

(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
2010年4月1日(01.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/035602 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
C01B 17/22 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064721
- (22) 国際出願日: 2009年8月24日(24.08.2009)
- (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 2008-243679 2008年9月24日(24.09.2008) JP
特願 2009-123686 2009年5月22日(22.05.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政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一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 竹内 友成 (TAKEUCHI, Tomonari) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人

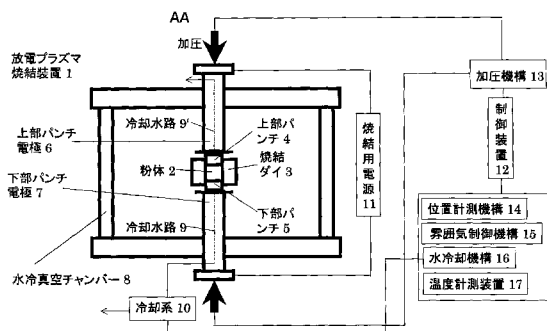
産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 栄部 比夏里(SAKAEBE, Hikari) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 境 哲男(SAKAI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 辰巳 国昭(TATSUMI, Kuniaki) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 妹尾 博(SENOH, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 蔭山 博之(KAGEYAMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 田淵 光春(TABUCHI, Mitsuharu) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SULFIDE-CARBON COMPLEX, PROCESS FOR PRODUCING THE COMPLEX, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY UTILIZING THE COMPLEX

(54) 発明の名称: 硫化リチウム-炭素複合体、その製造方法、及び該複合体を用いるリチウムイオン二次電池

[図1]



- AA PRESSURIZATION
1 SPARK PLASMA SINTERING APPARATUS
4 UPPER PUNCH
5 LOWER PUNCH
6 UPPER PUNCHED ELECTRODE
7 LOWER PUNCHED ELECTRODE
8 WATER-COOLED VACUUM CHAMBER
9 COOLING WATER PATH
2 POWDER
10 COOLING SYSTEM
3 SINTERING DIE
11 POWER SOURCE FOR SINTERING
13 PRESSURIZING MECHANISM
12 CONTROL DEVICE
14 POSITION MEASUREMENT MECHANISM
15 ATMOSPHERE CONTROL MECHANISM
16 WATER COOLING MECHANISM
17 TEMPERATURE MEASUREMENT DEVICE

(57) Abstract: Disclosed is a process for producing a lithium sulfide-carbon complex. The process is characterized by comprising filling a mixture of lithium sulfide and a carbon material having a specific surface area of 60 m²/g or more in an electrically conductive mold, and applying a pulsed direct current to the mixture in a low-moisture-content non-oxidative atmosphere while pressurizing the mixture, thereby reacting lithium sulfide with the carbon material under heated conditions. Also disclosed is a lithium sulfide-carbon complex comprising lithium sulfide and a carbon material, which is produced by the above-mentioned process. The complex is characterized by having a carbon content of 15 to 70 mass%, a tap density of 0.4 g/cm³ or more when the carbon content is 30 mass% or more, and a tap density of 0.5 g/cm³ or more when the carbon content is less than 30 mass%. With respect to lithium sulfate that is expected to be put into practical use as a high-capacity positive electrode active material, it becomes possible to further improve electron conductivity and properties required for use as a positive electrode active material for a lithium ion secondary battery.

(57) 要約:

[続葉有]



(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(Saegusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、硫化リチウムと比表面積 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料の混合物を、導電性を有する型に充填し、低水分含有量の非酸化性雰囲気下において、該混合物を加圧した状態で直流パルス電流を通電して、硫化リチウムと炭素材料を加熱反応させることを特徴とする該硫化リチウム-炭素複合体の製造方法、並びに該製造方法で得られる硫化リチウムと炭素材料の複合体であって、炭素含有量が 15~70 質量%であり、タップ密度が、炭素含有量が 30 質量%以上の場合に $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、炭素含有量が 30 質量%未満の場合に $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする硫化リチウム-炭素複合体を提供するものである。本発明によれば、高容量の正極活物質として実用化が期待される硫化リチウムについて、電子伝導性を改善してリチウムイオン二次電池用正極活物質としての性能をより向上させることができる。

明 細 書

発明の名称：

硫化リチウム－炭素複合体、その製造方法、及び該複合体を用いるリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、硫化リチウムと炭素の複合体、その製造方法及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 近年の携帯電子機器・ハイブリッド車等の高性能化により、それに用いられる二次電池（特にリチウムイオン二次電池）は益々高容量化が求められるようになっている。現行のリチウムイオン二次電池では負極に比べて正極の高容量化が遅れており、比較的高容量と言われるニッケル酸リチウム系材料でも190～220mAh/g程度である。

[0003] 一方、硫黄は理論容量が約1670mAh/gと高く、高容量電極材料の有望な候補の一つである。しかしながら、硫黄単体は電子伝導性が低く、またリチウムを含有していないので、負極にリチウムまたはリチウムを含む合金等を用いなければならない、負極の選択幅が狭いという欠点がある。

[0004] これに対して、硫化リチウムはリチウムを含有しているので、負極に黒鉛やシリコン等の合金類を用いることができ、負極の選択幅が飛躍的に広がるとともに、金属リチウム使用によるデンドライト生成による短絡などの危険性を回避できる。しかしながら、硫化リチウムも電子伝導性が低いという欠点があり、導電材である炭素粉末を混合したのみではほとんど充放電しないことが知られている（下記非特許文献1参照）。このため、硫黄系正極材料の性能向上のためには、硫化リチウムに対して電子伝導性を付与する技術が不可欠である。

[0005] 硫化リチウムの電子伝導性を向上させる試みとしては、導電材として銅粉末を用い、これを硫化リチウムに複合化させる方法が報告されている（下記

非特許文献 2、3 参照)。しかしながら、この方法では、銅粉末などの遷移金属粉末は一般に硫化リチウムより重いので電池の重量エネルギー密度を低下させる原因となる。また、重量あたりの価格が炭素粉末に比べて高く、電池のコスト高につながる。このため、工業生産の観点からは炭素粉末の方が有利であるが、硫化リチウムと炭素の複合化についてはこれまで報告されていない。

- [0006] 硫黄単体の炭素複合化については、例えば、両者を大気雰囲気下でメカニカルミリング処理する方法が知られているが（下記特許文献 1 参照）、このような乾式法によって硫化リチウム－炭素複合体を作成した報告はない。また、液相反応を用いて炭素に多硫化リチウム (Li_2S_{12} など) を担持させる方法が報告されているが（下記特許文献 2 参照）、硫化リチウム (Li_2S) と炭素を複合化させる方法については報告されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献 1：特開 2006-164779 号公報
特許文献 2：特開平 6-275313 号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献 1：M. N. Obrovac and J. R. Dahn, *Electrochemical Solid-State Lett.*, 5, A70 (2002).
非特許文献 2：A. Hayashi, R. Ohtsubo, T. Ohtomo, F. Mizuno, and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, 183, 422 (2008).
非特許文献 3：A. Hayashi, R. Ohtsubo, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 179, 1702 (2008).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、高容量の正極活物質として実用化が期待される硫化リチウムにつ

いて、電子伝導性を改善してリチウムイオン二次電池用正極活物質としての性能をより向上できる方法を提供することである。更に、本発明のその他の目的は、本発明の製造方法によって得られる正極活物質について、その優れた性能を有効に利用できる新規なリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、硫化リチウムと炭素材料を原料として用い、これを導電性容器内に充填し、低水分含有量の非酸化性雰囲気下において、加圧下に直流パルス電流を通電して加熱反応させる方法によれば、硫化リチウムと炭素材料が強固に結合された緻密な複合体を得ることができることを見出した。そして、この複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合には、電子伝導性が向上して、高容量のリチウム二次電池用正極活物質として優れた性能を発揮できることを見出した。特に、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いる全固体リチウム二次電池において、正極活物質として該複合体を用いる場合には、該複合体の優れた性能を活用した上で、充放電効率を大きく向上させることが可能となることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0011] 即ち、本発明は、下記の硫化リチウムと炭素の複合体、その製造方法及びその用途を提供するものである。

1. 硫化リチウムと炭素材料とが接合してなる複合体であって、炭素含有量が15～70質量%であり、タップ密度が、炭素含有量が30質量%以上の場合に0.4g/cm³以上であり、炭素含有量が30質量%未満の場合に0.5 g/cm³以上であることを特徴とする硫化リチウム－炭素複合体。

2. 非酸化性雰囲気下において硫化リチウムと比表面積60m²/g以上の炭素材料の混合物を導電性を有する型に充填し、非酸化性雰囲気下において該混合物を加圧した状態で直流パルス電流を通電して、硫化リチウムと炭素材料を加熱反応させることを特徴とする上記項1に記載の硫化リチウム－炭素複合

体の製造方法。

3. 炭素材料がアセチレンブラックであって、炭素材料の使用量が、硫化リチウムと炭素材料の合計量を基準として、15～70質量%である上記項2に記載の方法。

4. 10MPa以上の加圧下において、700～1400℃で反応させる上記項2又は3に記載の方法。

5. 上記項1に記載の硫化リチウム－炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質。

6. 上記項5に記載の正極活物質を構成要素とするリチウムイオン二次電池。

7. 上記項5に記載の正極活物質とリチウムイオン伝導性固体電解質を構成要素として含む全固体リチウムイオン二次電池。

8. リチウムイオン伝導性固体電解質が、硫黄を構成元素とする無機化合物を含む固体電解質である上記項7に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

[0012] 以下、本発明の硫化リチウムと炭素の複合体の製造方法について具体的に説明する。

[0013] 出発原料

本発明では、出発原料としては、硫化リチウムと炭素材料を用いる。

[0014] 硫化リチウムは、化学式： Li_2S で表されるものであり、その形状については特に限定はないが、通常、平均粒径1～50 μm 程度の粉末状のものを用いることが好ましい。尚、本願明細書では、平均粒径とは、乾式のレーザー回折・散乱式による粒度分布測定で、累積度数分布が50%となる粒径である。

[0015] 炭素材料としては、比表面積が60 m^2/g 程度以上の炭素材料を用いることが好ましく、比表面積が65 m^2/g 程度以上の炭素材料を用いることがより好ましい。この様な比表面積が大きい炭素材料、すなわち超微粒の炭素粉末を用いることによって、複合体中における導電ネットワークがより稠密となり、導電ネットワークから孤立している硫化リチウム粒子が低減し、活物質として利用

できる硫化リチウム粒子数が増大して高容量値が期待できる。

[0016] 比表面積の上限については特に限定はないが、通常は、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 程度以下のものを用いればよい。これ以上の比表面積を有する炭素粉は、球換算粒径が 10nm 以下となり、飛散等の問題により取扱いが困難となるため複合化のプロセスが煩雑になる。尚、本願明細書では、比表面積は窒素吸着法で測定したBET比表面積である。

[0017] 上記した条件を満足する炭素材料としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、VGCF（気相法炭素繊維）、コークス系やピッチ系の炭素材料繊維等が好ましい。

[0018] 硫化リチウムと炭素材料の混合比率は、両者の合計量を100質量%として、炭素材料が、15～70質量%程度であることが好ましく、30～70質量%程度であることがより好ましく、33～67質量%程度であることが更に好ましい。

[0019] 上記した範囲において、炭素材料の含有量が少ない場合、例えば、15～30質量%程度の範囲の場合には、特に、硫化リチウムとの複合体を製造する際に炭酸リチウム等の副生物の発生が少なく、重量エネルギー密度および体積エネルギー密度が高く導電ネットワークの良好な複合正極材料を得ることができる。

[0020] 硫化リチウム－炭素複合体の製造方法

本発明の硫化リチウム－炭素複合体の製造方法では、まず、非酸化性雰囲気下において、硫化リチウムと炭素材料からなる出発原料を十分に混合した後、導電性を有する型に充填し、更に、非酸化性雰囲気下において、該混合物を加圧した状態で、放電プラズマ焼結法、パルス通電焼結法、プラズマ活性化焼結法等と呼ばれる直流パルス電流を通電する通電焼結法によって原料混合物を焼結させる。これによって、目的とする高密度の硫化リチウム－炭素複合体を得ることができる。

[0021] 具体的には、非酸化性雰囲気下において、所定の形状の導電性を有する型に原料とする硫化リチウムと炭素材料の混合物を充填し、非酸化性雰囲気下において加圧しながらパルス状のON－OFF直流電流を通電することによって、

加圧下における通電焼結を行うことができる。

[0022] 通電処理を行う装置としては、原料の硫化リチウムと炭素材料を加圧することが可能であって、放電を起こすだけの電流を通電でき、更に、原料を充填した容器を所定の雰囲気調整できるものであればよく、例えば、市販の通電焼結装置（放電プラズマ焼結装置）を用いることができる。このような通電焼結装置およびその作動原理は、例えば特開平10-251070号公報などに記載されている。

[0023] 以下、放電プラズマ焼結装置の一例の模式図を示す図1を参照して、硫化リチウム-炭素複合体の製造方法を説明する。

[0024] 図1に示す放電プラズマ焼結装置1は、原料混合物2が装填される導電性を有する型（ダイ）3と上下一対のパンチ4及び5とを有する。パンチ4及び5は、それぞれパンチ電極6及び7に支持されており、このパンチ電極6及び7を介して、導電性を有する型（ダイ）3に装填された原料2を加圧しながらパルス電流を供給することができる。

[0025] 原料を充填するために用いる導電性を有する型（ダイ）の材料としては、電子伝導性を有し、硫化リチウムと容易に反応しない材料、例えば、炭素、タングステンカーバイド等の超硬合金、これらの混合物、これらに窒化ケイ素等の補強材を添加した混合物等を適宜組み合わせて用いることができる。

[0026] 原料の混合と型への充填は、非酸化性雰囲気下において行う。非酸化性雰囲気としては、例えば、酸素濃度が十分に低い減圧状態でもよいが、Ar、N₂などの不活性ガス雰囲気とすることが好ましく、特にAr雰囲気とすることが好ましい。また、この際、雰囲気中は低水分含有量であることが好ましく、特に、露点が-60℃程度以下であることが好ましい。

[0027] 硫化リチウムと炭素材料との加熱反応についても、非酸化性雰囲気下で行うことが必要である。非酸化性雰囲気としては、型への充填時と同様に、酸素濃度が十分に低い減圧状態でもよいが、Ar、N₂などの不活性ガス雰囲気が好ましく、特にAr雰囲気が好ましい。

[0028] 図1に示す装置では、上記した導電性を有する型3、通電用パンチ4、5

、パンチ電極 6、7 を含む通電部は、水冷真空チャンバー 8 に收容されており、チャンバー内は、雰囲気制御機構 15 による所定の雰囲気に調整できる。従って、雰囲気制御機構 15 を利用して、チャンバー内を非酸化性雰囲気に調整すればよい。

[0029] 制御装置 12 は、加圧機構 13、パルス電源 11、雰囲気制御機構 15、水冷却機構 16、10、及び温度計測装置 17 を駆動制御するものである。制御装置 12 は加圧機構 13 を駆動し、パンチ電極 6、7 が所定の圧力で原料混合物を加圧するよう構成されている。

[0030] 通電処理を行う際に、原料の硫化リチウムと炭素材料の混合物には 10MPa 程度以上、好ましくは 30MPa 程度以上の圧力を加える。この際の圧力が低すぎると、硫化リチウムと炭素材料の粒子間の接合が不十分となるため好ましくない。圧力の上限については特に限定はないが、通常、500MPa 程度とすればよく、450MPa 程度とすることが好ましい。

[0031] 通電処理の際の加熱温度は、原料とする硫化リチウムと炭素材料の粒径やその表面状態などにより異なるが、通常 600℃ 程度以上、好ましくは 700℃ 程度以上とすればよい。加熱温度が低すぎる場合には硫化リチウムと炭素材料の粒子間の接合が不十分となるため好ましくない。加熱温度の上限については特に限定的ではないが、例えば、1400℃ 程度の加熱温度においても良好な複合体を得ることができる。

[0032] 本発明では、特に、600～1000℃ 程度の加熱温度とする場合には、電子伝導性が適度に向上市て、高容量のリチウム二次電池用正極活物質として優れた性能を発揮できる。特に、加熱温度を 700～900℃ 程度とする場合に、高性能の正極活物質を得ることができる。

[0033] 加熱のために通電するパルス電流としては、例えばパルス幅 2～3 ミリ秒程度で、周期が 3Hz～300Hz 程度のパルス状の ON-OFF 直流電流を用いることができる。電流値は型材の種類、大きさ、昇温速度等により異なるので、型材の温度をモニターしながら電流値を増減させて、所定の温度になるよう電流値を制御すれば良い。例えば、内径 15mm 程度の黒鉛型材を用いて 10℃/分 で昇

温させる場合には、100～600A程度の電流値とすることが好ましく、200℃／分で昇温させる場合には、100～1000A程度の電流値とすることが好ましく、また、内径100mm程度の型材を用いて10℃／分で昇温させる場合には1000～8000A程度の電流値とすることが好ましい。

[0034] 通電焼結による焼結時間については、使用する原料の量、焼結温度などによって異なるので、一概に規定できないが、通常、上記した加熱温度範囲に到達するまで加熱すれば良く、上記した温度範囲に到達すれば直ちに放冷しても良く、或いは、例えば2時間程度までこの温度範囲に保持してもよい。

[0035] 上記した方法で直流パルス電流を通電して加圧下に通電焼結を行うことによって、充填された硫化リチウムと炭素材料の粒子間隙に生じる放電現象を利用して、放電プラズマ、放電衝撃圧力等による粒子表面の浄化活性化作用および電場により生じる電界拡散効果やジュール熱による熱拡散効果、加圧による塑性変形圧力などが接合の駆動力となって粒子間結合が促進され、高密度の硫化リチウムと炭素材料の複合体を得ることができる。得られた硫化リチウム－炭素複合体は、冷却後、型から取り出し、例えば、乳鉢等で軽く粉砕することにより、硫化リチウムと炭素材料が強固に接合した高密度の硫化リチウム－炭素複合体の粉末として回収することができる。

[0036] 尚、多量の通電処理を行う場合には、大きな型材を用いて、上記のプロセスをスケールアップして行えば良い。

[0037] 硫化リチウム－炭素複合体

上記した方法によって得られる硫化リチウムと炭素の複合体は、原料とする硫化リチウムと炭素の粒子同士が強固に接合されて高密度化されたものであり、良好な導電ネットワークが形成されている。このため、リチウム二次電池正極用活物質として用いる場合に、電子伝導性が向上して、高容量の正極活物質として優れた性能を発揮できる。

[0038] 上記した方法で得られる硫化リチウム－炭素複合体は、原料配合と同様に、生成物の全体量を100質量%として、炭素を15～70質量%含む高密度の複合体となる。但し、通電焼結の過程で硫化リチウムが一部分解し、硫黄原子が

ら単離したリチウムが炭素およびわずかに残留した酸素と反応して炭酸リチウムが生成し、最終的に得られる硫化リチウム-炭素複合体に残留する場合がある。この場合には、生成した炭酸リチウム量に相当する量の硫化リチウムが減少する。炭酸リチウムについては、5質量%以下程度であれば充放電特性への影響はほとんどない。特に、炭素含有量が15~30重量%程度の複合体については、充放電に関与しない炭酸リチウムの生成量が少ないので、高容量の正極活物質となる。

[0039] 得られる複合体は、硫化リチウムと炭素材料が強固に接合したものであり、原料混合物と比較して密度が大きく向上し、炭素含有量が30質量%以上の場合に0.4g/cm³程度以上、炭素含有量が30質量%未満の場合に0.5 g/cm³程度以上という従来にはない高密度を有するものとなる。このため、リチウム二次電池用正極活物質として用いた場合に、導電性が良好であって、体積エネルギー密度の高い正極とすることができる。尚、タップ密度の上限については特に限定的ではなく、加圧通電焼結の際の温度、圧力などによって異なるが、通常、1.0g/cm³程度以下のタップ密度となる。

[0040] 尚、本願明細書におけるタップ密度は、試料を露点-60℃以下の低水分含有量・非酸化性雰囲気下において乳鉢等により手で粉砕し、目開き100μmのふるいを通した後、約0.2~1.0gの試料を10mLのメスシリンダーに入れて100回タップを行った後、測定した値である。

[0041] 本発明方法によって得られる硫化リチウム-炭素複合体は、リチウムイオン二次電池用正極用活物質として有効に利用できる。該複合体を用いるリチウムイオン二次電池は、公知の手法により製造することができる。すなわち、正極活物質として、本発明方法で得られた複合体を使用する他は、負極材料として、公知の金属リチウム、炭素系材料(活性炭、黒鉛)などを使用し、電解液として、公知のエチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの溶媒に過塩素酸リチウム、LiPF₆などのリチウム塩を溶解させた溶液を使用し、さらにその他の公知の電池構成要素を使用して、常法に従って、リチウムイオン二次電池を組立てればよい。

[0042] 特に、炭素含有量の低い複合体、例えば、炭素含有量が15～30質量%程度の複合体については、リチウム ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（LiTFSI）等を溶解したテトラエチレングリコールジメチルエーテル等の電解液を用いることが好ましい。このような電解液を用いる場合には、炭素含有量の少ない複合体を用いる場合にも優れた性能を有するリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0043] また、本発明の硫化リチウム－炭素複合体を正極用活物質として用いる場合に、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いることによって全固体リチウムイオン二次電池とすることができる。この場合には、固体電解質の唯一の可動イオンであるリチウムイオンのみが電極反応に関与するため、電解液を用いた電池のように対アニオンや溶媒による副反応が生じ難く、自己放電が極めて少ない。このため、本発明の複合体の有する良好な導電性と高容量という特性に加えて、電解液を用いる場合と比較して、充放電効率を大きく向上させることができる。更に、正極活物質成分の電解液への溶出、特に硫黄系正極活物質において問題となる硫黄成分の電解液への溶出が、固体電解質を用いることで解消し、サイクル特性が大きく向上する。また、不燃性の固体電解質を用いるため、可燃性の電解液を用いた電池に比べ、安全性が飛躍的に向上するという利点もある。尚、本発明の硫化リチウム－炭素複合体を全固体リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いる場合には、硫化リチウムと炭素材料の合計量を100質量%として、炭素材料が33～67質量%程度の複合体を用いることが好ましい。これにより高容量の正極活物質として用いることができる。

[0044] リチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池は、公知の方法、例えば、特開平8－162151号公報、特開2004－265685号公報、特開2008－27581号公報、特開2008－270137号公報、K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, and S. Kondo, Solid State Ionics, 79, 288 (1995); H. Takahara, T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, Y. Kurisu, S. Kondo, and R. Kanno, J. Electro

chem. Soc., 151, A1539 (2004); H. Okamoto, S. Hikazudani, G. Inazumi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, and K. Tatsumi, Electrochemical Solid-State Lett., 11, A97 (2008). 等に記載されている方法に従って作製することができる。

[0045] 例えば、本発明の複合体を正極活物質として用い、負極材料としては、公知の負極活物質である金属インジウム、炭素系材料(黒鉛)などを使用し、固体電解質としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{Li, La})\text{TiO}_3$ などの全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質として公知のリチウムイオン伝導性固体電解質を使用すればよい。また、固体電解質として、リチウム金属との化学反応が少ない $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($0 < x < 1$) 等を用いる場合には、金属リチウムを負極活物質として用いることも可能である。

[0046] 本発明では、上記したリチウムイオン伝導性固体電解質の中で、特に、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 等の硫化物を含む無機化合物からなる固体電解質が好ましい。

[0047] その他の電池構成要素としては、全固体リチウムイオン二次電池を構成する公知の材料を使用して、公知の方法に従って全固体電池を組み立てればよい。

[0048] 例えば、H. Okamoto, S. Hikazudani, G. Inazumi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, and K. Tatsumi, Electrochemical Solid-State Lett., 11, A97 (2008) に記載されている方法に準じて、本発明の複合体と固体電解質を混合したものを正極材料として使用し、これを固体電解質、負極(インジウム箔)、集電体(チタン箔)等と積層することにより全固体リチウムイオン二次電池を作製することができる。

発明の効果

[0049] 本発明の硫化リチウム-炭素複合体は、硫化リチウムと炭素材料が強固に接合された複合体であり、硫化リチウムの電子伝導性が向上して、良好な導電性と高容量を有するリチウムイオン二次電池用の正極活物質として有効に利用できる。

[0050] また、通電焼結法を利用する本発明の製造方法によれば、上記した優れた性能を有する硫化リチウム－炭素複合体を比較的容易に製造できる。このため、本発明方法は、リチウムイオン二次電池の正極活物質の製造方法として有用性が高い方法である。

[0051] 特に、全固体リチウムイオン二次電池の正極活物質として本発明の硫化リチウム－炭素複合体を用いる場合には、充放電効率、サイクル特性などが非常に良好となり、高い安全性を有するリチウムイオン二次電池とすることができる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]放電プラズマ焼結装置の一例の概略図である。

[図2]実施例 1 及び比較例 1 で得られた試料の X 線回折図である。

[図3]実施例 1 及び比較例 1 で得られた試料を正極活物質とするリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す図面である。

[図4]実施例 2 及び比較例 2 で得られた試料の X 線回折図である。

[図5]実施例 2 及び比較例 2 で得られた試料を正極活物質とするリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す図面である。

[図6]実施例 3 及び比較例 3 で得られた試料の X 線回折図である。

[図7]実施例 3 及び比較例 3 で得られた試料を正極活物質とするリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す図面である。

[図8]実施例 4, 実施例 5 及び比較例 4 で得られた試料の X 線回折図である。

[図9]実施例 4, 実施例 5 及び比較例 4 で得られた試料を正極活物質とするリチウムイオン二次電池の充放電特性を示す図面である。

[図10]実施例 6 及び比較例 5 で得られた試料の X 線回折図である。

[図11]全固体リチウムイオン二次電池の構成の概略を示す図面である。

[図12]実施例 6 及び比較例 5 で得られた試料を正極活物質とする全固体リチウムイオン二次電池の充放電特性を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0053] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発

明は実施例に限定されない。

[0054] 実施例 1 :

硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.4 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2 g (硫化リチウム : アセチレンブラック (重量比) = 2 : 1) をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内 (露点 -68°C) で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで約30分間混合し、グローブボックス内において内径15mmの黒鉛型材に充填した。

[0055] 次に、原料を充填した黒鉛型材を通电焼結機に収容した。黒鉛型材及び電極部分を含む通电部分については、真空チャンバー内に収容されており、チャンバー内は、真空 (約 20Pa) 脱気後、高純度アルゴンガス (酸素濃度約 0.2ppm) を大気圧まで充填した。

[0056] その後、黒鉛型材内に充填された原料を約 30MPa で加圧しながら約 900A のパルス電流 (パルス幅 2.5ms 、周期 28.6Hz) を印加した。黒鉛型材近傍は約 $200^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱され、パルス電流印加開始 4 分 30 秒後に 900°C に到達した。その後、直ちに電流印加及び加圧を停止して自然放冷した。

[0057] 室温まで冷却後、黒鉛治具を露点 -68°C でアルゴンガス雰囲気グローブボックスに移し、硫化リチウムとアセチレンブラックの複合体を型材から取り出した。試料の粉碎等も全てグローブボックス内で行った。

[0058] 得られた複合体の X 線回折パターンを図 2 (a) に示す。図 2 (a) に示す通り、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、 Li_2S および炭素から成ることが確認できた。通电焼結処理前後での重量変化は約 4% であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0059] また、得られた複合体を露点 -68°C でアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で粉碎した後、約 0.5g を採取して、容量 10mL のメスシリンダーに投入し、100回タップした後、密度を測定した。その結果、タップ密度は $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例 1 で測定した通电焼結前の原料混合物のタップ密度 ($0.37\text{g}/\text{cm}^3$) と比較して非常に高い値となっており、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行していることが示された。

- [0060] また、上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用い、負極にリチウム金属、集電体にアルミニウムメッシュ、電解液として LiPF_6 をエチレンカルボネート／ジメチルカルボネート混合液に溶解させたものを用いて、電流密度 46.7mA/g において、カットオフ $1.0\text{--}3.0\text{V}$ における定電流測定で充電開始により充放電試験を行った。
- [0061] 充放電特性は図3（a）に示す通りであり、初期充電容量は約 140mAh/g 、初期放電容量は約 50mAh/g であり、後述する比較例1で測定した通電焼結前の原料混合物を正極材料とした場合の値（図3（b）、初期充電容量 0.2mAh/g 、初期放電容量 14mAh/g ）に比べて著しく改善されていた。
- [0062] 以上の結果から、本発明で採用する条件下において、通電焼結法で硫化リチウムと炭素を複合化させることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。
- [0063] 比較例1：
- 実施例1と同様にして、硫化リチウム（ Li_2S ）（平均粒径 $16\mu\text{m}$ ） 0.4g とアセチレンブラック（AB）（比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$ ） 0.2g （硫化リチウム：アセチレンブラック（重量比）＝2：1）をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで約30分間混合した。
- [0064] この混合物について、通電焼結を行うことなく、そのままの状態に測定したX線回折パターンを図2（b）に示す。図2（b）に示す通り、 Li_2S 及び炭素由来のピークが認められる。
- [0065] また、この混合物について、実施例1と同様にしてタップ密度を測定した結果、 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ であり、実施例1で得られた複合体と比較すると低密度の混合物であることが確認できた。
- [0066] また、この混合物を正極活物質として使用すること以外は、実施例1と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図3（b）に示す通りであり、初期充電容量は約 0.2mAh/g 、初期放電容量は約 14mAh/g であり、実施例1で得られた複合体を正極活物質とする場合と比較すると、初期充電容量及び初

期放電容量はいずれも非常に低く、遊星ボールミルによる攪拌のみでは炭素を強固に接合できず、活物質の利用率を向上できないことが分かった。

[0067] 実施例 2 :

硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.2 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2 g (硫化リチウム : アセチレンブラック (重量比) = 1 : 1) を原料として用いること以外は、実施例 1 と同様にして、硫化リチウム-炭素複合体を作製した。

[0068] 得られた複合体の X 線回折パターンを図 4 (a) に示す。この X 線回折パターンから明らかとなおり、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、得られた複合体は、 Li_2S および炭素から成ることが分かった。通電焼結処理前後での重量変化は約 4% であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0069] また、実施例 1 と同様にして測定したタップ密度は、 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例 2 で測定した通電焼結前の原料混合物のタップ密度 ($0.35\text{g}/\text{cm}^3$) と比較して非常に高い値であり、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行していることが確認できた。

[0070] また、上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図 5 (a) に示す通りであり、初期充電容量は約 $350\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量は約 $130\text{mAh}/\text{g}$ であり、後述する比較例 2 で測定した通電焼結前の原料混合物を正極活物質とした場合の値 (図 5 (b)、初期充電容量 $0.6\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量 $27\text{mAh}/\text{g}$) に比べて著しく改善されていた。

[0071] 以上の結果から、本発明で採用する条件下において、通電焼結法で硫化リチウムと炭素を複合化させることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。

[0072] 比較例 2 :

実施例 2 と同様にして、硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.2 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2 g (硫化リチウム : アセチ

レンブラック（重量比）＝１：１）をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで十分に混合した。

[0073] この混合物について、通電焼結を行うことなく、そのままの状態に測定したX線回折パターンを図４（b）に示す。図４（b）に示す通り、 Li_2S 及び炭素由来のピークが認められる。

[0074] また、この混合物について、実施例１と同様にしてタップ密度を測定した結果、 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ であり、実施例２で得られた複合体と比較すると低密度の混合物であることが確認できた。

[0075] また、この混合物を正極材料として使用すること以外は、実施例１と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図５（b）に示す通りであり、初期充電容量は約 $0.6\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量は約 $27\text{mAh}/\text{g}$ であり、実施例２で得られた複合体を正極活物質とする場合と比較すると、初期充電容量及び初期放電容量はいずれも非常に低く、遊星ボールミルによる攪拌のみでは炭素を強固に接合できず、活物質の利用率を向上できないことが分かった。

[0076] 実施例３：

硫化リチウム（ Li_2S ）（平均粒径 $16\mu\text{m}$ ） 0.1g とアセチレンブラック（AB）（比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$ ） 0.2g （硫化リチウム：アセチレンブラック（重量比）＝１：２）を原料として用いること以外は、実施例１と同様にして、硫化リチウム－炭素複合体を作製した。

[0077] 得られた複合体のX線回折パターンを図６（a）に示す。このX線回折パターンから明らかとなおり、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、得られた複合体は、 Li_2S および炭素から成ることが分かった。通電焼結処理前後での重量変化は約４％であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0078] また、実施例１と同様にして測定したタップ密度は $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例３で測定した通電焼結前の原料混合物のタップ密度（ $0.32\text{g}/\text{cm}^3$ ）よりも高い値であり、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行してい

ることが示された。

[0079] また、上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にして充放電試験を行った。充放電特性は図 7 (a) に示す通りであり、初期充電容量は約 270mAh/g、初期放電容量は約 120mAh/g となり、後述する比較例 3 で測定した通電焼結前の原料混合物を正極活物質とした場合の値 (図 7 (b))、初期充電容量 1mAh/g、初期放電容量 40mAh/g) に比べて著しく改善されていた。

[0080] 以上の結果から、本発明で採用する条件下において、通電焼結法で硫化リチウムと炭素を複合化させることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。

[0081] 比較例 3 :

実施例 3 と同様にして、硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.1 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2 g (硫化リチウム : アセチレンブラック (重量比) = 1 : 2) をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで十分に混合した。

[0082] この混合物について、通電焼結を行うことなく、そのままの状態に測定した X 線回折パターンを図 6 (b) に示す。図 6 (b) に示す通り、 Li_2S 及び炭素由来のピークが認められる。

[0083] また、この混合物について、実施例 1 と同様にしてタップ密度を測定した結果、 $0.32\text{g}/\text{cm}^3$ であり、実施例 3 で得られた複合体と比較すると低密度の混合物であることが確認できた。

[0084] また、この混合物を正極活物質として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図 7 (b) に示す通りであり、初期充電容量は約 1mAh/g、初期放電容量は約 40mAh/g となり、実施例 3 で得られた複合体を正極活物質とする場合と比較すると、初期充電容量及び初期放電容量がいずれも非常に低く、遊星ボールミルによる攪拌のみでは炭素を強固に接合できず、活物質の利用率を向上できないことが分かった。

[0085] 実施例 4 :

硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.4 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.1 g (硫化リチウム : アセチレンブラック (重量比) = 4 : 1) を原料として用い、通電焼結法による処理温度を 1200°C にすること以外は、実施例 1 と同様にして、硫化リチウム-炭素複合体を作製した。

[0086] 得られた複合体の X 線回折パターンを図 8 (g) に示す。この X 線回折パターンから明らかな通り、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、得られた複合体は、 Li_2S および炭素から成ることが分かった。通電焼結処理前後での重量変化は約 3% であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0087] また、実施例 1 と同様にして測定したタップ密度は、 $0.57\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例 4 で測定した通電焼結前の原料混合物のタップ密度 ($0.40\text{g}/\text{cm}^3$) と比較して非常に高い値であり、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行していることが確認できた。

[0088] また、上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、電解液を $1\text{M LiTFSI}/\text{TEGDME}$ (テトラエチレングリコールジメチルエーテル) とする以外は実施例 1 と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図 9 (g) に示す通りであり、初期充電容量は約 $630\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量は約 $260\text{mAh}/\text{g}$ 、10 サイクル後の放電容量は約 $170\text{mAh}/\text{g}$ であり、後述する比較例 4 で測定した通電焼結前の原料混合物を正極活物質とした場合の値 (図 9 (i)、初期充電容量 $0.9\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量 $98\text{mAh}/\text{g}$ 、10 サイクル後の放電容量 $6\text{mAh}/\text{g}$) に比べて著しく改善されていた。

[0089] 以上の結果から、本発明で採用する条件下において、通電焼結法で硫化リチウムと炭素を複合化させることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。

[0090] 実施例 5 :

硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.4 g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.1 g (硫化リチウム : アセチレンブラック (重量比)

＝4：1）を原料として用い、通電焼結法による処理温度を1000℃にすること以外は、実施例4と同様にして、硫化リチウム－炭素複合体を作製した。

[0091] 得られた複合体のX線回折パターンを図8（h）に示す。このX線回折パターンから明らかな通り、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、得られた複合体は、 Li_2S および炭素から成ることが分かった。通電焼結処理前後での重量変化は約3%であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0092] また、実施例4と同様にして測定したタップ密度は、 $0.61\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例4で測定した通電焼結前の原料混合物のタップ密度（ $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ ）と比較して非常に高い値であり、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行していることが確認できた。

[0093] また、上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、実施例4と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図9（h）に示す通りであり、初期充電容量は約1170mAh/g、初期放電容量は約280mAh/g、10サイクル後の放電容量は約170mAh/gであり、後述する比較例4で測定した通電焼結前の原料混合物を正極活物質とした場合の値（図9（i）、初期充電容量0.9mAh/g、初期放電容量98mAh/g、10サイクル後の放電容量6mAh/g）に比べて著しく改善されていた。

[0094] 以上の結果から、本発明で採用する条件下において、通電焼結法で硫化リチウムと炭素を複合化させることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。

[0095] 比較例4：

実施例4および実施例5と同様にして、硫化リチウム（ Li_2S ）（平均粒径 $16\mu\text{m}$ ） 0.4g とアセチレンブラック（AB）（比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$ ） 0.1g （硫化リチウム：アセチレンブラック（重量比）＝4：1）をアルゴンガス雰囲気グローブボックス内で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで十分に混合した。

[0096] この混合物について、通電焼結を行うことなく、そのままの状態に測定し

たX線回折パターンを図8 (i)に示す。図8 (i)に示す通り、 Li_2S 及び炭素由来のピークが認められる。

[0097] また、この混合物について、実施例4および実施例5と同様にしてタップ密度を測定した結果、 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ であり、実施例4および実施例5で得られた複合体と比較すると低密度の混合物であることが確認できた。

[0098] また、この混合物を正極材料として使用すること以外は、実施例4および実施例5と同様にして、充放電試験を行った。充放電特性は図9 (i)に示す通りであり、初期充電容量は約 $0.9\text{mAh}/\text{g}$ 、初期放電容量は約 $98\text{mAh}/\text{g}$ 、10サイクル後の放電容量 $6\text{mAh}/\text{g}$ であり、実施例4および実施例5で得られた複合体を正極活物質とする場合と比較すると、初期充電容量、初期放電容量、および10サイクル後の放電容量はいずれも非常に低く、遊星ボールミルによる攪拌のみでは炭素を強固に接合できず、活物質の利用率を向上できないことが分かった。

[0099] 実施例6：

硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.2g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2g (硫化リチウム：アセチレンブラック (重量比) = 1 : 1) を原料として用い、通電焼結法による処理温度を 1000°C にすること以外は、実施例1と同様にして、硫化リチウム-炭素複合体を作製した。

[0100] 得られた複合体のX線回折パターンを図10 (j)に示す。このX線回折パターンから明らかな通り、 Li_2S および炭素由来のピークが認められ、得られた複合体は、 Li_2S および炭素から成ることが分かった。通電焼結処理前後での重量変化は約3%であることから、両者の重量比は仕込み比のまま保たれていると考えられる。

[0101] また、実施例1と同様にして測定したタップ密度は、 $0.54\text{g}/\text{cm}^3$ であり、後述する比較例5で測定した通電焼結前の原料混合物のタップ密度 ($0.35\text{g}/\text{cm}^3$) と比較して高い値であり、硫化リチウムと炭素が接合して高密度化が進行していることが確認できた。

[0102] 上記方法で得られた複合体をリチウムイオン二次電池の正極活物質として

用い、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いて全固体リチウムイオン二次電池を作製した。電池の構成は図 1 1 に示す通りであり、PET 管の中に負極、電解質、正極、集電体を積層させ、上下を金属パンチで挟んだものである。具体的には、リチウムイオン伝導性固体電解質として市販の $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラス電解質を用い、これと上記方法で得られた複合体を重量比で電解質：複合体＝7：3 となるよう混合したものを正極層とした。この正極層を電解質層と積層させ、更に負極としてインジウム箔を電解質層側に積層した。最後に正極層側にチタン箔を集電体として積層し、全体を金属パンチで挟んで全固体電池を作製した。充放電試験は、電流密度 11.7mA/g において、カットオフ $0.4\text{--}3.5\text{V}$ における定電流測定で充電開始により行った。

[0103] 充放電特性は図 1 2 (j) に示す通りであり、初期充電容量は約 230mAh/g 、初期放電容量は約 190mAh/g 、10 サイクル後の放電容量は約 150mAh/g であり、後述する比較例 5 で測定した通電焼結前の原料混合物を正極活物質とした場合の値 (図 1 2 (k)、初期充電容量約 90mAh/g 、初期放電容量約 80mAh/g 、10 サイクル後の放電容量約 50mAh/g) と比較して著しく改善されていた。また、初期サイクルにおける充放電効率は約 85% であり、電解液を用いた場合 (例えば、実施例 1～5 では約 $20\sim 45\%$) と比較して著しく改善されていた。これは、電解液を用いた場合に起こり得る充電時の硫黄成分の溶出が抑止できたためであると考えられる。

[0104] 以上の結果から、本発明の方法によって硫化リチウムと炭素を複合化させて得られる複合体を正極活物質とすることによって、硫化リチウムの利用率を大きく向上できることが確認できた。また、電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いることによって、充放電効率に優れたリチウム二次電池を作製できることが確認できた。

[0105] 比較例 5：

実施例 6 と同様にして、硫化リチウム (Li_2S) (平均粒径 $16\mu\text{m}$) 0.2g とアセチレンブラック (AB) (比表面積 $68\text{m}^2/\text{g}$) 0.2g (硫化リチウム：アセチレンブラック (重量比)＝1：1) をアルゴンガス雰囲気グローブボックス

ス内で秤量し、ジルコニアポットに封入して遊星ボールミルで十分に混合した。

[0106] この混合物について、通電焼結を行うことなく、そのままの状態で測定したX線回折パターンを図10(k)に示す。図に示す通り、 Li_2S 及び炭素由来のピークが認められる。

[0107] また、この混合物について、実施例6と同様にしてタップ密度を測定した結果、 0.35g/cm^3 であり、実施例6で得られた複合体と比較すると低密度の混合物であることが確認できた。

[0108] この混合物を正極材料として使用すること以外は、実施例6と同様にして全固体リチウムイオン二次電池を作製し、充放電試験を行った。充放電特性は図12(k)に示す通りであり、初期充電容量は約 90mAh/g 、初期放電容量は約 80mAh/g 、10サイクル後の放電容量は約 50mAh/g であり、実施例6で得られた複合体を正極活物質とする場合と比較すると、初期充電容量、初期放電容量、および10サイクル後の放電容量は、いずれも低い値であった。この結果から、遊星ボールミルによる混合のみでは炭素を強固に接合できず、活物質の利用率を向上できないことが分かった。

符号の説明

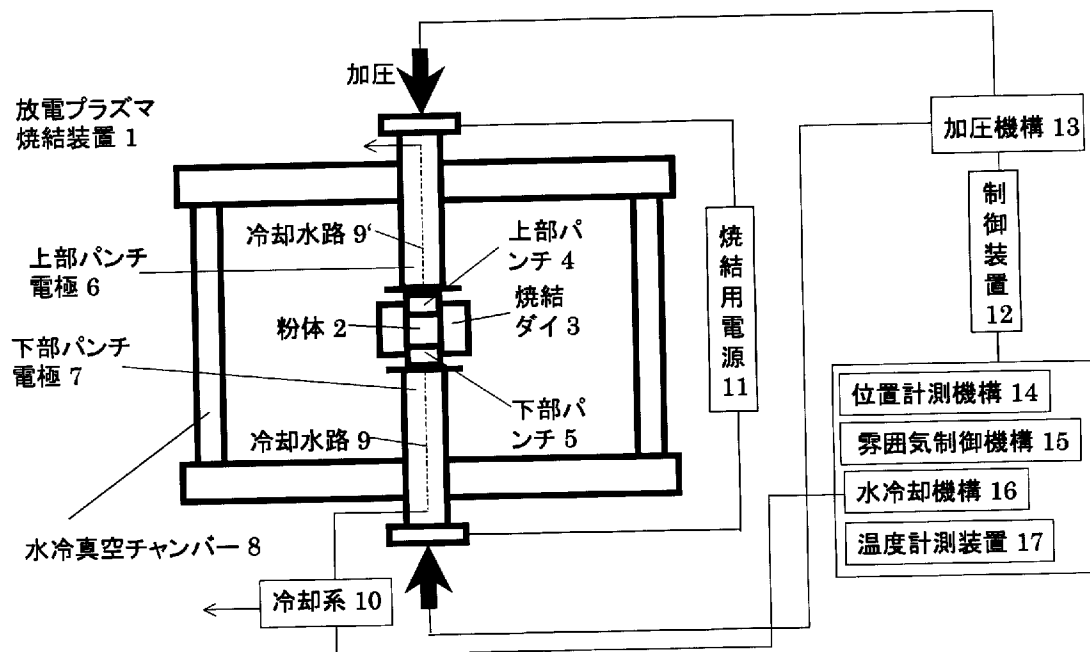
- [0109] 1 通電焼結装置
2 試料
3 ダイ（導電性容器）
4、5 パンチ
6、7 パンチ電極
8 水冷真空チャンバー
9 冷却水路
10、16 水冷却機構
11 焼結用電源
12 制御装置
13 加圧機構

- 1 4 位置計測機構
- 1 5 雰囲気制御機構
- 1 7 温度計測装置
- 1 8 金属パンチ
- 1 9 PET管
- 2 0 負極
- 2 1 リチウムイオン伝導性固体電解質
- 2 2 正極
- 2 3 集電体

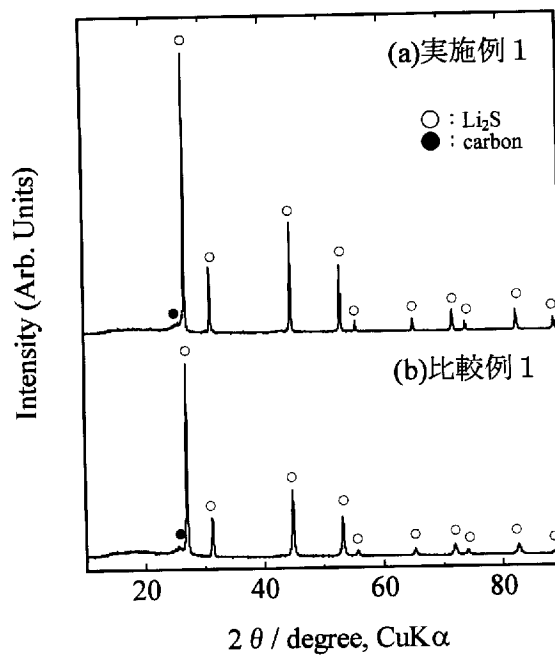
請求の範囲

- [請求項1] 硫化リチウムと炭素材料とが接合してなる複合体であって、炭素含有量が15～70質量%であり、タップ密度が、炭素含有量が30質量%以上の場合に0.4g/cm³以上であり、炭素含有量が30質量%未満の場合に0.5 g/cm³以上であることを特徴とする硫化リチウム－炭素複合体。
- [請求項2] 非酸化性雰囲気下において硫化リチウムと比表面積60m²/g以上の炭素材料の混合物を導電性を有する型に充填し、非酸化性雰囲気下において該混合物を加圧した状態で直流パルス電流を通電して、硫化リチウムと炭素材料を加熱反応させることを特徴とする請求項1に記載の硫化リチウム－炭素複合体の製造方法。
- [請求項3] 炭素材料がアセチレンブラックであって、炭素材料の使用量が、硫化リチウムと炭素材料の合計量を基準として、15～70質量%である請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 10MPa以上の加圧下において、700～1400℃で反応させる請求項2又は3に記載の方法。
- [請求項5] 請求項1に記載の硫化リチウム－炭素複合体を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- [請求項6] 請求項5に記載の正極活物質を構成要素とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 請求項5に記載の正極活物質とリチウムイオン伝導性固体電解質を構成要素として含む全固体リチウムイオン二次電池。
- [請求項8] リチウムイオン伝導性固体電解質が、硫黄を構成元素とする無機化合物を含む固体電解質である請求項7に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

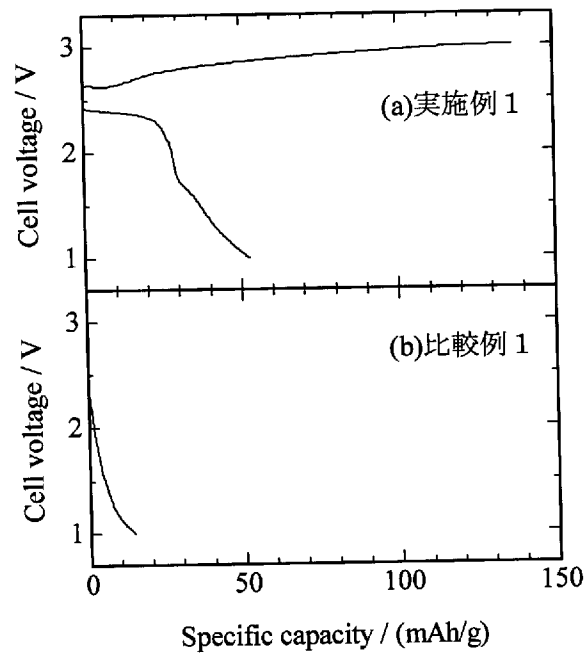
[図1]



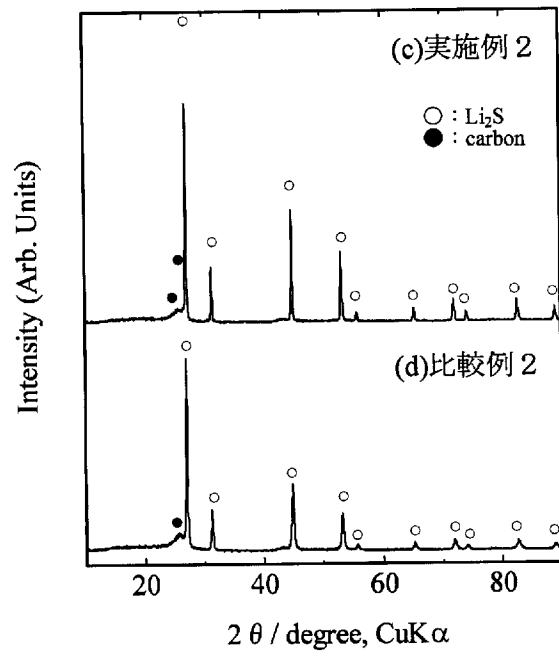
[図2]



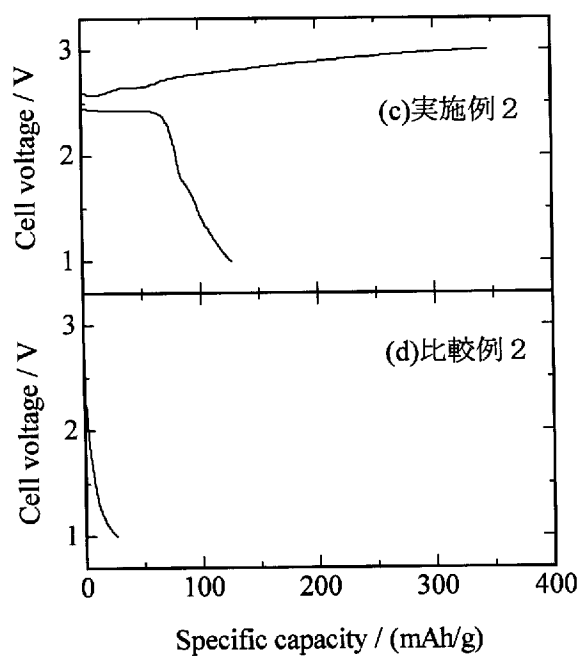
[図3]



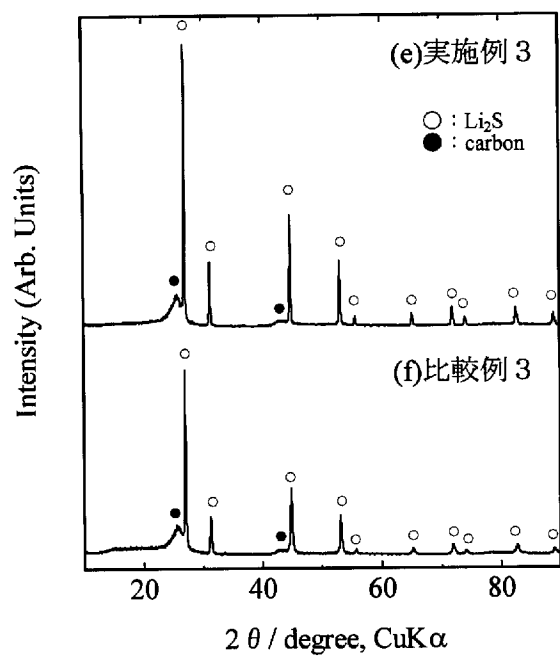
[図4]



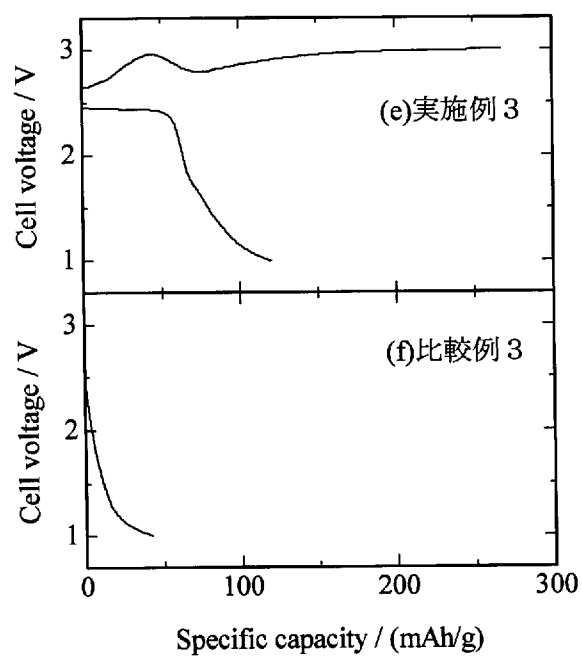
[図5]



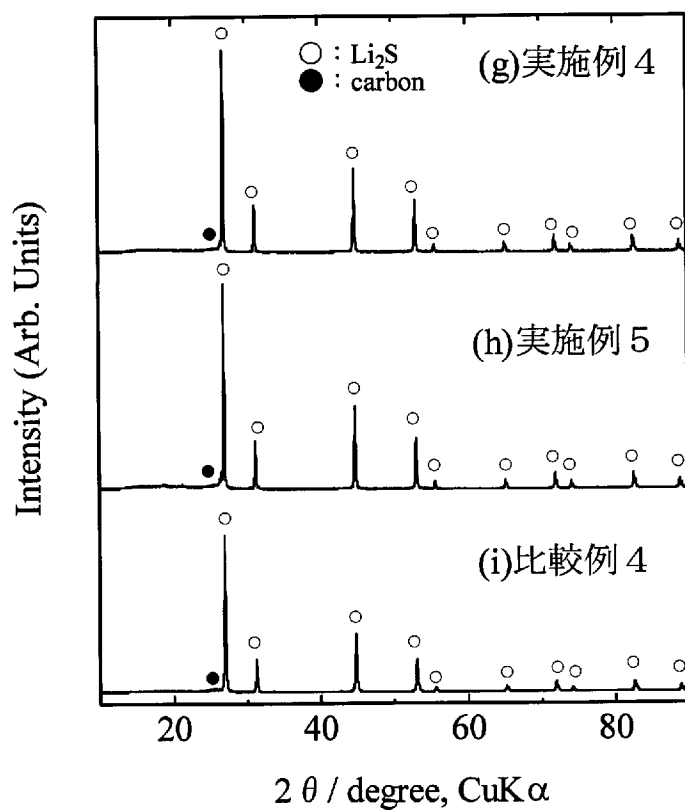
[図6]



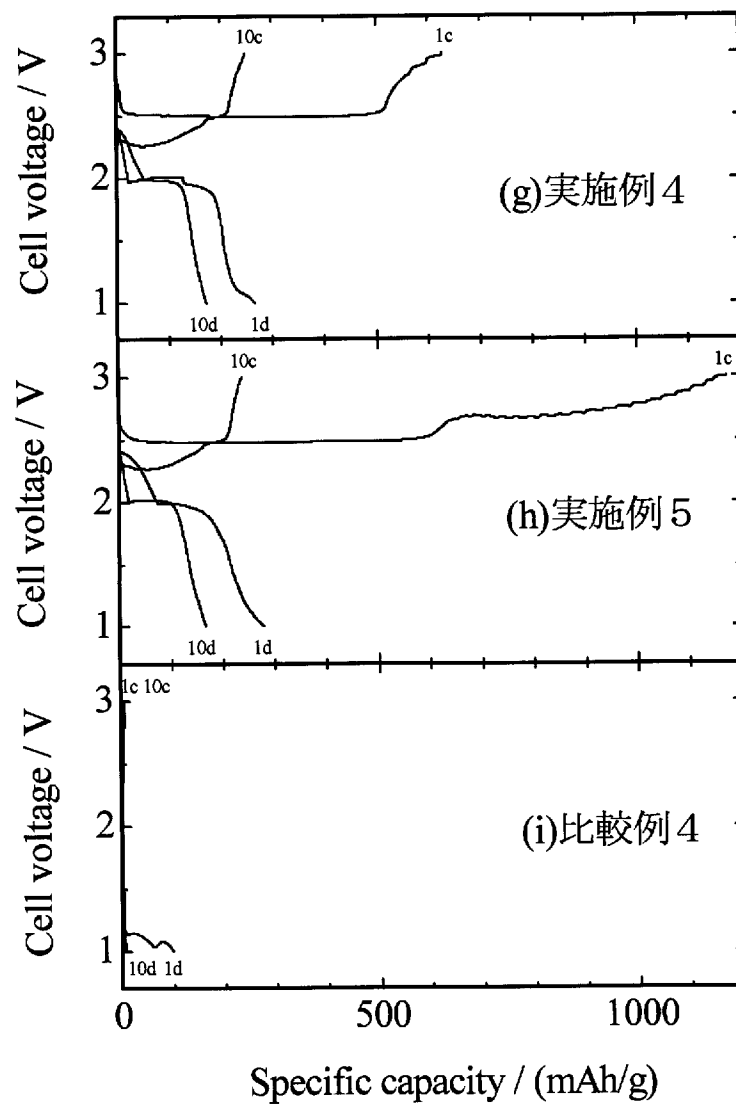
[図7]



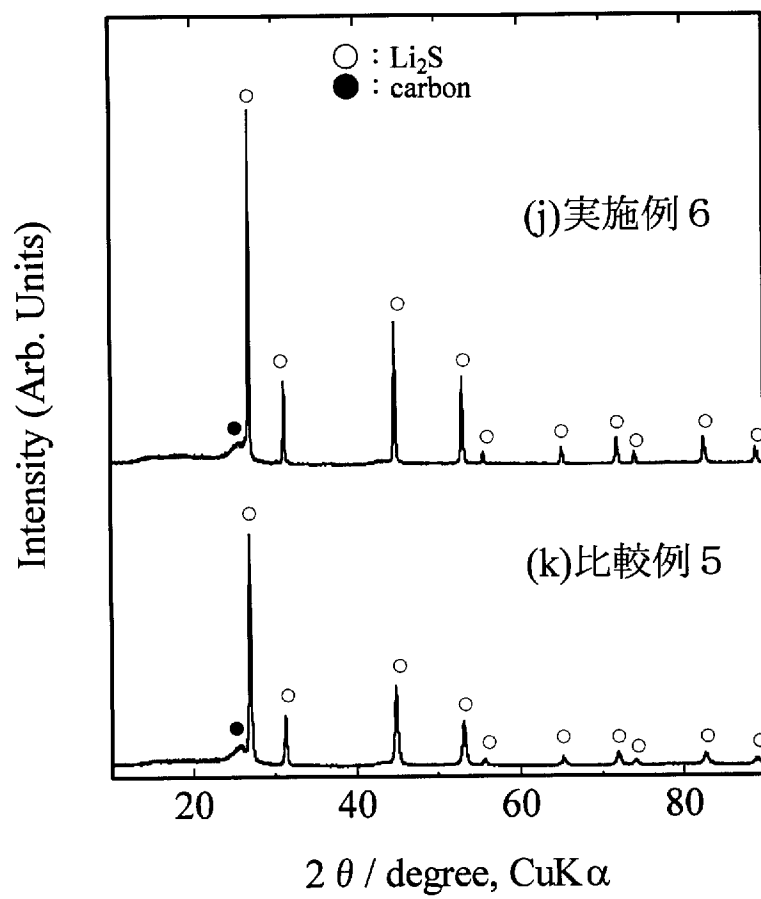
[図8]



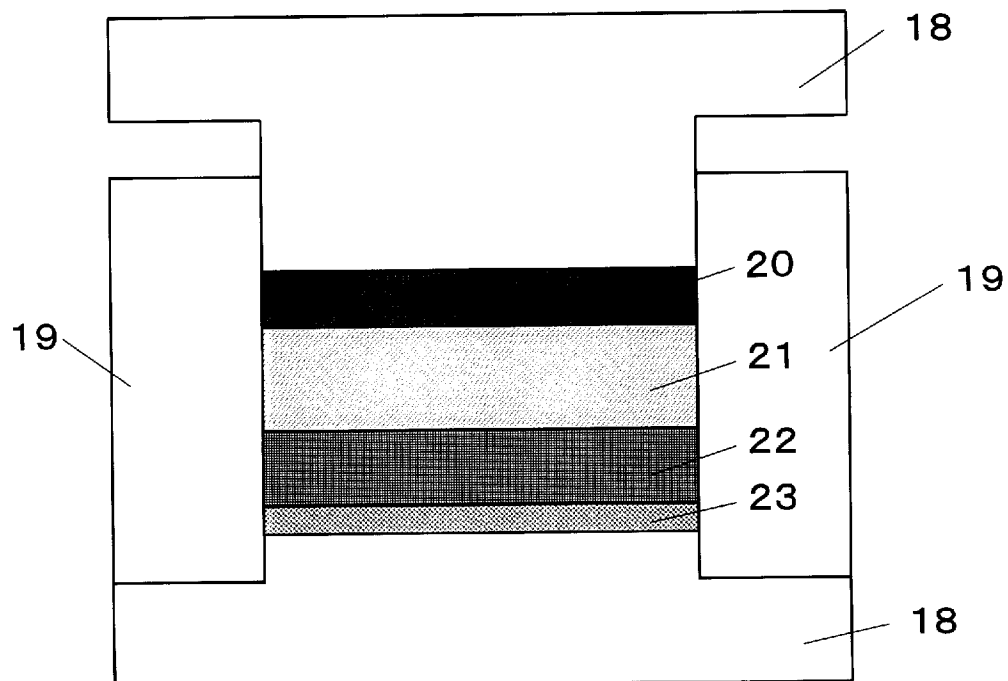
[図9]



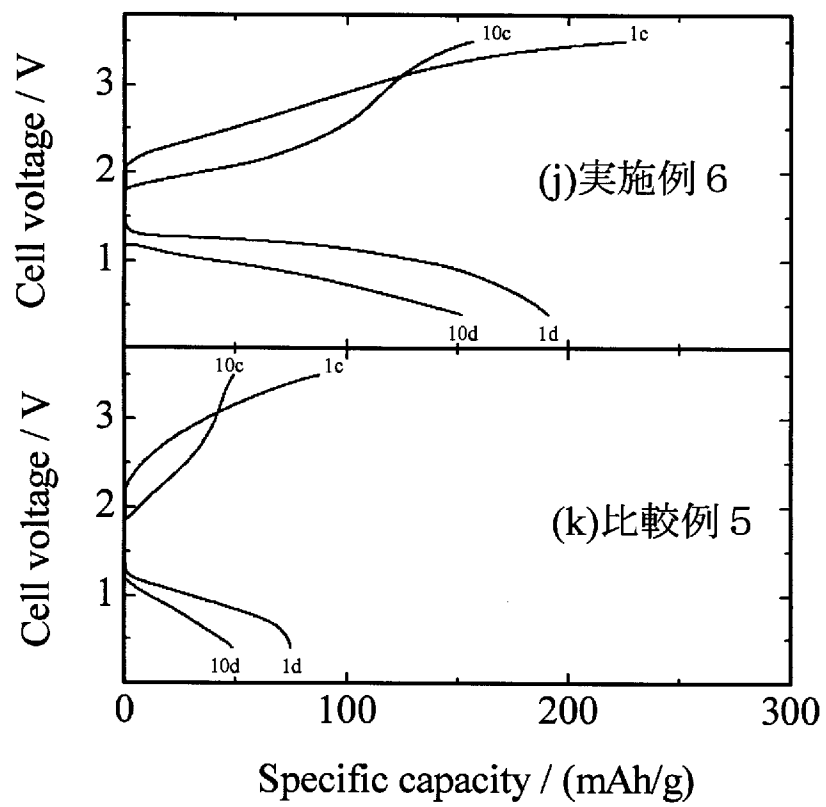
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2006.01)i, C01B17/22(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

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)

H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40, C01B15/00-23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 2006-164779 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2005-11696 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraphs [0017], [0024], [0025] (Family: none)	2, 4
P, A	JP 2009-64667 A (Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text (Family: none)	1-8



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

"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

27 October, 2009 (27.10.09)

Date of mailing of the international search report

10 November, 2009 (10.11.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064721

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-259629 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text & US 2005/0181277 A1 & KR 10-2006-0042942 A & CN 1655384 A	1-8
P,A	JP 2008-257962 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 23 October 2008 (23.10.2008), entire text (Family: none)	1-8
P,A	JP 2009-9905 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2006.01)i, C01B17/22(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/00-4/62, H01M10/36-10/40, C01B15/00-23/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 2006-164779 A（三洋電機株式会社）2006.06.22, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2005-11696 A（松下電器産業株式会社、住友金属鉱業株式会社）2005.01.13, 【0017】、【0024】、【0025】（ファミリーなし）	2, 4
PA	JP 2009-64667 A（財団法人地球環境産業技術研究機構、住友電気工業株式会社）2009.03.26, 全文（ファミリーなし）	1-8

☒ 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
「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矛盾するものではなく、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

2 7 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 5 5 9

C (続き) . 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 2005-259629 A (三洋電機株式会社) 2005. 09. 22, 全文 & US 2005/0181277 A1 & KR 10-2006-0042942 A & CN 1655384 A	1-8
PA	JP 2008-257962 A (株式会社村田製作所) 2008. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2009-9905 A (住友電気工業株式会社) 2009. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8