

(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
2014年10月9日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/162693 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001735
- (22) 国際出願日: 2014年3月26日(26.03.2014)
- (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 2013-077255 2013年4月2日(02.04.2013) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柳 和明 (YANAGI, Kazuaki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). ▲樋口 弘幸 (HIGUCHI, Hiroyuki); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 小鹿博道 (KOSHIKA, Hiromichi); 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP). 黒川 真一 (KUROKAWA, Shinichi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合材料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composite material which enables an all-solid-state battery to have high charge/discharge capacity and to use a negative electrode active material that does not contain lithium ions in the negative electrode, if used in the positive electrode of the all-solid-state battery. The present invention relates to a composite material which contains an alkali metal sulfide, a conductive assistant having pores, and a solid electrolyte. The alkali metal sulfide, the conductive assistant having pores and the solid electrolyte are complexed with each other, and the half width of the peak of the alkali metal sulfide as determined by X-ray diffraction is 1.0° or more.

(57) 要約: 本発明の目的は、全固体電池の正極に用いたときに充放電容量が高く、負極にリチウムイオンを含まない負極活物質を用いることができる複合材料を提供することである。本発明は、アルカリ金属硫化物、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、前記アルカリ金属硫化物、前記導電助剤及び前記固体電解質が複合化され、X線回折で測定した前記アルカリ金属硫化物のピークの半値幅が1.0°以上である複合材料に関する。



WO 2014/162693 A1

明 細 書

発明の名称： 複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池の正極材料として用いることのできる複合材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の移動通信、情報電子機器の発達に伴い、高容量かつ軽量なりチウム二次電池の需要が増加する傾向にある。室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質のほとんどが液体であり、市販されているリチウムイオン二次電池の多くが有機系電解液を用いている。この有機系電解液を用いたリチウム二次電池では、漏洩、発火・爆発の危険性があり、より安全性の高い電池が望まれている。固体電解質を用いた全固体電池では、電解質の漏洩や発火が起こりにくいという特徴を有するが、固体電解質のイオン伝導度は一般的に低く実用化が難しいのが現状である。

[0003] 固体電解質を用いた全固体リチウム電池では、従来、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の高いイオン伝導性を示す固体電解質として Li_3N をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックが知られている。しかし、分解電圧が低いため 3 V 以上で作動する電池を構成することができなかった。

[0004] 硫化物系固体電解質としては、特許文献 1 で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台の固体電解質が開示されており、また特許文献 2 では Li_2S と P_2S_5 から合成された電解質で同様に $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン伝導性が開示されている。さらに、特許文献 3 では Li_2S と P_2S_5 を 68～74 モル%：26～32 モル%の比率で合成した硫化物系結晶化ガラスで $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 台のイオン導電性を実現している。

[0005] 特許文献 2 に記載の全固体リチウム電池では、正極活物質にリチウムイオンが含まれないため、負極活物質にリチウムイオンを含む活物質が必要になる。しかし、リチウムイオンを含む負極活物質は少なく、選択の余地が少な

いという欠点があった。

[0006] 上記硫化物系固体電解質を用いて全固体リチウム電池を製造することも可能であるが、従来の全固体リチウム電池の正極はLCO等の酸化物系正極活物質と硫化物系固体電解質を用いて製造されていた（特許文献4）。

[0007] LCO等は理論容量が低く、高容量の全固体リチウム電池を得ることができない。これに対し、硫黄又は硫化リチウム、カーボン、及び無機固体電解質を正極に用いる全固体リチウム電池が開示されている（特許文献5、6）。しかし、硫黄重量あたりの充放電容量がより高い全固体リチウム電池が要求されている。

[0008] また、理論容量が高い非晶質の硫化リチウムと導電剤を混合して正極とする技術が開示されているが（特許文献7）、このような正極を用いたリチウムイオン電池は高レートで動作した際に充放電容量が低くなってしまいう欠点があった。

また、非特許文献1には、水素化トリエチルホウ素リチウム（LiEt₃BH）を利用した製造方法が記載されているが、この製造方法は大量合成が困難であった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平4-202024号公報
特許文献2：特開2002-109955号公報
特許文献3：特開2005-228570号公報
特許文献4：特開2008-226639号公報
特許文献5：特開2010-95390号公報
特許文献6：国際公開第2012/102037号パンフレット
特許文献7：特開2006-32143号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：「NEW METHODOLOGY FOR THE INTRODUCTION OF SULFUR INTO ORGANIC M

OLECULES」

発明の概要

[0011] 本発明の目的は、全固体電池の正極に用いたときに充放電容量が高く、負極にリチウムイオンを含まない負極活物質を用いることができる複合材料を提供することである。

[0012] 本発明によれば、以下の複合材料等が提供される。

1. アルカリ金属硫化物、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、前記アルカリ金属硫化物、前記導電助剤及び前記固体電解質が複合化され、

X線回折で測定した前記アルカリ金属硫化物のピークの半値幅が 1.0° 以上である複合材料。

2. 前記アルカリ金属硫化物の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に分散している1に記載の複合材料。

3. 前記アルカリ金属硫化物が硫化リチウムである1又は2に記載の複合材料。

4. 前記導電助剤が炭素材料である1～3のいずれかに記載の複合材料。

5. 前記導電助剤が活性炭である1～4のいずれかに記載の複合材料。

6. 前記固体電解質が硫化物系固体電解質である1～5のいずれかに記載の複合材料。

7. 前記固体電解質がLi、P及びSを含む硫化物系固体電解質である1～6のいずれかに記載の複合材料。

8. 前記固体電解質が、Li、P、S及びIを含む硫化物系固体電解質、Li、P、S及びBrを含む硫化物系固体電解質、又はLi、P、S及びClを含む硫化物系固体電解質である1～7のいずれかに記載の複合材料。

9. 前記固体電解質が少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料として得られるものであり、原料として用いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ である1～8のいずれかに記載の複合材料。

10. 前記固体電解質の一次粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である

1～9のいずれかに記載の複合材料。

11. 1～10のいずれかに記載の複合材料から得られる電極。

12. 11に記載の電極を正極層として含むリチウムイオン電池。

13. 硫黄、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、前記硫黄、前記導電助剤及び前記固体電解質が複合化され、前記硫黄の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に存在する複合材料前駆体を、

アルカリ金属と反応させることを含む複合材料の製造方法。

14. 下記工程（A）及び（B）を含む13に記載の複合材料の製造方法。

（A） 硫黄、及び細孔を有する導電助剤を含み、前記硫黄及び前記導電助剤が複合化され、前記硫黄の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に存在する硫黄－導電助剤複合体を、固体電解質と複合化して複合材料前駆体を製造する工程

（B） 前記複合材料前駆体をアルカリ金属と反応させる工程

15. 下記工程（A-1）、（A-2）及び（B）を含む13又は14に記載の複合材料の製造方法。

（A-1） 硫黄と、細孔を有する導電助剤を複合化して、硫黄－導電助剤複合体を製造する工程

（A-2） 前記硫黄－導電助剤複合体を固体電解質と複合化して、複合材料前駆体を製造する工程

（B） 前記複合材料前駆体をアルカリ金属と反応させる工程

16. 前記アルカリ金属がリチウム金属である13～15のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

17. 前記導電助剤が炭素材料である13～16のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

18. 前記導電助剤が活性炭である13～17のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

19. 前記固体電解質が硫化物系固体電解質である13～18のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

20. 前記固体電解質が、Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質である13～19のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

21. 前記固体電解質が、少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料として得られるものであり、原料として用いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $Li_2S : P_2S_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ である13～20のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

22. 前記固体電解質の一次粒子径が $0.1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下である13～21のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

23. 前記複合材料前駆体とアルカリ金属との反応を、前記複合材料前駆体と前記アルカリ金属のみを単に混合して行う13～22のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

24. 前記複合材料前駆体とアルカリ金属との反応を、ボールを入れない遊星型ボールミルにより混合して行う13～23のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

25. 前記複合材料前駆体とアルカリ金属との反応を、前記複合材料前駆体を含む成形体とアルカリ金属との反応により行う、13～22のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

26. 前記成形体とアルカリ金属との反応を、前記成形体とアルカリ金属箔とを圧着することにより行う、13～22及び25のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

[0013] 本発明によれば、全固体電池の正極に用いたときに充放電容量が高く、負極にリチウムイオンを含まない負極活物質を用いることができる複合材料が提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の複合材料は、アルカリ金属硫化物、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、アルカリ金属硫化物、導電助剤及び固体電解質が複合化されている。

また、X線回折(XRD)で測定したアルカリ金属硫化物のピークの半値

幅が 1.0° 以上である。

[0015] 「複合化されている」とは、アルカリ金属硫化物、細孔を有する導電助剤及び固体電解質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、XRDによる組成の観察や、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。

[0016] 本発明の複合材料は、XRD測定におけるアルカリ金属硫化物のピーク半値幅が 1.0° 以上と大きく、ピークがブロードである。このことは、結晶構造の成長が抑制されていること、即ち、結晶が小さいことを意味する。結晶が小さいほどLiイオンの移動が容易で、かつ分散性に優れる。その結果、全固体電池の正極材に用いた場合の性能、特に硫黄重量あたりの充放電容量に優れる。

また、上記複合材料において、好ましくはアルカリ金属硫化物の少なくとも一部が導電助剤の細孔の内部に存在し、微分散している。このことは、XRDによる結晶ピーク強度の観察や、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。

[0017] XRD測定におけるアルカリ金属硫化物のピーク半値幅は、好ましくは 1.3° 以上、より好ましくは 1.6° 以上である。また、通常 10.0° 以下である。

アルカリ金属硫化物のピーク半値幅は、実施例に記載の方法で測定する。尚、複数あるアルカリ金属硫化物のピークのうち、少なくとも1つのピークのピーク半値幅が 1.0° 以上であればよい。アルカリ金属硫化物のピーク半値幅は、すべてのピークが同様に变化する。例えば、複合材料内におけるアルカリ金属硫化物の分散性が高くなる程、すべてのピーク半値幅は大きくなる傾向にある。半値幅を測定するピークは、アルカリ金属硫化物以外の相に起因するピークと干渉せず、また、より強度の強いピークであることが好ましい。

[0018] アルカリ金属硫化物は、特に制限しない。例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、硫化フランシウム

ム等を挙げることができ、好ましくは、硫化リチウム、硫化ナトリウムであり、より好ましくは硫化リチウムである。

[0019] また、上記の複合材料は、アルカリ金属硫化物の量論比以上にアルカリ金属を含むことができる。例えば、 Li_2S の場合、 $Li : S$ のモル比は2 : 1であるが、例えば2.1 : 1 ~ 6 : 1の割合で Li を過剰にドーピングさせることができる。この理由は、 Li 金属が上記の複合材料に微分散することによって推察される。

[0020] 導電助剤は、複数の細孔を有する電子伝導性のある材料であればよいが、炭素材料が好ましい。

導電助剤のBET比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、最も好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

$0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるとアルカリ金属硫化物と複合化しにくくなる恐れがあり、 $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると嵩高くて取り扱いが難しくなる恐れがある。

[0021] 導電助剤の細孔は、平均直径が好ましくは 1 nm 以上 40 nm 以下、より好ましくは 1 nm 以上 20 nm 以下である。このようにすることで、得られた複合材料を電極に用いた場合に充放電容量を高めることができる。

[0022] BET比表面積及び細孔の平均直径は、複合材料を液体窒素下において、複合材料に窒素ガスを吸着させて得られる窒素吸着等温線を用いて測定することができる。具体的には、BET法によりBET比表面積、BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法により細孔の平均直径を求めることができる。

[0023] 上記のBET比表面積と細孔を満足する炭素材料としては、特に限定されないが、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、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、活性炭等が挙げられる。

また、これらの複合材を用いることもできる。

- [0024] メソポーラス炭素は、例えば以下の文献に記載の製法で得られる二次元又は三次元的に細孔を有する炭素材料である：例えば、S. J. Sang, S. H. Joo, R. Ryoo, et., J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 10712-10713、及びT. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, et., J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 13664-13665
- [0025] 固体電解質としては、無機系固体電解質が好ましい。無機系固体電解質としては酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質が挙げられるが、硫化物系固体電解質がより好ましい。
- [0026] 硫化物系固体電解質としては、Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質が好ましい。Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質としては、少なくとも Li_2S を原料とする硫化物系固体電解質がさらに好ましい。 Li_2S を原料とする硫化物系固体電解質としては、 Li_2S とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質がより好ましい。 Li_2S とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質としては、 Li_2S とその他硫化物のモル比が、50:50~95:5であるものが特に好ましい。
- [0027] また、 Li_2S とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質としては、少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料とする硫化物系固体電解質が好ましい。
- 少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料とする硫化物系固体電解質としては、原料として用いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $Li_2S:P_2S_5=60:40\sim 82:18$ となる硫化物系固体電解質が好ましく、 $Li_2S:P_2S_5=60:40\sim 80:20$ となる硫化物系固体電解質がより好ましく、さらにより好ましくは、 Li_2S と P_2S_5 のモル比が $Li_2S:P_2S_5=65:35\sim 78:22$ である硫化物系固体電解質である。
- [0028] また、少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料とする硫化物系固体電解質としては、 Li_2S と P_2S_5 を原料とする硫化物系固体電解質が好ましい。
- Li_2S と P_2S_5 を原料とする硫化物系固体電解質としては、原料として用

いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ となる硫化物系固体電解質が好ましく、より好ましくは、 Li_2S と P_2S_5 のモル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 65 : 35 \sim 78 : 22$ である。即ち、硫化物系固体電解質に含まれる Li 、 P 及び S を、 Li_2S と P_2S_5 の比に換算した場合に、モル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ となる硫化物系固体電解質が好ましく、より好ましくは、 Li_2S と P_2S_5 のモル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 65 : 35 \sim 78 : 22$ である硫化物系固体電解質である。

[0029] 固体電解質には、 Li_2S と P_2S_5 の他、さらにハロゲン化物を添加してもよい。ハロゲン化物としては LiI 、 LiBr 、 LiCl 等が挙げられる。ハロゲン化物を添加した固体電解質として、具体的には、 Li 、 P 、 S 及び I を含む硫化物系固体電解質、 Li 、 P 、 S 及び Br を含む硫化物系固体電解質、 Li 、 P 、 S 及び Cl を含む硫化物系固体電解質が挙げられる。

[0030] Li_2S 及び P_2S_5 のモル量の合計に対するハロゲン化物のモル量の比は、好ましくは $[\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5] : \text{ハロゲン化物} = 50 : 50 \sim 99 : 1$ であり、より好ましくは $[\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5] : \text{ハロゲン化物} = 60 : 40 \sim 98 : 2$ であり、さらに好ましくは $[\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5] : \text{ハロゲン化物} = 70 : 30 \sim 98 : 2$ であり、特に好ましくは $[\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5] : \text{ハロゲン化物} = 80 : 20 \sim 98 : 2$ である。

[0031] 固体電解質としては、具体的には $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}_6$ 等の硫化物系固体電解質、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 等の酸化物系固体電解質が挙げられる。

[0032] 固体電解質は、MM（メカニカルミリング）法、熔融法他による製造方法で得られたガラス状態のものでも、加熱処理により得られたガラスセラミック状態のものでもあってもよい。ガラスセラミック状態の固体電解質の具体例としては、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造をとる固体電解質が挙げられる。その他の具体例としては、 Li_3PS_4 結晶構造、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造、 Li_7PS_6 結晶構造、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンII型の結晶構造（Kann

ら、Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 参照) が挙げられる。

[0033] 固体電解質の形状、サイズ等は特に限定されないが、一次粒子径が0.1 μm 以上100 μm 以下であるものが好ましく、0.1 μm 以上20 μm 以下のものがより好ましい。

[0034] 本発明の複合材料の製造方法は、硫黄、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質が複合化され、硫黄の少なくとも一部が導電助剤の細孔の内部に存在する材料（複合材料前駆体）を、アルカリ金属と反応させる工程を含む。

[0035] (1) 複合材料前駆体とアルカリ金属の反応

複合材料前駆体とアルカリ金属の反応方法は、複合材料前駆体とアルカリ金属を単に混合する方法や外部回路を通じて放電反応する方法が挙げられる。好ましくは、複合材料前駆体とアルカリ金属のみを単に混合する方法が挙げられる。アルカリ金属の反応性が高いためである。アルカリ金属の形態は箔でもよく、フレーク状又は顆粒でも粉末でもよい。

また、複合材料前駆体をそのままアルカリ金属と反応させてもよく、複合材料前駆体をいったん成形体としてからアルカリ金属と反応させてもよい。例えば、複合材料前駆体をいったん成形体としてから、アルカリ金属、具体的にはアルカリ金属箔と圧着することにより反応させることができる。

アルカリ金属としては、Li, Na, K, Rb等が挙げられ、Liが好ましい。アルカリ金属は、複合材料前駆体100重量部に対して通常10~50重量部用いる。

[0036] 具体的な混合方法としては、ボールを入れないミル、例えば遊星型ボールミル（メディアレスボールミル）により複合材料前駆体とアルカリ金属を接触・混合する方法が好ましい。

[0037] メディアレスボールミルとすることにより、後述する硫黄-導電助剤複合体を製造した際の硫黄の状態、即ち硫黄が導電助剤中の細孔中に微分散している状態を最終段階まで維持できるため好ましい。

一方、本願比較例 1、2（特許文献 6 に対応）のように、複合材料の製造の最終段階でメカニカルミリングを行うと、アルカリ金属硫化物の分散状態を維持できない場合がある。この場合、XRD 測定におけるアルカリ金属硫化物のピーク半値幅は 0.6 程度となってしまう。

アルカリ金属箔と圧着する場合は、その圧力は 1 MPa 以上 1000 MPa 以下であることが好ましく、5 MPa 以上 500 MPa 以下がより好ましく、10 MPa 以上 60 MPa がさらに好ましい。

その際の温度は、0℃以上 200℃以下であることが好ましく、10℃以上 180℃以下であることがより好ましい。

複合材料前駆体にアルカリ金属箔を圧着するのは、複合材料前駆体の集電体側でも、固体電解質層側でもよい。尚、成形体上に残存するアルカリ金属箔は少ない方が好ましい。

[0038] (2) 複合材料前駆体の製造方法

複合材料前駆体は、硫黄、及び細孔を有する導電助剤が複合化され、硫黄の少なくとも一部が導電助剤の細孔の内部に存在する材料（硫黄-導電助剤複合体）を、固体電解質と複合化して製造することができる。

硫黄-導電助剤複合体と固体電解質の複合化方法としては、遊星型ボールミルで混合して複合化する方法等が挙げられる。固体電解質は上記と同じものを用いることができる。

[0039] (3) 硫黄-導電助剤複合体の製造方法

硫黄-導電助剤複合体は、硫黄と、細孔を有する導電助剤を複合化して製造することができる。

硫黄と導電助剤の複合化方法としては、硫黄と導電助剤を遊星型ボールミルで混合し複合化する方法、硫黄の融点以上の熱処理を行うことで複合化する方法、導電助剤共存下で硫黄を溶媒に溶解し、乾燥することで複合化する方法等が挙げられ、複数の方法を組み合わせることができる。

[0040] 複合材料前駆体 100 重量部に対して、通常、硫黄が 10～80 重量部、導電助剤が 10～50 重量部、固体電解質が 10～80 重量部となるように

用いる。

[0041] 本発明の複合材料は、電極として用いることができる。

電極として用いる場合、本発明の複合材料を通常の方法でプレス成形して、シート状の電極とする方法等により電極を製造することができる。

また、複合材料及び複合材料を含む電極材料を集電体上に膜状に形成して電極とする方法が挙げられる。製膜方法としては、エアロゾルデポジション法、スクリーン印刷法、コールドスプレー法等が挙げられる。さらに、溶媒に分散又は一部を溶解させてスラリー状にして塗布する方法が挙げられる。必要に応じてバインダーを混合してもよい。

[0042] 上記の集電体としては、ステンレス鋼、金、白金、銅、亜鉛、ニッケル、スズ、アルミニウム又はこれらの合金等からなる板状体、箔状体、網目状体等が使用できる。

電極として用いる場合、層厚みは電池設計に応じて適宜に選定すればよい。

[0043] 上記の電極は、リチウムイオン電池の正極層として用いることができる。

この場合、リチウムイオン電池の他の構成は本技術分野にて公知のものが使用でき、負極活物質にリチウムイオンを含まない負極層を選択できる。

[0044] 負極は、通常の電池に使用できるものであれば、特に制限されない。負極活物質と固体電解質を混合した負極合剤からなるものでもよい。

[0045] 負極活物質としては、市販されているものを使用できる。例えば、炭素材料、Sn金属、In金属、Si金属、これらの金属に合金等を使用できる。具体的には、天然黒鉛や各種グラファイト、Si, Sn, Al, Sb, Zn, Bi等の金属粉、SiAl, Sn₅Cu₆, Sn₂Co, Sn₂Fe等の金属合金、その他アモルファス合金やメッキ合金が挙げられる。

また、これらのLi合金を用いることもできる。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が数 μm ~80 μm のもの、例えば1 μm ~80 μm のもの、2 μm ~70 μm のものを好適に使用できる。

[0046] 固体電解質は特に制限はなく、公知のものが使用できる。例えば、酸化物

系固体電解質、硫化物系固体電解質、ポリマー系電解質が好ましく、イオン伝導度の観点から硫化物系固体電解質がより好ましい。この硫化物系固体電解質は上記の複合材料に使用するものが好ましい。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ のもの、例えば $0.5\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$ のもの、 $1\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ のものを好適に使用できる。また平均粒径は、実施例に記載の測定方法を用いることができる。

[0047] リチウム電池の製造方法は、特に制限されない。例えば、正極集電体上に本発明の複合材料を含む電極からなる正極層を形成したシートに固体電解質層を形成し、予め形成した負極集電体上に負極層を形成したシートを積層し、プレスする方法等が挙げられる。

上記固体電解質層は、固体電解質を含む。固体電解質は特に制限はなく、上記の負極合材に使用するものを使用できる。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ のもの、例えば $0.5\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$ のもの、 $1\ \mu\text{m}\sim 60\ \mu\text{m}$ のものを好適に使用できる。また平均粒径は、実施例に記載の測定方法を用いることができる。

実施例

[0048] 製造例1 [固体電解質の製造]

(1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報における第1の態様(2工程法)の方法に従って製造した。具体的には、攪拌翼のついた10リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)及び水酸化リチウム287.4g(12モル)を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/分の供給速度で2時間吹き込んだ。続いてこの反応液を窒素気流下(200cc/分)昇温し、反応した水酸化リチウムを脱硫化水素化し硫化リチウムを得た。昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃に達

した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。水硫化リチウムの脱硫化水素反応が終了後（約80分）に反応を終了し、硫化リチウムを得た。

[0049] (2) 硫化リチウムの精製

上記で得られた500 mLのスラリー反応溶液（NMP-硫化リチウムスラリー）中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP 100 mLを加え、105°Cで約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100 mLを加え、105°Cで約1時間攪拌し、その温度のままNMPをデカンテーションし、同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下230°C（NMPの沸点以上の温度）で硫化リチウムを常圧下で3時間乾燥した。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。

亜硫酸リチウム（ Li_2SO_3 ）、硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）、チオ硫酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）の各硫黄酸化物、及びN-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）の含有量は、イオンクロマトグラフ法により定量した。その結果、硫黄酸化物の総含有量は0.13質量%であり、LMABは0.07質量%であった。このようにして精製した Li_2S を、以下の実施例で使用した。

[0050] (3) 固体電解質の製造

上記で製造した平均粒径30 μm 程度の精製 Li_2S 2.54 gと平均粒径50 μm 程度の P_2S_5 （アルドリッチ社製）67.46 gを10 mm ϕ アルミナボール175個が入った500 mLアルミナ製容器に入れ密閉した。上記計量、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去して使用した。

この密閉したアルミナ容器を、遊星ボールミル（レッチェ社製PM400）にて室温下、36時間メカニカルミリング処理することで白黄色の固体電解質ガラス粒子を得た。このときの回収率は78%であった。

得られた固体電解質ガラス粒子のX線回折測定（ $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）を行なった結果、原料 Li_2S のピークは観測されず、固体電解質ガ

ラスに起因するハローパターンであった。

[0051] 得られた固体電解質ガラス粒子をグローブボックス内 Ar 雰囲気下で SUS 製チューブに密閉し、300℃2時間の加熱処理を施し、電解質ガラスセラミック粒子（平均粒径14.52μm）を得た。

尚、平均粒径は、粒度分布測定装置（Mastersizer 2000（Malvern社製））を用い、測定範囲0.02μm~2000μmで測定した。

得られた固体電解質ガラスセラミック粒子について、X線回折測定を実施したところ、 $2\theta = 17.8, 18.2, 19.8, 21.8, 23.8, 25.9, 29.5, 30.0 \text{ deg}$ にピークが観測された。このことから、得られた固体電解質ガラスセラミック粒子は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶ができていることが分かる。

また、この固体電解質ガラスセラミック粒子の伝導度を評価したところ、伝導度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0052] 製造例2 [固体電解質の製造]

製造例1（2）で作製した平均粒径30μm程度の Li_2S 3.34gと平均粒径50μm程度の P_2S_5 （アルドリッチ社製）5.27gと LiBr （アルドリッチ社製）1.40gを10mmφアルミナボール600gが入った500mlアルミナ製容器に入れ密閉した。上記計量、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものを用了。

この密閉したアルミナ容器を、遊星ボールミル（伊藤製作所製LP-4）にて室温下、20時間メカニカルミリング処理することで白黄色の固体電解質ガラス粒子を得た。このときの回収率は65%であった。

上記固体電解質ガラス粒子をグローブボックス内 Ar 雰囲気下で SUS 製チューブに密閉し、220℃、2時間の加熱処理を施し電解質ガラスセラミック粒子を得た。この固体電解質ガラスセラミック粒子の伝導度は、 $0.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0053] 製造例3 [硫黄-導電助剤複合体の製造]

硫黄（アルドリッチ製、純度99.998%）35.0gと、導電助剤として細孔を有する高比表面積の活性炭であるマックスソープMSC30（以下適宜「MSC30」という。関西熱化学株式会社製、BET比表面積：3000m²/g）15.0gを遊星ボールミルで2分間混合した。この硫黄とMSC30の混合物をステンレス容器に入れ、60℃で10分、150℃で6時間、300℃で2時間45分間熱処理を行い、室温に冷却して、硫黄-導電助剤複合体を回収した。

[0054] 製造例4 [複合材料前駆体の製造]

製造例3で作製した硫黄-導電助剤複合体5.00g、製造例2で作製した固体電解質5.00g、直径10mmのアルミナボール600gを500mlアルミナ製容器に入れ、20時間メカニカルミリング処理することで、硫黄、導電助剤及び固体電解質の複合体（複合材料前駆体）を得た。

[0055] 製造例5 [固体電解質の製造]

製造例1（2）で作製した平均粒径30μm程度のLi₂S 3.90gと平均粒径50μm程度のP₂S₅（アルドリッチ社製）6.10gを、直径10mmアルミナボール600gが入った500mlアルミナ製容器に入れ密閉した。上記計量、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものをを用いた。

この密閉したアルミナ容器を、遊星ボールミル（伊藤製作所製LP-4）にて室温下、20時間メカニカルミリング処理することで白黄色の固体電解質ガラス粒子を得た。このときの回収率は65%であった。

この固体電解質ガラスセラミック粒子の伝導度は、 $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0056] 製造例6 [複合材料前駆体の製造]

製造例3で得られた硫黄-導電助剤複合体5.00g、製造例5で作製した固体電解質5.00g、直径10mmのアルミナボール600gを500mlアルミナ製容器に入れ、20時間メカニカルミリング処理することで、

硫黄、導電助剤及び固体電解質の複合体（複合材料前駆体）を得た。

[0057] 実施例 1

以下、本発明の複合正極材料の実施例について説明する。尚、全実施例・比較例で作製したリチウムイオン電池の 0.2 C 放電容量、1 C 放電容量及び 2 C 放電容量の測定方法は以下の通りである。

[0058] 対極電極が In/Li 合金の場合

0.2 C 放電容量は 0.785 mA の定電流放電で、終止電圧 0.5 V までの放電容量を測定した。同様に 1 C 放電容量は 3.927 mA の定電流放電で、終止電圧 0.5 V までの放電容量を測定した。2 C 放電容量は 7.854 mA の定電流放電で、終止電圧 0.5 V までの放電容量を測定した。放電容量は、北斗電工（株）製：HJ1005SM8 を用いて測定した。

[0059] 対極電極が $\text{Si} + \text{SE}$ （又は $\text{Si} + \text{SE} + \text{Li}$ ）の場合

0.2 C 放電容量は 0.400 mA の定電流放電で、終止電圧 0.6 V までの放電容量を測定した。同様に 1 C 放電容量は 2.0 mA の定電流放電で、終止電圧 0.6 V までの放電容量を測定した。2 C 放電容量は 4.0 mA の定電流放電で、終止電圧 0.5 V までの放電容量を測定した。放電容量は、北斗電工（株）製：HJ1005SM8 を用いて測定した。

[0060] [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例 4 で作製した複合材料前駆体 7.00 g と、0.1 mm t、3 mm 四方の Li 箔（本城金属株式会社製）1.06 g を 500 ml アルミナ製容器に入れ、薬匙で 15 分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で 17 時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。

[0061] この複合正極材料について、XRD（X線回折）測定で硫化リチウムの $hk\ell = 220$ 面のピーク半値幅（ 2θ deg）を測定したところ、 1.591° であった。

XRDの測定条件は、以下の通りである。尚、以下の全実施例、比較例も同様である。

装置：リガクSmartlab

管電圧：45kV

管電流：200mA

スリット：soller slit 5.0°

スキャンスピード(2θ/θ)：2°/min

ステップ幅(2θ/θ)：0.02°

X線源：CuKα：λ=1.5418Å

[0062] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にIn/Li合金を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0063] 実施例2 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例4で作製した複合材料前駆体0.850gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔(本城金属株式会社製)0.206gを50mlアルミナ製容器に入れ、葉匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムのhkl=220面のピーク半値幅を測定したところ、1.808°であった。

[0064] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0065] 実施例3 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例4で作製した複合材料前駆体0.850gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔(本城金属株式会社製)0.348gを50mlアルミナ製

容器に入れ、薬匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムのhkl=220面のピーク半値幅を測定したところ、 1.826° であった。

[0066] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0067] 実施例4 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例4で作製した複合材料前駆体0.850gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔（本城金属株式会社製）0.155gを50mlアルミナ製容器に入れ、薬匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムのhkl=220面のピーク半値幅を測定したところ、 1.800° であった。

[0068] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材にシリコン粉末100重量部に対して17重量部のLi箔を貼付した負極合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0069] 実施例5 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例4で作製した複合材料前駆体0.850gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔（本城金属株式会社製）0.180gを50mlアルミナ製容器に入れ、薬匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミ

ナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料を、XRD測定で硫化リチウムの $hkl = 220$ 面のピーク半値幅を測定したところ、 1.671° であった。

[0070] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材にシリコン粉末100重量部に対して6重量部のLi箔を貼付した負極合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0071] 実施例6 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例6で作製した複合材料前駆体8.684gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔（本城金属株式会社製）1.316gを500mlアルミナ製容器に入れ、葉匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムの $hkl = 220$ 面のピーク半値幅を測定したところ、 1.591° であった。

[0072] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材にシリコン粉末100重量部に対して17重量部のLi箔を貼付した負極合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0073] 実施例7 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例6で作製した複合材料前駆体0.850gと、0.1mmt、3mm四方のLi箔（本城金属株式会社製）0.129gを50mlアルミナ製容器に入れ、葉匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミ

ナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムの $hkl = 220$ 面のピーク半値幅を測定したところ、 1.939° であった。

[0074] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材にシリコン粉末100重量部に対して17重量部のLi箔を貼付した負極合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0075] 実施例8 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

製造例6で作製した複合材料前駆体1.700gと、0.1mm厚、3mm四方のLi箔（本城金属株式会社製）0.696gを50mlアルミナ製容器に入れ、薬匙で15分攪拌し、蓋をして密封した。この密閉したアルミナ容器を、セラミックボールを入れない遊星ボールミル装置で17時間攪拌処理し、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質の複合正極材料を作製した。尚、硫化リチウム、導電助剤及び固体電解質が複合化されていることは走査型電子顕微鏡を用いて確認した。この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムの $hkl = 220$ 面のピーク半値幅を測定したところ、 2.051° であった。

[0076] 正極層にこの複合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0077] 比較例1 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

国際公開2012/102037号パンフレットに記載の硫化リチウムと導電助剤の複合化方法を用いて、硫化リチウムカーボン複合体と固体電解質との複合正極材料を作製した。

具体的には、THF72mlに製造例3で作製した硫黄-導電助剤複合体

8. 50 g を加え、これに、溶媒が THF 溶液であり体積モル濃度が 1.7 である 1.7 M TEBHLi (水素化トリエチルホウ素リチウム) 溶液 (和光純薬株式会社製、120-05631) 240 ml を加えて 65°C に加熱し、8 時間攪拌した。

[0078] 攪拌後、24 時間放置し、その後上澄みを取り、THF を添加して未反応 TEBHLi をこの THF に溶解させて、未反応 TEBHLi を除去した。この THF による除去作業を 2 回行い、次いでヘキサンによる除去操作を 2 回繰り返した後、室温で真空引きして溶媒を除去し、150°C 2 時間の真空加熱、さらに 300°C 2 時間の真空加熱により乾燥して、硫化リチウムカーボン複合体を回収した。

[0079] 上記で製造した硫化リチウムカーボン複合体 0.65 g と製造例 2 で製造した固体電解質 0.50 g を、セラミックボールを入れた遊星ボールミルで 5 時間混合し、硫化リチウムカーボンと固体電解質の複合正極材料を作製した。

正極層にこの混合正極、電解質層に製造例 1 で製造した固体電解質ガラスセラミック粒子、負極に In/Li 合金を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表 1 に示す。

[0080] 比較例 2 [複合正極材料及び電池の製造・評価]

国際公開 2012/102037 号パンフレットの硫化リチウムと導電助剤の複合化方法を用いて、硫化リチウムカーボン複合体と固体電解質との複合正極材料を作製した。

具体的に、THF 72 ml に製造例 3 で作製した硫黄-導電助剤複合体 8.50 g を加え、これに、溶媒が THF 溶液であり体積モル濃度が 1.7 である 1.7 M TEBHLi 溶液 (和光純薬株式会社製、120-05631) 240 ml を加えて 65°C に加熱し、8 時間攪拌した。

上記 8 時間攪拌後に 24 時間放置し、その後上澄みを取り、THF を添加して未反応 TEBHLi をこの THF に溶解させて、未反応 TEBHLi を除去した。この THF による除去作業を 2 回行い、次いでヘキサンによる除

去操作を2回繰り返した後、室温で真空引きして溶媒を除去し、150℃2時間の真空加熱、さらに300℃2時間の真空加熱により乾燥して、硫化リチウムカーボン複合体を回収した。

上記で製造した硫化リチウムカーボン複合体0.65gと製造例5で製造した固体電解質0.50gを、セラミックボールを入れた遊星ボールミルで5時間混合し、硫化リチウムカーボンと固体電解質の複合正極を作製した。

この複合正極材料について、XRD測定で硫化リチウムの $hkl = 220$ 面のピーク半値幅を測定したところ、 0.645° であった。

正極層にこの混合正極、電解質層に製造例1で製造した固体電解質ガラスセラミック粒子、負極にシリコン粉末と製造例1で作製した固体電解質の合材を用いてリチウム電池を作製し、充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

[0081]

[表1]

	正極			種類	対極 Si100重量部に対する Liの重量部	硫黄重量当たりの充放電容量(Ah/g(S))				
	XRD 半値幅 (°)	Liドープ量 (Li:S)	固体 電解質			初期充電容量	0.2C 放電容量	1C 放電容量	2C 放電容量	
実施例 1	1.591	2:1	製造例 2	In/Li 合金	-	1.629	1.239	0.837	0.450	
実施例 2	1.808	3.2:1	製造例 2	Si+SE	0	2.504	1.593	1.326	1.020	
実施例 3	1.826	5.4:1	製造例 2	Si+SE	0	3.329	1.379	1.236	1.082	
実施例 4	1.800	2.4:1	製造例 2	Si+SE+Li	17	1.717	1.303	1.031	0.810	
実施例 5	1.671	2.8:1	製造例 2	Si+SE+Li	6	2.238	1.455	1.277	0.998	
実施例 6	1.591	2:1	製造例 5	Si+SE+Li	17	1.642	1.473	1.170	0.905	
実施例 7	1.939	2:1	製造例 5	Si+SE+Li	17	1.471	1.430	1.189	0.922	
実施例 8	2.051	5.4:1	製造例 5	Si+SE	0	2.739	1.017	0.774	0.640	
比較例 1	-	2:1	製造例 2	In/Li 合金	-	1.349	0.943	0.723	0.386	
比較例 2	0.645	2:1	製造例 5	Si+SE	0	1.552	0.933	0.623	0.305	

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の複合材料は、リチウムイオン電池の正極に用いることができる。

[0083] 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。

本願の pari 優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する

。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属硫化物、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、
前記アルカリ金属硫化物、前記導電助剤及び前記固体電解質が複合化され、
X線回折で測定した前記アルカリ金属硫化物のピークの半値幅が 10° 以上である複合材料。
- [請求項2] 前記アルカリ金属硫化物の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に分散している請求項1に記載の複合材料。
- [請求項3] 前記アルカリ金属硫化物が硫化リチウムである請求項1又は2に記載の複合材料。
- [請求項4] 前記導電助剤が炭素材料である請求項1～3のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項5] 前記導電助剤が活性炭である請求項1～4のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項6] 前記固体電解質が硫化物系固体電解質である請求項1～5のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項7] 前記固体電解質がLi、P及びSを含む硫化物系固体電解質である請求項1～6のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項8] 前記固体電解質が、Li、P、S及びIを含む硫化物系固体電解質、Li、P、S及びBrを含む硫化物系固体電解質、又はLi、P、S及びClを含む硫化物系固体電解質である請求項1～7のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項9] 前記固体電解質が少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料として得られるものであり、原料として用いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $Li_2S : P_2S_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ である請求項1～8のいずれかに記載の複合材料。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の複合材料から得られる電極。

- [請求項11] 請求項10に記載の電極を正極層として含むリチウムイオン電池。
- [請求項12] 硫黄、細孔を有する導電助剤、及び固体電解質を含み、前記硫黄、前記導電助剤及び前記固体電解質が複合化され、前記硫黄の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に存在する複合材料前駆体を、アルカリ金属と反応させることを含む複合材料の製造方法。
- [請求項13] 下記工程(A)及び(B)を含む請求項12に記載の複合材料の製造方法。
- (A) 硫黄、及び細孔を有する導電助剤を含み、前記硫黄及び前記導電助剤が複合化され、前記硫黄の少なくとも一部が前記導電助剤の細孔の内部に存在する硫黄-導電助剤複合体を、固体電解質と複合化して複合材料前駆体を製造する工程
- (B) 前記複合材料前駆体をアルカリ金属と反応させる工程
- [請求項14] 下記工程(A-1)、(A-2)及び(B)を含む請求項12又は13に記載の複合材料の製造方法。
- (A-1) 硫黄と、細孔を有する導電助剤を複合化して、硫黄-導電助剤複合体を製造する工程
- (A-2) 前記硫黄-導電助剤複合体を固体電解質と複合化して、複合材料前駆体を製造する工程
- (B) 前記複合材料前駆体をアルカリ金属と反応させる工程
- [請求項15] 前記アルカリ金属がリチウム金属である請求項12~14のいずれかに記載の複合材料の製造方法。
- [請求項16] 前記導電助剤が炭素材料である請求項12~15のいずれかに記載の複合材料の製造方法。
- [請求項17] 前記導電助剤が活性炭である請求項12~16のいずれかに記載の複合材料の製造方法。
- [請求項18] 前記固体電解質が硫化物系固体電解質である請求項12~17のいずれかに記載の複合材料の製造方法。
- [請求項19] 前記固体電解質が、Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質であ

る請求項12～18のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

[請求項20] 前記固体電解質が、少なくとも Li_2S と P_2S_5 を原料として得られるものであり、原料として用いる Li_2S と P_2S_5 のモル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ である請求項12～19のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

[請求項21] 前記複合材料前駆体とアルカリ金属との反応を、前記複合材料前駆体と前記アルカリ金属のみを単に混合して行う請求項12～20のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

[請求項22] 前記複合材料前駆体とアルカリ金属との反応を、ボールを入れない遊星型ボールミルにより混合して行う請求項12～21のいずれかに記載の複合材料の製造方法。

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(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（IPC）） Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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） JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)		
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
P, X P, A	JP 2013-125697 A (出光興産株式会社) 2013.06.24, 【特許請求の範囲】【0031】【0099】 - 【0102】【0105】 - 【0108】 (ファミリーなし)	1-7, 9-21 8, 22
P, X	JP 2013-80637 A (出光興産株式会社) 2013.05.02, 【特許請求の範囲】【0023】【0093】 - 【0097】【図1】 (ファミリーなし)	1-7, 9-11
A	WO 2010/035602 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.04.01,	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 20.06.2014	国際調査報告の発送日 01.07.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9351

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	全文 & US 2011/0171537 A1 長尾元寛 他, 硫化物固体電解質を用いた全固体Li/S電池における電極-電解質固体界面の構築, 第52回電池討論会講演要旨集, 2011.10.17, p.328	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/58(2010.01) i, H01M4/36(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) H01M4/58, H01M4/36		
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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2013-125697 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims; paragraphs [0031], [0099] to [0102], [0105] to [0108] (Family: none)	1-7, 9-21 8, 22
P, X	JP 2013-80637 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; paragraphs [0023], [0093] to [0097]; fig. 1 (Family: none)	1-7, 9-11
A	WO 2010/035602 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 01 April 2010 (01.04.2010), entire text & US 2011/0171537 A1	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 20 June, 2014 (20.06.14)		Date of mailing of the international search report 01 July, 2014 (01.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Motohiro NAGAO et al., "Ryukabutsu Kotai Denkaishitsu o Mochiita Zenkotai Li/S Denchi ni Okeru Denkyoku - Denkaishitsu Kotai Kaimen no Kochiku", Dai 52 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 17 October 2011 (17.10.2011), page 328	1-22