物としては、例えば、スズ硫化物やチタン硫化物等が挙げられる。上記リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質物質としては、例えば、黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素等が挙げられる。

[0067] 負極を得る方法としては、特に限定されないが、上記リチウムイオンを吸蔵放出する材料をプレスする方法、上記リチウムイオンを吸蔵放出する材料と溶媒とを含む負極前駆体分散液を負極集電体に塗布、乾燥後プレスする方法等が挙げられる。上記負極前駆体分散液に含まれる溶媒としては、上述の正極合材に用いられるものと同様のものを用いることができる。なお、溶媒は負極前駆体分散液の塗布を助けるために使用され、塗布後は乾燥により除去される。

[0068] <固体電解質層>

固体電解質層としては、高分子固体電解質及び／又は無機固体電解質からなるものが挙げられる。上記無機固体電解質としては、例えば、導電率が 0.1 mS/cm 以上である固体電解質を用いてもよい。上記固体電解質の具体例としては、導電率が 0.1 mS/cm 以上であるものであれば特に限定されないが、リチウム塩、リチウム硫化物、リチウム酸化物、リチウム窒化物等が挙げられる。

[0069] 上記固体電解質は、リチウム塩、リチウム硫化物又はこれらの組合せであることが好ましい。その理由は、導電率が高く、粒界抵抗が小さいためである。

[0070] 上記リチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、 LiBH_4 、 LiI

等が挙げられる。上記リチウム硫化物としては、特に限定されないが、例えば、上記 P_xS_y と複合化されたもの、具体的には、上記 Li_2S と P_xS_y との複合化物等が挙げられ、また、 Li_2S 及び P_xS_y とともに、さらに GeS_2 、 SiS_2 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 等を複合化したものであっても良い。上記リチウム酸化物としては、特に限定されないが、例えば、 Li_2O 、 Li_2O_2 等が挙げられる。上記リチウム窒化物としては、特に限定されないが、例えば、 Li_3N 等が挙げられる。これらの固体電解質は、単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0071] 上記無機固体電解質からなる固体電解質層は、例えば、上記固体電解質を加圧成形する方法、上記固体電解質を溶媒に分散させた後塗布・乾燥させる方法等により得ることができる。上記固体電解質を加圧成形する方法としては、特に限定されないが、例えば、負極集電体と正極集電体とで固体電解質を挟み込んでプレスする方法、加圧成形機の治具でプレスする方法等が挙げられる。上記固体電解質を溶媒に分散させた後塗布・乾燥させる方法により固体電解質層を得る場合には、乾燥後の固体電解質層を上記と同様の方法でプレスしてもよい。上記固体電解質を分散させる溶媒としては、上述の正極合材に用いられるものと同様のものを用いることができる。これらの方法により固体電解質層を得る際、固体電解質層の界面抵抗の低減、及び、緻密性の向上を目的に、任意のタイミングで加熱処理を行っても良い。また、上記高分子固体電解質からなる固体電解質層としては、例えば、過塩素酸リチウムやリチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド等のリチウム塩を含むポリエチレンオキシド系ポリマー等が挙げられる。

[0072] <正極合材層>

上記正極合材層は、例えば、正極集電体に上記正極合材を担持させる方法、上記正極合材を加圧成形する方法等により得ることができる。正極集電体に上記正極合材を担持させる方法としては、特に限定されないが、例えば、正極合材を加圧成形する方法、有機溶媒等を用いてペースト化した正極合材を正極集電体に塗布、乾燥後プレスするなどして固着する方法等が挙げられる

。正極合材を加圧成形する方法としては、特に限定されないが、例えば、固体電解質層と正極集電体との間に正極合材を挟み込んでプレスする方法、加圧成形機の治具でプレスする方法等が挙げられる。正極合材を正極集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等が挙げられる。これらの方法により正極合材層を得る際、正極合材層の界面抵抗の低減、及び、緻密性の向上を目的に、任意のタイミングで加熱処理を行っても良い。

[0073] 上記全固体型リチウム硫黄電池は、上述の負極集電体、負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体のほか、セパレータ等を有していても良い。上記全固体型リチウム硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等が挙げられる。

[0074] <全固体型リチウム硫黄電池の作製方法>

上記全固体型リチウム硫黄電池の作製方法は、特に限定されないが、例えば、以下の方法等が挙げられる。

まず、負極集電体と正極集電体とで固体電解質を挟み込んでプレスし、固体電解質層を作製する。次に、固体電解質層の片側に正極合材を堆積し、その両端を集電体（固体電解質層側に負極集電体、正極合材側に正極集電体）で挟み込んでプレスし、固体電解質層の一方の面に正極合材層と正極集電体とを積層し、固体電解質層のもう一方の面に負極集電体を積層する。最後に、一旦、負極集電体を取り除き、固体電解質層の正極合材層側と反対側に負極を入れ、さらに、負極側に負極集電体を入れてプレスし、固体電解質層の他方の面に負極と負極集電体とを積層する。また、上記のように一層ずつプレスしても良いし、二層以上を堆積させて、複数層をまとめてプレスして積層させても良い。このような方法により、全固体型リチウム硫黄電池を作製することができる。

[0075] <全固体型リチウム硫黄電池の用途>

上記全固体型リチウム硫黄電池の用途としては、特に限定されないが、例え

ば、ハイブリッド自動車や電気自動車等、高いエネルギー密度が要求される電気製品に好適に用いることができる。

実施例

[0076] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0077] 1. 使用原料

実施例及び比較例においては、以下の材料を使用した。

1-1. 硫黄またはその放電生成物 (A)

硫黄 (富士フィルム和光純薬社製)

硫化リチウム (三津和化学社製)

1-2. 五硫化ニリン (B)

五硫化ニリン (シグマアルドリッチ社製)

1-3. 導電性カーボン (C)

活性炭 (関西熱化学社製、比表面積 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$)

アセチレンブラック (デンカ株式会社、比表面積 $68 \text{ m}^2/\text{g}$)

1-4. ハロゲン化リチウム (D)

ヨウ化リチウム (シグマアルドリッチ社製)

1-5. 赤リン

赤リン (シグマアルドリッチ社製)

[0078] 2. 正極合材の製造

(実施例 1)

硫黄及び/またはその放電生成物 (A) として硫黄と硫化リチウムの重量比が $83 : 17$ となるように硫黄 81 mg および硫化リチウム 17 mg 、五硫化ニリン (B) 50 mg 、導電性カーボン (C) として活性炭 20 mg 、及びハロゲン化リチウム (D) としてヨウ化リチウム 32 mg を秤量した。(A) ~ (D) 成分の重量比を表 1 に示す。

[0079] 遊星ボールミル (Frilisch社製 Premium Line P-7、公転半径 0.07 m 、自転半径 0.0235 m 、自転と公転の比 = -2) に

5 mmのジルコニアボール約40 gとともに45 mlのポットにて公転速度370 rpmで2時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0080] (比較例1)

実施例1と同じ原料、仕込み量で(A)～(D)成分を秤量した。ボールミル処理に代えて乳鉢にて30分混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0081] (比較例2)

実施例1と同じ元素比となるように、五硫化ニリン(B)の代わりに赤リンを用い、硫黄及び/またはその放電生成物(A)として硫黄と硫化リチウムの重量比が87:13となるように硫黄117 mgおよび硫化リチウム17 mg、赤リン14 mg、導電性カーボン(C)として活性炭20 mg、及びハロゲン化リチウム(D)としてヨウ化リチウム32 mgを秤量した。

[0082] 遊星ボールミル(Frillsch社製Premium Line P-7、公転半径0.07 m、自転半径0.0235 m、自転と公転の比=-2)に5 mmのジルコニアボール約40 gとともに45 mlのポットにて公転速度370 rpmで2時間混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0083] (実施例2)

硫黄及び/またはその放電生成物(A)として硫黄100 mgおよび硫化リチウム0 mg、五硫化ニリン(B)40 mg、導電性カーボン(C)として活性炭20 mg、及びハロゲン化リチウム(D)としてヨウ化リチウム40 mgを秤量したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0084] (実施例3)

硫黄及び/またはその放電生成物(A)として硫黄90 mgおよび硫化リチウム0 mg、五硫化ニリン(B)50 mg、導電性カーボン(C)として活性炭20 mg、及びハロゲン化リチウム(D)としてヨウ化リチウム40 m

gを秤量したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0085] (実施例4)

硫黄及び／またはその放電生成物(A)として硫黄と硫化リチウムの重量比が83:17となるように硫黄85mgおよび硫化リチウム15mg、五硫化ニリン(B)50mg、導電性カーボン(C)として活性炭20mg、及びハロゲン化リチウム(D)としてヨウ化リチウム30mgを秤量したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0086] (実施例5)

硫黄及び／またはその放電生成物(A)として硫黄と硫化リチウムの重量比が82:18となるように硫黄90mgおよび硫化リチウム20mg、五硫化ニリン(B)50mg、導電性カーボン(C)として活性炭20mg、及びハロゲン化リチウム(D)としてヨウ化リチウム20mgを秤量したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0087] (実施例6)

硫黄及び／またはその放電生成物(A)として硫黄と硫化リチウムの重量比が84:16となるように硫黄100mgおよび硫化リチウム19mg、及び五硫化ニリン(B)61mg、導電性カーボン(C)として活性炭20mgを秤量したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0088] (比較例3)

実施例6と同じ原料、仕込み量にて、ボールミル処理ではなく乳鉢にて30分混合することにより、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0089] (比較例4)

導電材として活性炭に代えてアセチレンブラックを20mgを使用したこと以外、実施例1と同様に、全固体型リチウム硫黄電池用の正極合材を得た。

[0090] 3. 電池の作製

ポリカーボネート製の円筒管治具(内径10mmφ、外径23mmφ、高さ

20 mm) の下側から負極集電体として SUS 304 製の円筒治具 (10 mm φ、高さ 10 mm) を差し込み、ポリカーボネート製の円筒管治具の上側から固体電解質 (5 Li₂S - GeS₂ - P₂S₅ を 510°C で 8 時間焼成した複合化物 1 と 80 Li₂S - 20 P₂S₅ をボールミルにて 500 rpm、10 時間処理した複合化物 2 を重量比 90 : 10 で混合した複合化物) 70 mg を入れて、さらに正極集電体として SUS 304 製の円筒治具 (10 mm φ、高さ 15 mm) をポリカーボネート製の円筒管治具の上側から差し込んで固体電解質を挟み込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることにより直径 10 mm φ、厚さ約 0.6 mm の固体電解質層を形成した。

[0091] 次に、上側から差し込んだ SUS 304 製の円筒治具 (正極集電体) を一旦抜き取り、ポリカーボネート製の円筒管内の固体電解質層の上に実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 で作製した正極合材を 7.5 mg となるようにそれぞれ入れ、再び上側から SUS 304 製の円筒治具 (正極集電体) を差し込み、200 MPa の圧力で 3 分間プレスすることで、直径 10 mm φ、厚さ約 0.1 mm の正極合材層を形成した。

[0092] 次に、下側から差し込んだ SUS 304 製の円筒治具 (負極集電体) を抜き取り、負極として厚さ 0.25 mm のリチウムシート (フルウチ化学社製) を穴あけポンチで直径 8 mm φ に打ち抜いたものと厚さ 0.3 mm のインジウムシート (フルウチ化学社製) を穴あけポンチで直径 9 mm φ に打ち抜いたものを重ねてポリカーボネート製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側から SUS 304 製の円筒治具 (負極集電体) を差し込み、80 MPa の圧力で 3 分間プレスすることでリチウム-インジウム合金負極を形成した。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、リチウム-インジウム合金負極、固体電解質層、正極合材層、正極集電体が積層された全固体型リチウム硫黄電池を作製した。

[0093] 4. 評価方法

4-1. 31P-MAS NMR による正極合材の複合化指標の算出

Br u k e r 社 製 A v a n c e 1 1 1 H D 6 0 0 W B で リ ン 酸 ア ン モ

ニウム（1.0 ppm）を外部標準として、作製した正極合材の³¹P-MAS NMRを測定した。それぞれの最高強度を100、最低強度を0とした時の、五硫化ニリンのピークが現れる50 ppmにおける相対強度（スピニングサイドバンドを含む）を表1に示す。原料となる五硫化ニリンの残存量を複合化指標とし、50 ppmのピークにおける相対強度が40%以下となるまで複合化反応が進行することで、高い電池特性を示す正極合材となる。

[0094] 4-2. 電池の充放電特性評価

作製した全固体型リチウム硫黄電池を用い、充放電装置（ACD-M01A、アスカ電子株式会社製）にて0.64 mA/cm²の電流密度で定電流充放電し1.0 Vまで放電した際の正極合材あたりの容量を測定した。結果を表1に示す。

[0095]

[表1]

	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
A	40.5	40.5	58.5	50	45	42.5	45	50	50	40.5
	8.5	8.5	8.5			7.5	10	9.5	9.5	8.5
B	25	25		20	25	25	25	30.5	30.5	25
			7							
C	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
										20
D	16	16	16	20	20	15	10			16
	14	98	21	26	17	15	13	11	96	95
強度比@50ppm	1250	<20	490	1250	1250	1320	1290	1350	<20	<20
容量/mAh g ⁻¹										

[0096] 比較例1および3は、³¹P-MAS NMRの50ppmにおける相対ピーク強度が40%を超えるため、充放電容量が低かった。比較例4は、導電

材として活性炭に代えて比表面積の小さいアセチレンブラックを使用したため、 ^{31}P -MAS NMRの50 ppmにおける相対ピーク強度が40%を超え、充放電容量が低かった。比較例2は、固体電解質の原料として五硫化二リンに代えて赤リンを用いたため、充放電容量が低かった。実施例1～6は高い充放電容量を示した。

請求の範囲

- [請求項1] 硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～60：15～35：5～20：16～30の重量比で含む複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材であって、
31P-MAS NMRにおいて50ppmのピークの相対強度が40%以下である、複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材。
- [請求項2] 前記導電性カーボン（C）の比表面積が1000m²/g以上である、請求項1に記載の複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材。
- [請求項3] 前記硫黄またはその放電生成物（A）が、硫黄および硫化リチウムを硫黄：硫化リチウム＝100～70：0～30の重量比で含む混合物である、請求項1または2に記載の複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材。
- [請求項4] 前記ハロゲン化リチウム（D）がヨウ化リチウムである、請求項1～3のいずれかに記載の複合化全固体型リチウム硫黄電池用正極合材。
- [請求項5] 硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～70：10～50：5～20：1～30の重量比で含む混合物を、メカニカルミリング処理する工程を含む、
全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法。
- [請求項6] 硫黄またはその放電生成物（A）、五硫化ニリン（B）、導電性カーボン（C）、及びハロゲン化リチウム（D）をA：B：C：D＝40～70：10～50：5～20：0～30の重量比で含む混合物を、重力加速度20G以下で10時間以下、メカニカルミリング処理する工程を含む、
全固体型リチウム硫黄電池用正極合材の製造方法。
- [請求項7] 前記正極合材の31P-MAS NMRにおける50ppmのピークの相対強度が40%以下である、請求項5または6に記載の製造方法

- 。
- [請求項8] 前記導電性カーボン（C）の比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項5～7のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] 前記硫黄またはその放電生成物（A）が、硫黄および硫化リチウムを硫黄：硫化リチウム＝ $100\sim 70 : 0\sim 30$ の重量比で含む混合物である、請求項5～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項10] 前記ハロゲン化リチウム（D）がヨウ化リチウムである、請求項5～9のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/017332

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/62 Z According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>										
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/136; H01M4/1397; H01M4/62</p>										
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:70%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align:right;">1994-2021</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021									
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X A A A	JP 2017-157473 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 September 2017 (2017-09-07) examples 1-2, fig. 1 JP 2014-11033 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 20 January 2014 (2014-01-20) JP 2015-146281 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 13 August 2015 (2015-08-13)	1-4 5-10 1-10 1-10								
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 </td> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> "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 </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 29 July 2021 (29.07.2021)		Date of mailing of the international search report 10 August 2021 (10.08.2021)								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2021/017332

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-157473 A	07 Sep. 2017	US 2017/0256786 A1 fig. 1, examples 1-2 KR 10-2017-0103610 A	
JP 2014-11033 A	20 Jan. 2014	US 2015/0162614 A1 WO 2014/002483 A1 EP 2869371 A1 CN 104380508 A KR 10-2015-0035574 A	
JP 2015-146281 A	13 Aug. 2015	(Family: none)	

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 4/62(2006.01)i FI: H01M4/136; H01M4/1397; 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）） H01M4/136; H01M4/1397; 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2017-157473 A (三星電子株式会社) 07.09.2017 (2017-09-07)	1-4
A	実施例1-2, 図1	5-10
A	JP 2014-11033 A (出光興産株式会社) 20.01.2014 (2014-01-20)	1-10
A	JP 2015-146281 A (ナガセケムテックス株式会社) 13.08.2015 (2015-08-13)	1-10
<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	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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	
国際調査を完了した日	29.07.2021	国際調査報告の発送日 10.08.2021
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） 藤原 敬士 4X 5079 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/JP2021/017332

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-157473 A	07.09.2017	US 2017/0256786 A1 図1, 実施例1-2 KR 10-2017-0103610 A	
JP 2014-11033 A	20.01.2014	US 2015/0162614 A1 WO 2014/002483 A1 EP 2869371 A1 CN 104380508 A KR 10-2015-0035574 A	
JP 2015-146281 A	13.08.2015	(ファミリーなし)	