(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203694 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/010947

(22) 国際出願日： 2024年3月21日(21.03.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-053718 2023年3月29日(29.03.2023) JP

(71) 出願人：出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP). 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一丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：藤井 雄太(**FUJII, Yuta**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 樋口 弘幸(**HIGUCHI, Hiroyuki**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 羽二生 大和(**HANIU, Yamato**)；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 栄部 比夏里(**SAKAEBE, Hikari**)；〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 倉谷 健太郎(**KURATANI, Kentaro**)；〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/203694 A1

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

(54) 発明の名称： 正極合材、正極合材の製造方法及びリチウムイオン電池

(57) **Abstract:** This positive-electrode mix comprises: a titanium sulfide TiS_x ($2<x<10$) and/or a discharge product from the titanium sulfide; and a solid sulfide electrolyte which, in X-ray diffraction using a CuKα line, has a diffraction peak at 2θ of 20.1±0.4°.

(57) 要約：チタン硫化物TiS_x（$2<x<10$）及び該チタン硫化物の放電生成物の少なくとも一方と、CuKα線を使用したX線回折において、2θが20.1±0.4°である回折ピークを有する硫化物固体電解質と、を含む、正極合材。

明　細　書

発明の名称 ：

正極合材、正極合材の製造方法及びリチウムイオン電池

技術分野

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

背景技術

[0002]　リチウムイオン電池のエネルギー密度を高めるために、硫黄を正極活物質に使用することが検討されている。硫黄は絶縁性であるため、金属硫化物と複合化することにより、電子伝導性を付与する技術が検討されている。例えば、二硫化チタンと硫黄を複合化した多硫化チタン（TiS_x：$2<x<10$）が、リチウム二次電池の正極活物質として開発されている（特許文献１）。

[0003]　また、正極のリチウムイオン伝導性を高めるために、多硫化チタンと固体電解質を複合化することが知られている。複合化する固体電解質として、硫化物固体電解質が検討されている（特許文献１及び非特許文献１）。硫化物固体電解質は酸化物固体電解質に比べて軟らかいため、電極層と固体電解質層を圧密することにより、抵抗の低い電極－電解質界面を形成できる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－０９３２１０号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｓｏｌｉｄ　Ｓｔａｔｅ　Ｉｏｎｉｃｓ　２６２　（２０１４）　１４３－１４６

発明の概要

[0006]　多硫化チタンを正極に使用したリチウムイオン電池は、放電容量が大きいとはいえず、さらなる改善が要求されている。

[0007]　本発明の目的の１つは、多硫化チタンを使用し、放電容量の大きいリチウ

ムイオン電池が得られる正極合材を提供することである。

[0008] 本発明者らは、多硫化チタンに特定のガラスセラミック固体電解質を組み合わせた正極合材を使用することにより、放電容量の大きいリチウムイオン電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。特定のガラスセラミック固体電解質を使用することにより、特定の元素組成が同様な固体電解質や、イオン伝導度が同程度の固体電解質と比べても、放電容量が大きいリチウムイオン電池が得られる。

[0009] 本発明によれば、以下の正極合材等が提供できる。

１．チタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）及び該チタン硫化物の放電生成物の少なくとも一方と、

ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する硫化物固体電解質と、を含む、正極合材。

２．前記硫化物固体電解質が、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを、構成元素として含む、１に記載の正極合材。

３．前記硫化物固体電解質の全構成元素に対するリチウムの含有率が３５～４５ｍｏｌ％である、１又は２に記載の正極合材。

４．前記チタン硫化物の含有率ａ、前記硫化物固体電解質の含有率ｂ及びの導電助剤の含有率ｃが、下記式（１）～（３）を満たす、１～３のいずれかに記載の正極合材。

１０質量％≦ａ≦９０質量％ （１）

０質量％＜ｂ≦６５質量％ （２）

０質量％≦ｃ≦４０質量％ （３）

（ａ＋ｂ＋ｃは１００質量％である。）

５．ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、

２θが２０．１±０．４°である回折ピークと、２θが３４±１°である回折ピークと、

２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する、１～４のいずれかに記載の正極合材。

６．前記導電助剤の含有率ｃが０質量％である、４に記載の正極合材。

７．下記（Ａ）を満たすチタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）と、下記（Ｂ）を満たす硫化物固体電解質と、を混合する工程を含む、正極合材の製造方法。

（Ａ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが３４±１°である回折ピークと、２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する。

（Ｂ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する。

８．前記硫化物固体電解質の平均粒径が１０μｍ以下である、７に記載の製造方法。

９．硫黄と二硫化チタンとを機械混合して、前記チタン硫化物を合成する工程を含む、７又は８に記載の製造方法。

１０．７～９のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

１１．１～６及び１０のいずれかに記載の正極合材を含む正極。

１２．１１に記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

[0010] 本発明によれば、多硫化チタンを使用し、放電容量の大きいリチウムイオン電池が得られる正極合材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]硫化物固体電解質粉末Ａ、実施例１の正極合材、硫化物固体電解質粉末Ｃ及び比較例２の正極合材のＸ線回折（ＸＲＤ）チャートである。

[図2]硫化物固体電解質粉末Ｂ及び比較例１で作製した正極合材のＸＲＤチャートである。

[図3]実施例２で作製した正極合材のＸＲＤチャートである。

[図4]硫黄、二硫化チタン、正極活物質Ｂ及び正極活物質ＣのＸＲＤチャートである。

[図5]硫化物固体電解質粉末ＤのＸＲＤチャートである。

[図6]実施例３で作製した正極合材のＸＲＤチャートである。

[図7]実施例４で作製した正極合材のＸＲＤチャートである。

[図8]実施例５～７で作製した正極合材のＸＲＤチャートである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」と称することがある。）について説明する。なお、本明細書において、「以上」、「以下」、「～」の数値範囲に係る上限及び下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり、また実施例の数値を上限及び下限の数値として用いることもできる。

[0013] １．正極合材

本発明の一実施形態に係る正極合材は、チタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）及び該チタン硫化物の放電生成物の少なくとも一方（以下、チタン硫化物及びその放電生成物を、纏めて多硫化チタンということがある。）と、ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する硫化物固体電解質と、を含む。

[0014] 上記硫化物固体電解質は、粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定にて所定の位置にピークを有するガラスセラミックである。該硫化物固体電解質を多硫化チタンに組み合わせて使用することにより、放電容量の大きいリチウムイオン電池が得られる正極合材となる。

以下、本実施形態の正極合材の構成部材について説明する。

[0015] ［硫化物固体電解質］

本実施形態で使用する硫化物固体電解質は、ＸＲＤ測定において２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有するガラスセラミックである。本願においてガラスセラミック固体電解質とは、ＸＲＤ測定において固体電解質由来のピークが観測される固体電解質であって、これらにおいての固体電解質の原料由来のピークの有無は問わない材料である。すなわち、ガラスセラミック固体電解質は、固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該固体電解質に由来する結晶構造であってもよい、ものである。そして、ガラスセラミック固体電解質は、上記のようなＸ線回折パターンを有していれば、その一部に非晶

性成分（「ガラス成分」とも称される。）が含まれていてもよいものである。なお、ガラスセラミック固体電解質には、非晶性固体電解質（ガラス成分）を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックが含まれる。

[0016] 本実施形態において、固体電解質由来のピークは２θが２０．１±０．４°の回折ピークである。他に、２θ＝２３．５±０．４°、３７．１±０．８°及び４０．７±０．８°の回折ピークも固体電解質由来のピークとして、硫化物固体電解質の特定に使用できる。なお、上述したすべてのピークが観測される必要はなく、２θ＝２０．１±０．４°の回折ピークと、他の少なくとも1つのピークで特定してもよい。

[0017] 一実施形態において、硫化物固体電解質はリチウム、リン、硫黄及びハロゲンを、構成元素として含む。ハロゲン（Ｘ）は、フッ素（Ｆ）、塩素（Ｃｌ）、臭素（Ｂｒ）、及びヨウ素（Ｉ）から選ばれる１種以上含むことが好ましく、Ｂｒ又はＩを含むことがより好ましい。また、ハロゲン（Ｘ）はＩを含むことが好ましい。

[0018] 硫化物固体電解質の構成元素の種類及びモル比は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析装置により確認することができる。

硫化物固体電解質の構成元素のモル比は、原料配合を制御することにより調整できる。なお、原料における構成元素のモル比と、得られる硫化物固体電解質の構成元素のモル比はほぼ等しい。

[0019] 本実施形態の硫化物固体電解質は、例えば、公知のリチウムイオン硫化物固体電解質の出発原料を、構成元素のモル比が所定範囲を満たすように混合粉砕してガラス化したものを、さらに熱処理によりセラミックス化することで製造することができる。

[0020] 硫化物固体電解質の原料としては、リチウム、リン、硫黄及び、ハロゲンを構成元素として含む２種以上の化合物又は単体を組み合わせて使用することができ、含まれる金属原子に起因するイオン伝導度を発現するものであれば特に制限なく採用することができる。

[0021] リチウム（Ｌｉ）を含む原料としては、例えば、硫化リチウム（Li_2S）、酸化リチウム（Li_2O）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）等のリチウム化合物、及びリチウム金属単体等が挙げられる。中でも、リチウム化合物が好ましく、硫化リチウムがより好ましい。

[0022] 上記硫化リチウムは、特に制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、特開平７－３３０３１２号公報、特開平９－２８３１５６号公報、特開２０１０－１６３３５６号公報、特開２０１１－８４４３８号公報に記載の方法により製造することができる。

[0023] 具体的には、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを７０℃～３００℃で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる（特開２０１０－１６３３５６号公報）。

[0024] また、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを１０℃～１００℃で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる（特開２０１１－８４４３８号公報）。

[0025] リン（Ｐ）を含む原料としては、例えば、三硫化二リン（P_2S_3）、五硫化二リン（P_2S_5）等の硫化リン、リン酸ナトリウム（Na_3PO_4）等のリン化合物、及びリン単体等が挙げられる。これらの中でも、硫化リンが好ましく、五硫化二リン（P_2S_5）がより好ましい。五硫化二リン（P_2S_5）等のリン化合物、リン単体は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0026] ハロゲン（Ｘ）を含む原料としては、例えば、下記式で表される、ハロゲン化合物を含むことが好ましい。

$$M_l-X_m$$

[0027] 式中、Ｍは、ナトリウム（Ｎａ）、リチウム（Ｌｉ）、ホウ素（Ｂ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、リン（Ｐ）、硫黄（Ｓ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ヒ素（Ａｓ）、セレン（Ｓｅ）、スズ（Ｓｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、テルル（Ｔｅ）、鉛（Ｐｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、又はこれらの

元素に酸素元素、硫黄元素が結合したものを示し、リチウム（Ｌｉ）又はリン（Ｐ）が好ましく、リチウム（Ｌｉ）がより好ましい。

[0028] Ｘは、フッ素（Ｆ）、塩素（Ｃｌ）、臭素（Ｂｒ）、及びヨウ素（Ｉ）から選択されるハロゲン元素である。

[0029] また、ｌは１又は２の整数であり、ｍは１～１０の整数である。ｍが２～１０の整数の場合、すなわち、Ｘが複数存在する場合は、Ｘは同じであってもよいし、異なっていてもよい。例えば、後述するＳｉＢｒＣｌ$_3$は、ｍが４であって、ＸはＢｒとＣｌという異なる元素からなるものである。

[0030] 上記式で表されるハロゲン化合物としては、具体的には、ＮａＩ、ＮａＦ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ等のハロゲン化ナトリウム；ＬｉＦ、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ等のハロゲン化リチウム；ＢＣｌ$_3$、ＢＢｒ$_3$、ＢＩ$_3$等のハロゲン化ホウ素；ＡｌＦ$_3$、ＡｌＢｒ$_3$、ＡｌＩ$_3$、ＡｌＣｌ$_3$等のハロゲン化アルミニウム；ＳｉＦ$_4$、ＳｉＣｌ$_4$、ＳｉＣｌ$_3$、Ｓｉ$_2$Ｃｌ$_6$、ＳｉＢｒ$_4$、ＳｉＢｒＣｌ$_3$、ＳｉＢｒ$_2$Ｃｌ$_2$、ＳｉＩ$_4$等のハロゲン化ケイ素；ＰＦ$_3$、ＰＦ$_5$、ＰＣｌ$_3$、ＰＣｌ$_5$、ＰＯＣｌ$_3$、ＰＢｒ$_3$、ＰＯＢｒ$_3$、ＰＩ$_3$、Ｐ$_2$Ｃｌ$_4$、Ｐ$_2$Ｉ$_4$等のハロゲン化リン；ＳＦ$_2$、ＳＦ$_4$、ＳＦ$_6$、Ｓ$_2$Ｆ$_{10}$、ＳＣｌ$_2$、Ｓ$_2$Ｃｌ$_2$、Ｓ$_2$Ｂｒ$_2$等のハロゲン化硫黄；ＧｅＦ$_4$、ＧｅＣｌ$_4$、ＧｅＢｒ$_4$、ＧｅＩ$_4$、ＧｅＦ$_2$、ＧｅＣｌ$_2$、ＧｅＢｒ$_2$、ＧｅＩ$_2$等のハロゲン化ゲルマニウム；ＡｓＦ$_3$、ＡｓＣｌ$_3$、ＡｓＢｒ$_3$、ＡｓＩ$_3$、ＡｓＦ$_5$等のハロゲン化ヒ素；ＳｅＦ$_4$、ＳｅＦ$_6$、ＳｅＣｌ$_2$、ＳｅＣｌ$_4$、Ｓｅ$_2$Ｂｒ$_2$、ＳｅＢｒ$_4$等のハロゲン化セレン；ＳｎＦ$_4$、ＳｎＣｌ$_4$、ＳｎＢｒ$_4$、ＳｎＩ$_4$、ＳｎＦ$_2$、ＳｎＣｌ$_2$、ＳｎＢｒ$_2$、ＳｎＩ$_2$等のハロゲン化スズ；ＳｂＦ$_3$、ＳｂＣｌ$_3$、ＳｂＢｒ$_3$、ＳｂＩ$_3$、ＳｂＦ$_5$、ＳｂＣｌ$_5$等のハロゲン化アンチモン；ＴｅＦ$_4$、Ｔｅ$_2$Ｆ$_{10}$、ＴｅＦ$_6$、ＴｅＣｌ$_2$、ＴｅＣｌ$_4$、ＴｅＢｒ$_2$、ＴｅＢｒ$_4$、ＴｅＩ$_4$等のハロゲン化テルル；ＰｂＦ$_4$、ＰｂＣｌ$_4$、ＰｂＦ$_2$、ＰｂＣｌ$_2$、ＰｂＢｒ$_2$、ＰｂＩ$_2$等のハロゲン化鉛；ＢｉＦ$_3$、ＢｉＣｌ$_3$、ＢｉＢｒ$_3$、ＢｉＩ$_3$等のハロゲン化ビスマス等が挙げられる。

[0031] 中でも、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、臭化リチウム（ＬｉＢｒ）、ヨウ化

リチウム（ＬｉＩ）等のハロゲン化リチウム、五塩化リン（PCl_5）、三塩化リン（PCl_3）、五臭化リン（PBr_5）、三臭化リン（PBr_3）等のハロゲン化リンが好ましく挙げられる。中でも、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ等のハロゲン化リチウム、PBr_3が好ましく、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ等のハロゲン化リチウムがより好ましく、ＬｉＩとＬｉＢｒがより好ましい。

[0032] ハロゲン化合物は、上記の化合物の中から一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。すなわち上記の化合物の少なくとも１つを用いることができる。

[0033] 本実施形態では、原料がリチウム化合物、リン化合物、及び１種又は２種以上のハロゲン化合物を含み、該リチウム化合物、及びリン化合物の少なくとも一方が硫黄元素を含むことが好ましく、硫化リチウムと硫化リンと１種以上のハロゲン化リチウムとの組合せであることがより好ましい。

[0034] 例えば、硫化物固体電解質の原料として、硫化リチウム、五硫化二リン、ハロゲン化リチウムを使用する場合には、投入原料のモル比における硫化リチウムと五硫化二リンとのモル比は、６５～８５：１５～３５が好ましく、７０～８０：２０～３０がより好ましく、７２～７８：２２～２８が更に好ましく、７５：２５が特に好ましい。

[0035] また、硫化物固体電解質がLi_2S、P_2S_5及びＬｉＸを原料とする場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの合計含有率（［$Li_2S+P_2S_5$］×１００／［$Li_2S+P_2S_5$＋ＬｉＸ］）は、６０～９５モル％が好ましく、６５～９０モル％がより好ましく、７０～８５モル％が更に好ましい。

[0036] 一実施形態において、硫化物固体電解質の全構成元素に対するリチウムの含有率が３５～４５ｍｏｌ％である。例えば、アルジロダイト型結晶構造を有する固体電解質よりもリチウムの含有率が低いにも関わらず、放電容量の大きい電池が得られる正極合材となる。

[0037] 本実施形態においては、上記の原料に機械的応力を加えて反応させ、中間体（ガラス状の粉末）とする。ここで、「機械的応力を加える」とは、機械

的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械的応力を加える手段としては、例えば、遊星型ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉砕機や、混練機等を挙げることができる。強い機械的応力により、原料粉末の少なくとも一部が結晶性を維持できない状態まで粉砕混合する。

[0038] 粉砕混合の条件としては、例えば、粉砕機として遊星型ボールミル機を使用した場合、回転速度を数十～数百回転／分とし、０．５時間～１００時間処理すればよい。より具体的に、本願実施例で使用した遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）の場合、遊星型ボールミルの回転数は１００ｒｐｍ以上５００ｒｐｍ以下が好ましく、１５０ｒｐｍ以上４５０ｒｐｍ以下がより好ましい。

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

粉砕時の温度は特に指定しないが、固体電解質自体が結晶化して硬化することを防ぐため、２００℃以下が好ましい。

[0039] 粉砕混合で作製した中間体を加熱処理する。中間体の加熱温度は、具体的には、該中間体を、示差熱・熱重量同時分析装置（ＴＧＤＴＡ装置）を用いて、１０℃／分の昇温条件で示差熱・熱重量同時測定（ＴＧＤＴＡ）を行い、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度（T_{c1}）を起点に、好ましくは５℃以下、より好ましくは１０℃以下、更に好ましくは１５℃以下の範囲とすればよく、下限としては特に制限はないが、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度－１０℃以上程度とすればよい。このような温度範囲とすることで、より効率的に本実施形態で使用する硫化物固体電解質（ガラスセラミック固体電解質）が得られる。

[0040] 本実施形態のガラスセラミック固体電解質を得るための加熱温度としては、一概に規定することはできないが、通常、２５０℃以下が好ましく、２２５℃以下がより好ましく、２００℃以下が更に好ましく、下限としては特に制限はないが、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１１０℃以上、更に好ましくは１２０℃以上である。

[0041] 加熱時間は、所望のガラスセラミック固体電解質が得られる時間であれば特に制限されるものではないが、例えば、１０分以上が好ましく、３０分以上がより好ましく、６０分以上が更に好ましく、２時間以上がより更に好ましい。また、加熱時間の上限は特に制限されるものではないが、１０時間以下が好ましく、８時間以下がより好ましく、６時間以下が更に好ましく、４時間以下がより更に好ましい。

[0042] 熱処理の雰囲気は特に限定はなく、硫化水素気流下でもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下でもよく、真空雰囲気下でもよい。

[0043] ［チタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）］

チタン硫化物は特に限定するものではなく、公知の物が使用できる。具体的には、特許文献１に開示された、原料として結晶性のＴｉＳ$_2$と硫黄を用い、メカニカルミリング法によって混合及び粉砕して製造されるチタン硫化物が挙げられる。

[0044] 一実施形態において、チタン硫化物は非晶性もしくは結晶性である。結晶性のチタン硫化物はＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが３４±１°である回折ピークと、２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する。

上述した回折ピークは二硫化チタン結晶に由来し、ＴｉＳ$_2$結晶の（００１）面に基づく回折角２θ＝１５．５±１°の回折ピーク、（０１１）面に基づく２θ＝３４±１°の回折ピーク、（１０２）面に基づく２θ＝４４±１°の回折ピーク、（１１０）面に基づく２θ＝５４±１°の回折ピークである。チタン硫化物の合成については後述する。

[0045] チタン硫化物は、電池反応時には一部又は全部が放電生成物に変化する。したがって、一実施形態の正極合材（正極）内においては、チタン硫化物の放電生成物が存在する。

チタン硫化物の放電生成物としては、チタン硫化物がリチオ化された、元素としてＬｉを含有する物質が挙げられる。

[0046] ［その他］

本発明の一実施形態において、正極合材は、さらに導電助剤を含むことが好ましい。

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

[0047] 導電助剤の比表面積は、０．１m^2／ｇ以上５０００m^2／ｇ以下が好ましく、より好ましくは１m^2／ｇ以上４０００m^2／ｇ以下であり、さらに好ましくは１m^2／ｇ以上３０００m^2／ｇ以下であり、最も好ましくは、１０m^2／ｇ以上３０００m^2／ｇ以下である。

[0048] 導電助剤の細孔容積は、０．１ｃｃ／ｇ以上５．０ｃｃ／ｇ以下であるものが好ましい。

導電助剤の細孔は、好ましくは平均直径が０．１ｎｍ以上４０ｎｍ以下、より好ましくは０．５ｎｍ以上４０ｎｍ以下、さらに好ましくは０．５ｎｍ以上２０ｎｍ以下、最も好ましくは１ｎｍ以上２０ｎｍ以下である。

[0049] 導電助剤の比表面積及び細孔容積、細孔径は、液体窒素温度下において、導電助剤に窒素ガスを吸着して得られる窒素吸着等温線を用いて求めることができる。具体的には、比表面積は、窒素吸着等温線を用いて、Ｂｒｅｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔ－Ｔｅｌｌｅ（ＢＥＴ）多点法により算出することができる。また、細孔容積及び細孔径は、窒素吸着等温線を用いて、Ｂａｒｒｅｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ（ＢＪＨ）法により求めることができる。

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

[0050] 炭素材料としては、特に限定しないが、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、メソポーラス炭素、活性炭、無定形炭素、カーボンナノチューブ、気相成長カーボンファイバ（ＶＧＣＦ）、カーボンナノホーン等が

挙げられ、導電性の炭素材料としては、フラーレン、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元型酸化グラフェン等が挙げられる。なかでも、活性炭が好ましい。また、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、これらの複合材を用いることもできる。

[0051] 一実施形態において、正極合材におけるチタン硫化物の含有率ａ、硫化物固体電解質の含有率ｂ及びの導電助剤の含有率ｃが、下記式（１）～（３）を満たすことが好ましい。

１０質量％≦ａ≦９０質量％ （１）

０質量％＜ｂ≦６５質量％ （２）

０質量％≦ｃ≦４０質量％ （３）

（ａ＋ｂ＋ｃは１００質量％である。）

[0052] 式（１）～（３）を満たすことにより、放電容量がより大きい電池が得られる。チタン硫化物の含有率ａは３０質量％以上がより好ましく、６０質量％以上がさらに好ましい。また、８５質量％以下がより好ましい。

硫化物固体電解質の含有率ｂは１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上がさらに好ましい。また、５０質量％以下がより好ましい。

導電助剤の含有率ｃは３０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下がさらに好ましい。また、０質量％であってもよい。すなわち、導電助剤を使用せずとも高性能な正極合材が得られる。

[0053] 一実施形態において、正極合材は上述した多硫化チタン、硫化物固体電解質及び導電助剤以外の他の成分を含んでもよく、また、含まなくてもよい。他の成分は特に限定されないが、例えば、バインダー、溶剤、分散剤が挙げられる。

本実施形態に係る正極合材は、例えば、以下に説明する方法により製造することができる。

[0054] ２．正極合材の製造方法

本発明の一実施形態に係る正極合材の製造方法は、下記（Ａ）を満たすチタン硫化物TiS_x（２＜ｘ＜１０）と、下記（Ｂ）を満たす硫化物固体電解

質と、を混合する工程を含む。

（Ａ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが３４±１°である回折ピークと、２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する。

（Ｂ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する。

[0055] 上述したとおり、上記（Ａ）はチタン硫化物が二硫化チタン結晶を含むことを意味する。上記（Ｂ）は、硫化物固体電解質が所定のガラスセラミックであることを意味する。本実施形態では上述した上記チタン硫化物と硫化物固体電解質を混合することにより、放電容量の大きいリチウムイオン電池が得られる正極合材を製造できる。

[0056] 一実施形態では、上記チタン硫化物を合成するために、硫黄と二硫化チタン（TiS_2）とを機械混合する工程を含む。

原料として用いるTiS_2については特に限定はなく、市販されている任意のTiS_2を用いることができる。特に、高純度のものを用いることが好ましい。

原料として用いる硫黄についても特に限定はなく、常温、常圧において固体であれば、任意の結晶系の硫黄を用いることができる。

TiS_2と硫黄の比率は、目的とする多硫化チタンにおけるチタンと硫黄の元素比と同一の比率となるようにする。TiS_xのｘは、好ましくは３以上又は４以上であり、また、好ましくは９以下又は８以下である。より好ましくはTiS_xのｘが４～６となるように混合する。

[0057] メカニカルミリング法は、例えば、ボールミル、ロッドミル、振動ミル、ディスクミル、ハンマーミル、ジェットミル、ＶＩＳミル等の機械的粉砕装置を用いて原料を混合粉砕することで実施できる。

メカニカルミリング法では、完全な非晶質化を進行させることなく、TiS_2の微細な結晶が少量残存する状態まで処理する。TiS_2の結晶状態はＸＲＤ測定による回折ピークの位置及び半値幅により確認できる。

[0058] 一実施形態において、上述したチタン硫化物と導電助剤から活物質－導電助剤複合材料を形成し、その後、硫化物固体電解質と活物質－導電助剤複合材料とを機械混合してもよい。

[0059] 本実施形態においては、活物質又は活物質－導電助剤複合材料と、硫化物固体電解質とを、機械混合し正極合材とする。本工程により、活物質、活物質－導電助剤複合材料及び硫化物固体電解質の一部が粉砕していてもよい。

[0060] 例えば、遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）の場合、遊星型ボールミルの回転数は５０ｒｐｍ以上５００ｒｐｍ以下が好ましく、８０ｒｐｍ以上４００ｒｐｍ以下がより好ましい。

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

[0061] 一実施形態において、硫化物固体電解質の平均粒径が１０μｍ以下である。これにより、正極内におけるイオン伝導パスを十分に形成できるため、放電容量の大きい電池が得られる。平均粒径は６μｍ以下であることがより好ましく、特に３μｍ以下であることが好ましい。

なお、平均粒径はメジアン径（ｄ５０）を意味する。

[0062] 一実施形態において、正極合材におけるチタン硫化物の含有率ａ、硫化物固体電解質の含有率ｂ及びの導電助剤の含有率ｃを、下記式（１）～（３）を満たすように調製することが好ましい。

$$10\text{質量}\% \leqq a \leqq 90\text{質量}\% \quad (1)$$

$$0\text{質量}\% < b \leqq 65\text{質量}\% \quad (2)$$

$$0\text{質量}\% \leqq c \leqq 40\text{質量}\% \quad (3)$$

（ａ＋ｂ＋ｃは１００質量％である。）

式（１）～（３）を満たすことにより、放電容量がより大きい電池が得られる。

[0063] ３．正極及びリチウムイオン電池

本発明の一実施形態に係る正極又はリチウムイオン電池は、上述した本発明の正極合材を含む。例えば、液体の電解質に替えて固体電解質を使用する

ことにより、全固体リチウムイオン電池を製造できる。本発明の正極合材を使用することにより、放電容量の大きい全固体リチウムイオン電池が作製できる。

[0064] 全固体リチウムイオン電池は、主に正極層、負極層及び電解質層からなるが、本発明の正極合材は正極層の構成材料として好適である。負極層及び電解質層は公知の方法により製造できる。また、正極層、負極層、電解質層の他に、集電体が用いられていることが好ましく、集電体も公知のものが用いられる。

固体電解質は特に限定されず、公知の固体電解質を使用できる。

実施例

[0065] 以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。本発明は、実施例に限定されない。各例で作製した試料の評価方法を以下に示す。

（１）イオン伝導度

固体電解質から、直径１０ｍｍ（断面積Ｓ：０．７８５ｃｍ^2）、高さ（Ｌ）０．１～０．３ｃｍの円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、２５℃において交流インピーダンス法により測定し（周波数範囲：１ＭＨｚ～１Ｈｚ、振幅：１０ｍＶ）、Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、－Ｚ’’（Ω）が最小となる点での実数部Ｚ’（Ω）を電解質のバルク抵抗Ｒ（Ω）とし、以下式に従い、イオン伝導度σ（Ｓ／ｃｍ）を計算した。

$$R = \rho (L / S)$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

[0066] （２）Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定

粉末ＸＲＤ測定で、試料の性状、回折ピークの有無を解析した。回折ピークがないか、又は原料由来のピークのみがある場合は非晶質と判断し、原料以外の回折ピークがある場合は結晶質と判断した。

具体的には、試料粉末を、直径２０ｍｍ、深さ０．２ｍｍの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。この試料を、ＸＲＤ用カプトンフィルムでシー

ルして空気に触れさせずに測定した。

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

［測定条件］

管電圧：３０ｋＶ

管電流：１０ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：集中法

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

検出器：半導体検出器

測定範囲：２θ＝１０－６０ｄｅｇ

ステップ幅、スキャンスピード：０．０５ｄｅｇ、０．０５ｄｅｇ／秒

[0067] （３）平均粒径

レーザー回折/散乱式粒子径分布装置（堀場製作所製、ＬＡ－９６０）を用いて、固体電解質粉末のメジアン系（ｄ５０）を測定した。

[0068] 実施例１

（１）正極活物質粉末（チタン硫化物）の作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、二硫化チタン（TiS_2）粉末と硫黄（Ｓ）粉末を、モル比が１：２となるように秤量し、直径４ｍｍのジルコニアボール９０ｇと共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置し、５１０ｒｐｍで５０時間のメカニカルミリング処理を行い、正極活物質粉末Ａを得た。

[0069] （２）硫化物固体電解質の作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、硫化リチウム　０．４９３６ｇ

、五硫化二リン　０．７９５９ｇ、ヨウ化リチウム　０．２１０４ｇを、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個と共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置し、３７０ｒｐｍで４０時間のメカニカルミリング処理を行い、粉末を得た。得られた粉末を１９５℃で３時間加熱し、硫化物固体電解質粉末Ａ（ガラスセラミック）を得た。

硫化物固体電解質粉末Ａのイオン伝導度は３．８ｍＳｃｍ$^{-1}$であった。平均粒径ｄ５０は６μｍであった。

図１に硫化物固体電解質粉末Ａ（電解質Ａ）のＸＲＤチャートを示す。２θ＝２０．１°、２３．５°、３７．２°、４０．７°に固体電解質由来のピークが観測された。

[0070]（３）正極合材の作製

正極活物質粉末Ａとアセチレンブラックを、質量比が５０：５０となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて５分間混合した。得られた粉末を直径５ｍｍのジルコニアボール１００個と共に４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入し、遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にて３７０ｒｐｍ、１時間の条件で混合し、正極活物質と導電助剤の複合体を得た。

続けて、硫化物固体電解質粉末Ａを、正極活物質と導電助剤の複合体との質量比が５０：５０となるようにポットに添加し、さらに遊星型ボールミルで１００ｒｐｍ、３０分間混合して、正極合材を得た。

図１に正極合材（実施例１）のＸＲＤチャートを示す。

[0071]（４）全固体リチウムイオン電池

全固体リチウムイオン電池の作製方法としては、作用極に正極合材を用い、電解質層としては硫化物系固体電解質Ａを用い、対極としてはリチウム－インジウム合金を用いた。作用極に用いた正極合材は５ｍｇである。

[0072]比較例１

（１）硫化物固体電解質の作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、硫化リチウム　４．１４１４ｇ

、五硫化二リン　４．１７３９ｇ、塩化リチウム　１．７５１４ｇを、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール４０個と共に、２５０ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ５クラシックライン）にポットを設置し、２２０ｒｐｍで４０時間のメカニカルミリングを処理した。

得られた粉末を４３０℃で２時間加熱した。結果物を乳鉢で粉砕後、目開きが１００μｍであるふるいを通して回収した。回収した粉末２ｇ、トルエン１８．２ｇ、及び直径２ｍｍのジルコニア製ボール３４ｇを、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置して１５０ｒｐｍで１７分粉砕処理し、スラリーを得た。得られたスラリーを１２０℃で２時間真空乾燥して、硫化物固体電解質粉末Ｂを得た。

硫化物固体電解質粉末Ｂのイオン伝導度は４．０ｍＳｃｍ$^{-1}$であった。平均粒径ｄ５０は６μｍであった。

図２に硫化物固体電解質粉末Ｂ（電解質Ｂ）のＸＲＤチャートを示す。ＸＲＤ測定の結果、硫化物固体電解質粉末Ｂはアルジロダイト型硫化物固体電解質であった。

[0073]（２）正極合材及び全固体リチウムイオン電池の作製

硫化物固体電解質Ａを硫化物固体電解質Ｂに変更したことの他は、実施例１と同様にして正極合材及び全固体リチウムイオン電池を作製した。

図２に比較例１で作製した正極合材のＸＲＤ測定結果を示す。

[0074] 比較例２

（１）硫化物固体電解質の作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、硫化リチウム　０．５７４２ｇ、五硫化二リン　０．９２５８ｇを、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個と共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置し、３７０ｒｐｍで４０時間のメカニカルミリング処理をし、硫化物固体電解質粉末Ｃを得た。

硫化物固体電解質粉末Ｃのイオン伝導度は０．３２ｍＳｃｍ$^{-1}$であった。平均粒径ｄ５０は６μｍであった。

図１に硫化物物固体電解質粉末Ｃ（電解質Ｃ）のＸＲＤチャートを示す。ＸＲＤ測定の結果、原料に基づくピーク以外に、明確な回折ピークがなかったため、硫化物固体電解質粉末Ｃはガラスであることが確認された。

[0075] （２）正極合材及び全固体リチウムイオン電池の作製

硫化物固体電解質Ａを硫化物固体電解質Ｃに変更したことの他は、実施例１と同様にして正極合材及び全固体リチウムイオン電池を作製した。

図１に正極合材（比較例２）のＸＲＤチャートを示す。

[0076] ［電池特性の評価］

実施例及び比較例で作製した全固体リチウムイオン電池の電圧範囲を０．９－２．４Ｖ　ｖｓ．　Ｌｉ－Ｉｎ、電流密度を０．０６４ｍＡｃｍ$^{-2}$に設定し、全固体電池の定電流充放電試験を実施した。

結果を表１に示す。表中、正極合材組成（ＴｉＳ$_{x}$：ＳＥ：Ｃ）は、チタン硫化物：硫化物固体電解質：導電助剤（質量比）を表す。

[0077]

[表1]

	TiS_x x値	TiS_x 合成条件	TiS_2 結晶相 有無	使用した硫化物固体電解質				正極合材組成 (TiS_x:SE:C)	放電容量 (mAh/g)
				組成	Li 原子の割合 (mol%)	粒径 (μm)	Li伝導度 (mS/cm)		
実施例1	4	ボールミル 50h	×	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$ (ガラスセラミック)	39	6	3.8	25:50:25	160
比較例1	4	ボールミル 50h	×	$Li_{5.9}PS_{4.9}Cl_{1.1}$ (結晶)	46	6	4.0	25:50:25	134
比較例2	4	ボールミル 50h	×	$0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5$	38	6	0.32	25:50:25	119

[0078] 比較例１では、実施例１で使用した硫化物固体電解質粉末Ａ（ガラスセラミック）と同等のイオン伝導度を有する硫化物固体電解質粉末Ｂ（アルジロダイト型硫化物固体電解質）を使用した。また、比較例２ではＬｉ原子の割合が類似している硫化物固体電解質粉末Ｃ（ガラス）を使用した。その結果

、実施例１の全固体リチウムイオン電池の正極合材１ｇ当たりの放電容量が大きいことが確認できた。

硫化物固体電解質粉末Ｃ（ガラス）は、硫化物固体電解質粉末Ａ（ガラスセラミック）に比べてリチウムイオン伝導性が低く、正極合材内のリチウムイオン伝導抵抗が大きいため、電池の容量が小さくなったと考える。

一方、硫化物固体電解質粉末Ｂ（アルジロダイト型硫化物固体電解質）は、上記ガラスセラミックと同等のリチウムイオン伝導性を有するにもかかわらず、容量が小さくなった。

[0079] 要因としては、多硫化チタン（TiS_x）との複合時における固体電解質粒子の割れやすさと、固体電解質に含まれるＬｉ元素の割合が影響していると考えられる。

アルジロダイト型結晶構造を有する結晶質固体電解質は、結晶成分のみから構成される。そのため、TiS_xとの複合化で応力がかかると、衝撃が固体電解質粒子全体に均一にかかり応力が増大することで固体電解質粒子が割れて粒径が小さくなる。粒径が小さくなったアルジロダイト型結晶構造を有する結晶質固体電解質は、TiS_xと複合化時に十分に接触するため、反応性が高くなり、リチウムイオンをTiS_xに供給する。また、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶質固体電解質は、Ｌｉ元素の割合が大きいことも、反応性の増加やTiS_xへのリチウムイオン供給によるリチウムイオン伝導性低下に繋がりやすく、正極合材内のリチウムイオン伝導抵抗が大きくなり、放電容量が小さくなったと考える。

[0080] 一方、ガラスセラミック固体電解質は、ガラス成分を含むため、TiS_xとの複合化で応力がかかっても、ガラス成分がひずむため応力の増大が抑えられ、固体電解質の粒径が維持される。その結果、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶質固体電解質の場合と比べTiS_xと十分に接触しないため、リチウムイオンがTiS_xに供給されにくく、リチウムイオン伝導性が低下しない。また、ガラスセラミック固体電解質ではＬｉ元素の割合は小さいため、反応性が低く、リチウムイオン供給による伝導性低下の影響が小さいことが

想定される。以上のことから、ガラスセラミック固体電解質はアルジロダイト型結晶構造を有する結晶質固体電解質と比較してリチウムイオン伝導度の低下が抑えられ、放電容量が大きくなったと考える。

[0081] 実施例２

（１）正極合材の作製

正極活物質粉末Ａとアセチレンブラックの質量比を８７：１３に変更して正極活物質と導電助剤の複合体を得、硫化物固体電解質粉末Ａと、活物質と導電助剤の複合体との質量比を２５：７５に変更した以外は実施例１と同様に正極合材を得た。

[0082] （２）全固体リチウムイオン電池の作製及び評価

上記（１）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして、全固体リチウムイオン電池の作製及び評価した。図３に実施例２で作製した正極合材のＸＲＤチャートを示す。

[0083] 実施例３

（１）正極活物質粉末（チタン硫化物）の作製

メカニカルミリング処理の時間を５時間に変更した他は、実施例１（１）と同様にして正極活物質粉末Ｂを得た。

図４に正極活物質Ｂ（５時間ＭＭ処理）のＸＲＤチャートを示す。また、後述する正極活物質Ｃ（１時間ＭＭ処理）、硫黄（Ｓ）及び二硫化チタン（TiS_2）のＸＲＤチャートを示す。

[0084] （２）硫化物固体電解質の作製

実施例１（２）で得た硫化物固体電解質粉末Ａ　２ｇ、シクロヘキサン７ｇ、ジイソプロピルエーテル１ｇ、及び直径０．３ｍｍのジルコニア製ボール４０ｇを、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置して、５００ｒｐｍで１時間、その後、１５０ｒｐｍで１時間、メカニカルミリング処理し、スラリーを得た。得られたスラリーを１２０℃で２時間真空乾燥し、得られた粉末をホットプレート上で１８０℃、２時間熱処理することで、硫化物

固体電解質粉末Ｄを得た。

硫化物固体電解質粉末Ｄのイオン伝導度は２．９ｍＳｃｍ$^{-1}$であった。平均粒径ｄ５０は２μｍであった。

図５に硫化物固体電解質粉末ＤのＸＲＤチャートを示す。２θ＝２０．２°、２３．５°、３７．１°、４０．７°に固体電解質由来のピークが観測された。

[0085] （３）正極合材の作製

正極活物質粉末Ｂとアセチレンブラックを、質量比が８７：１３となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて５分間混合した。得られた粉末を直径５ｍｍのジルコニアボール１００個と共に４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入し、遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にて３７０ｒｐｍ、１時間の条件で混合し、正極活物質と導電助剤の複合体を得た。

続けて、硫化物固体電解質粉末Ｄを、正極活物質と導電助剤の複合体との質量比（電解質粉末Ｄ：複合体）が２５：７５となるようにポットに添加し、さらに遊星型ボールミルで１００ｒｐｍ、３０分間混合して、正極合材を得た。

図６に実施例３で作製した正極合材のＸＲＤチャートを示す。

[0086] （４）全固体リチウムイオン電池の作製及び評価

上記（３）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして、全固体リチウムイオン電池の作製及び評価した。

[0087] 実施例４

（１）正極合材の作製

硫化物固体電解質粉末Ｄの代わりに硫化物固体電解質粉末Ａを用いた以外は実施例３と同様に正極合材を得た。

[0088] （２）全固体リチウムイオン電池の作製及び評価

上記（１）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして、全固体リチウムイオン電池の作製及び評価した。図７に実施例４で作製した正極合材のＸＲＤチャートを示す。

[0089] 実施例５

（１）正極活物質粉末（チタン硫化物）の作製

メカニカルミリング処理の時間を１時間に変更した他は、実施例１（１）と同様にして正極活物質粉末Ｃを得た。

[0090] （２）正極合材及び全固体リチウムイオン電池の作製

正極活物質粉末Ｂを正極活物質粉末Ｃに変更したこと他は、実施例３と同様にして正極合材及び全固体リチウムイオン電池を作製した。図８に実施例５～７で作製した正極合材のＸＲＤチャートを示す。

[0091] 実施例６

（１）正極合材の作製

正極活物質粉末Ｃと硫化物固体電解質粉末Ｄを、質量比が７５：２５となるように秤量し、直径５ｍｍのジルコニアボール１００個と共に４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置し、１００ｒｐｍ、３０分間の条件で混合し、正極合材を得た。

[0092] （２）全固体リチウムイオン電池の作製

上記（１）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして全固体リチウムイオン電池を作製し評価した。

[0093] 実施例７

（１）正極合材の作製

正極活物質粉末Ｃとアセチレンブラックを、質量比が９０：１０となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて５分間混合した。得られた粉末を直径５ｍｍのジルコニアボール１００個と共に４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入し、遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にて３７０ｒｐｍ、１時間の条件で混合し、正極活物質と導電助剤の複合体を得た。

続けて、硫化物固体電解質粉末Ｄを、正極活物質と導電助剤の複合体との質量比（固体電解質粉末Ｄ：複合体）が１７：８３となるようにポットに添加し、さらに遊星型ボールミルで１００ｒｐｍ、３０分間混合して、正極合

材を得た。

[0094] （２）全固体リチウムイオン電池の作製

上記（１）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして全固体リチウムイオン電池を作製し評価した。

[0095] 実施例８

（１）正極活物質粉末（チタン硫化物）の作製

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、二硫化チタン（ＴｉＳ$_2$）粉末と硫黄（Ｓ）粉末を、モル比が１：４となるように秤量し、直径４ｍｍのジルコニアボール９０ｇと共に、４５ｍＬのジルコニア製ポットに封入した。遊星型ボールミル（フリッチェ製　Ｐ７クラシックライン）にポットを設置し、５１０ｒｐｍで１時間のメカニカルミリング処理を行い、正極活物質粉末Ｄを得た。

（２）正極合材の作製

上記（１）で得た正極活物質粉末Ｄを使用した他は、実施例７と同様にして正極合材を得た。

（３）全固体リチウムイオン電池の作製

上記（２）で得た正極合材を使用した他は、実施例１と同様にして全固体リチウムイオン電池を作製し評価した。

[0096] 実施例２～８で作製した電池を実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

[0097]

[表2]

	TiS_x x 値	TiS_x 合成条件	TiS_2 結晶相 有無	使用した硫化物固体電解質				正極合材組成 (TiS_x:SE:C)	放電容量 (mAh/g)
				組成	Li 原子の割合 (mol%)	粒径 (μm)	Li^+伝導度 ($mScm^{-1}$)		
実施例2	4	ボールミル 50h	×	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	6	3.8	65:25:10	163
実施例3	4	ボールミル 5h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	2	2.9	65:25:10	377
実施例4	4	ボールミル 5h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	6	3.8	65:25:10	221
実施例5	4	ボールミル 1h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	2	2.9	65:25:10	364
実施例6	4	ボールミル 1h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	2	2.9	75:25:0	383
実施例7	4	ボールミル 1h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	2	2.9	75:17:8	450
実施例8	6	ボールミル 1h	○	$80(0.75Li_2S\cdot0.25P_2S_5)\cdot20LiI$	38	2	2.9	75:17:8	600

[0098] 電子伝導性が高いＴｉＳ$_2$結晶相が残存したチタン硫化物を用いると、さらに放電容量が大きくなることが確認できた。

また、正極活物質であるチタン硫化物自体が電子伝導性及びリチウムイオン伝導性を有するため、正極合材に配合する導電助剤や硫化物固体電解質の

量を少なくできることを確認した。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の正極合材は、リチウムイオン電池の構性材料として好適である。また、本発明のリチウムイオン電池は、例えば、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器、電気自動車等の車両に用いられる電池等に好適に用いられる。

[0100] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

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

請求の範囲

[請求項1] チタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）及び該チタン硫化物の放電生成物の少なくとも一方と、

ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する硫化物固体電解質と、を含む、正極合材。

[請求項2] 前記硫化物固体電解質が、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを、構成元素として含む、請求項１に記載の正極合材。

[請求項3] 前記硫化物固体電解質の全構成元素に対するリチウムの含有率が３５～４５ｍｏｌ％である、請求項１又は２に記載の正極合材。

[請求項4] 前記チタン硫化物の含有率ａ、前記硫化物固体電解質の含有率ｂ及びの導電助剤の含有率ｃが、下記式（１）～（３）を満たす、請求項１～３のいずれかに記載の正極合材。

１０質量％≦ａ≦９０質量％ （１）

０質量％＜ｂ≦６５質量％ （２）

０質量％≦ｃ≦４０質量％ （３）

（ａ＋ｂ＋ｃは１００質量％である。）

[請求項5] ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、

２θが２０．１±０．４°である回折ピークと、２θが３４±１°である回折ピークと、

２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する、請求項１～４のいずれかに記載の正極合材。

[請求項6] 前記導電助剤の含有率ｃが０質量％である、請求項４に記載の正極合材。

[請求項7] 下記（Ａ）を満たすチタン硫化物ＴｉＳ$_x$（２＜ｘ＜１０）と、下記（Ｂ）を満たす硫化物固体電解質と、を混合する工程を含む、正極合材の製造方法。

（Ａ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが３４±１°である回折ピークと、２θが１５．５±１°、４４±１°及び５４±１°から選択される１以上の回折ピークと、を有する。

（Ｂ）ＣｕＫα線を使用したＸ線回折において、２θが２０．１±０．４°である回折ピークを有する。

[請求項8] 前記硫化物固体電解質の平均粒径が１０μｍ以下である、請求項７に記載の製造方法。

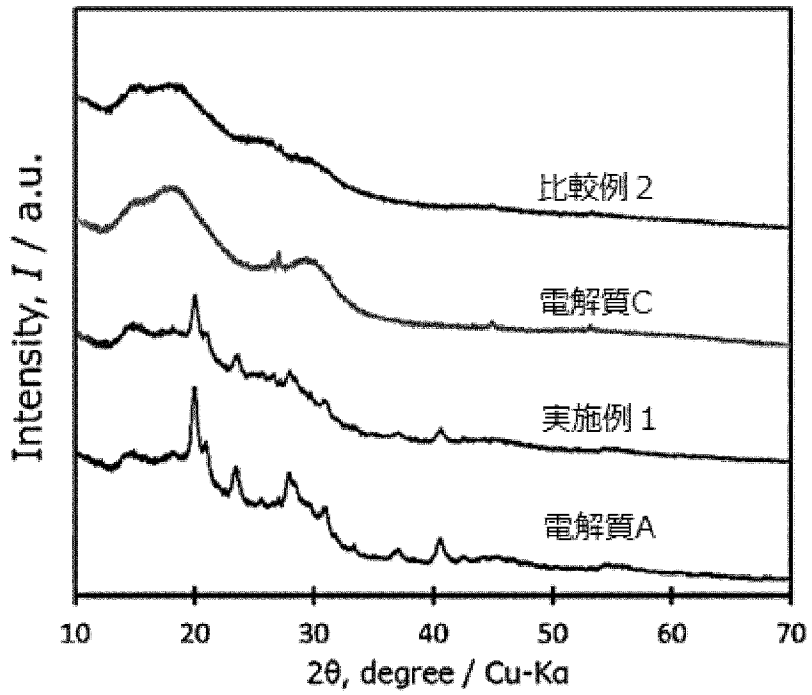
[請求項9] 硫黄と二硫化チタンとを機械混合して、前記チタン硫化物を合成する工程を含む、請求項７又は８に記載の製造方法。

[請求項10] 請求項７～９のいずれかに記載の製造方法により得られる正極合材。

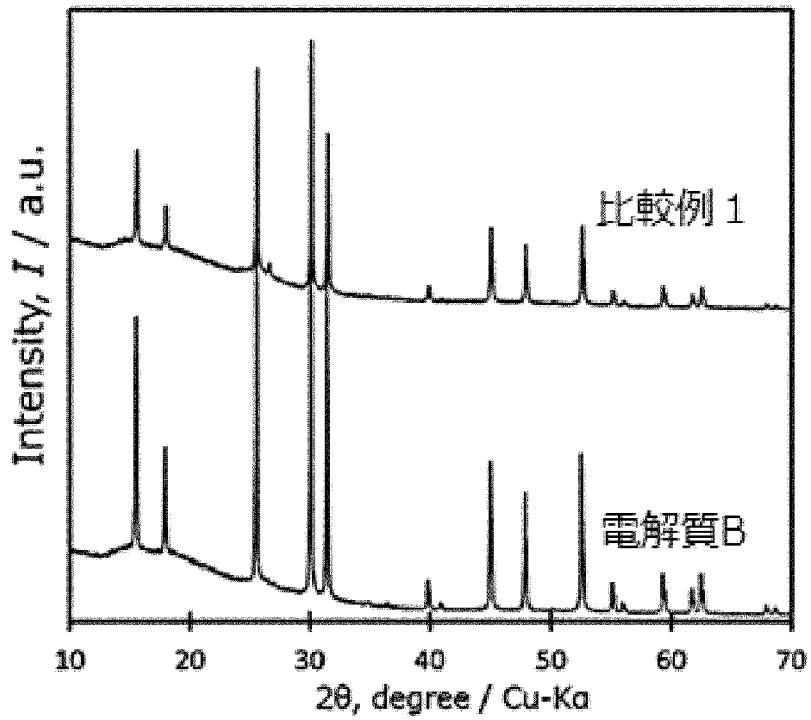
[請求項11] 請求項１～６及び１０のいずれかに記載の正極合材を含む正極。

[請求項12] 請求項１１に記載の正極を含む、リチウムイオン電池。

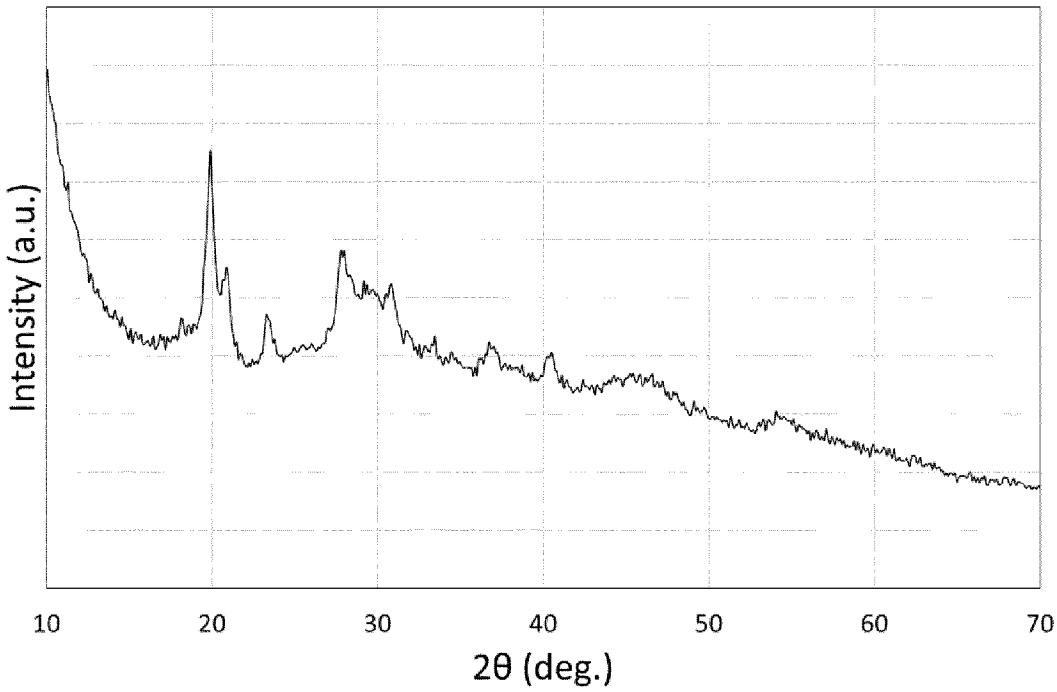
[図1]


比較例２
電解質C
実施例１
電解質A
Intensity, I / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
2θ, degree / Cu-Kα

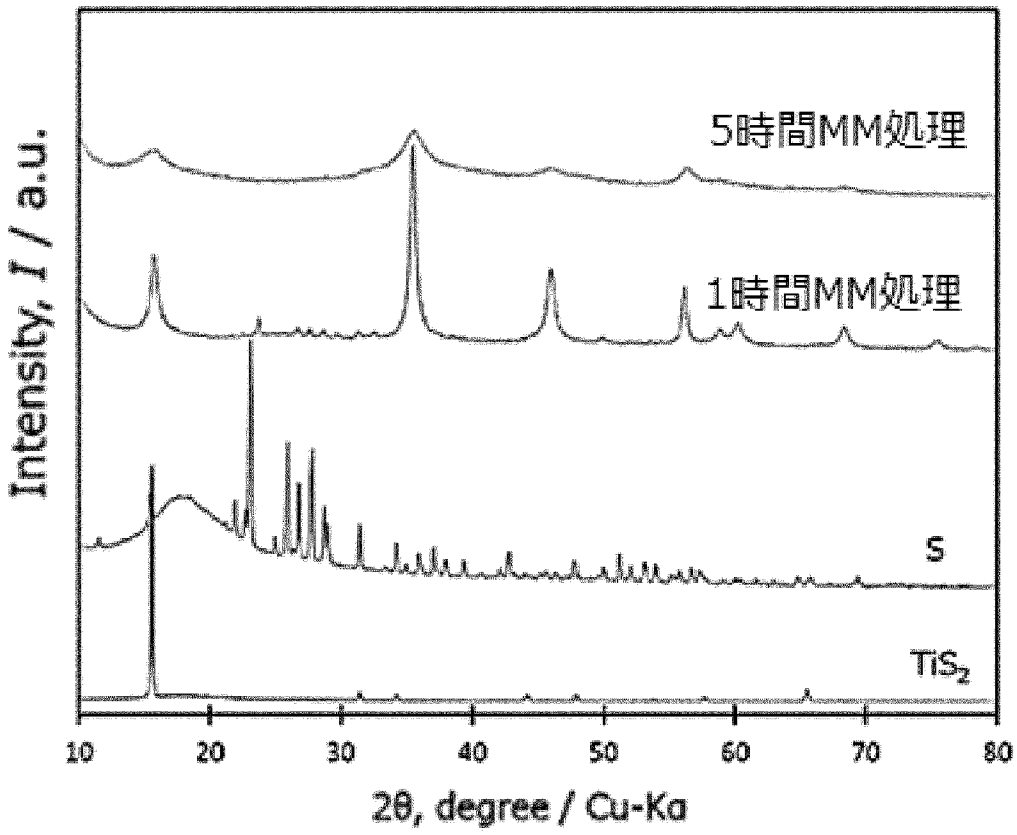
[図2]


比較例１
電解質B
Intensity, I / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
2θ, degree / Cu-Kα

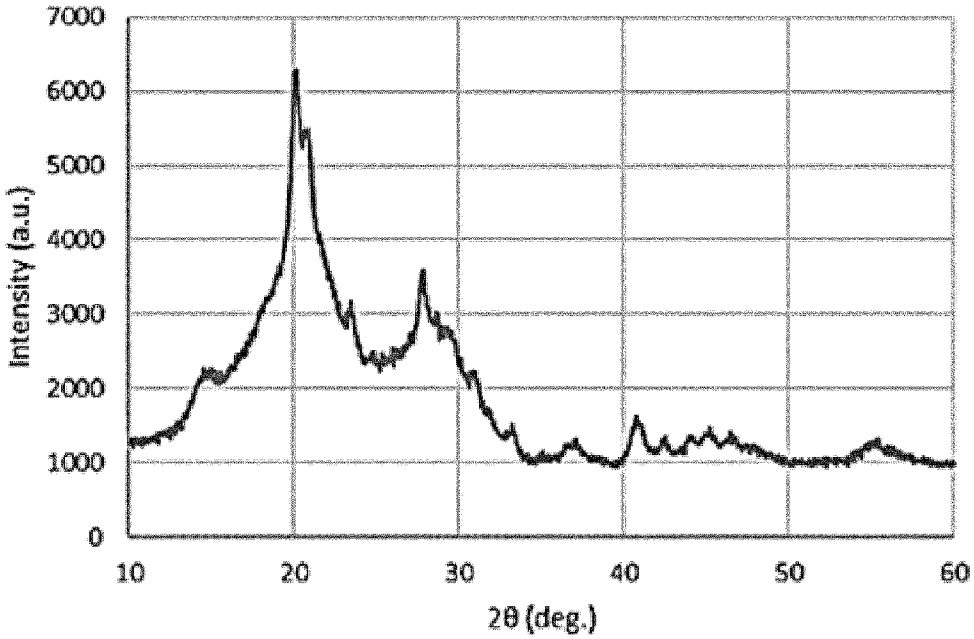
[図3]


Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (deg.)

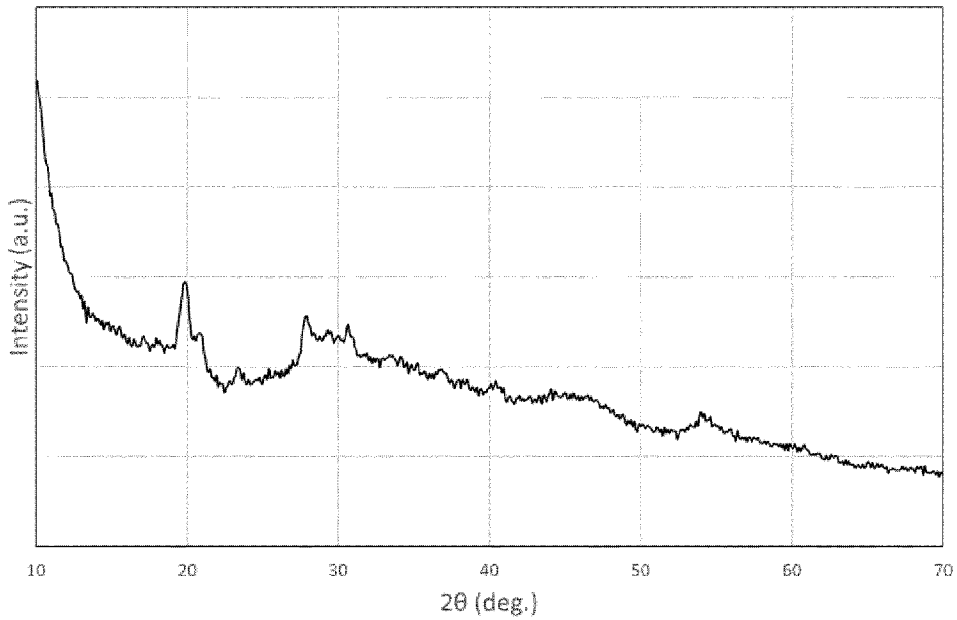
[図4]


5時間MM処理
1時間MM処理
S
TiS2
Intensity, I / a.u.
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ, degree / Cu-Kα

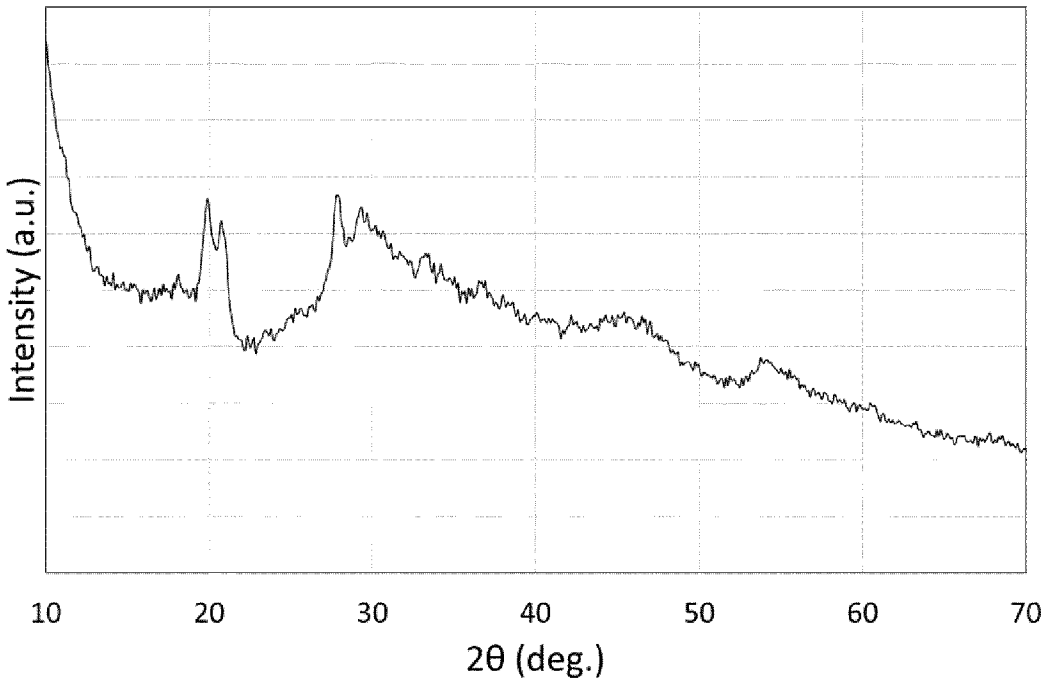
[図5]


7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
2θ (deg.)

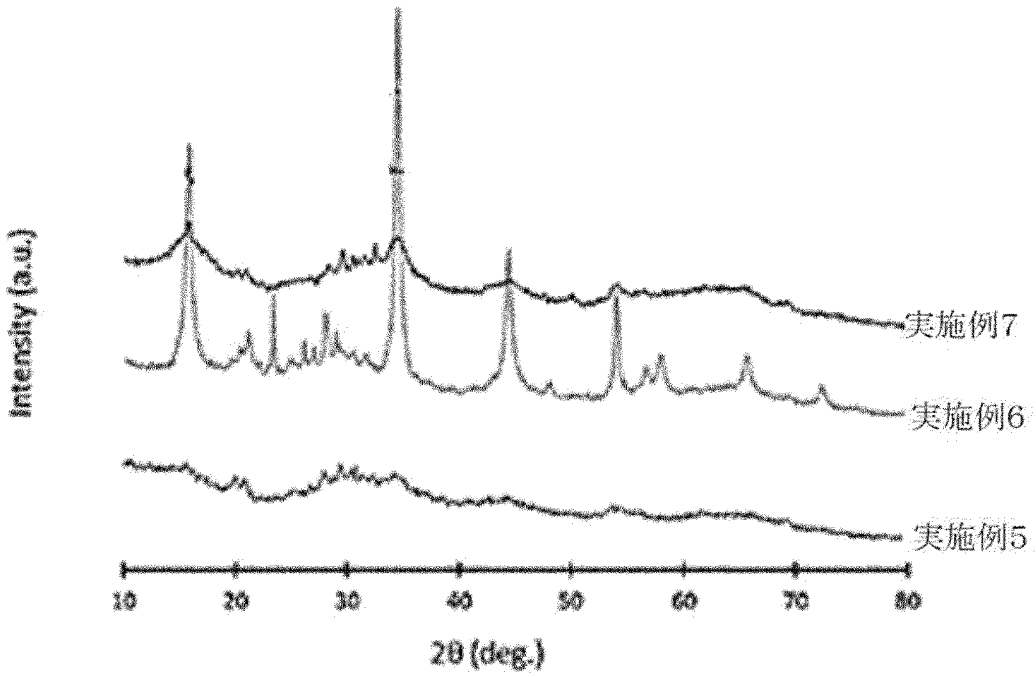
[図6]


Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (deg.)

[図7]


Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (deg.)

[図8]


Intensity (a.u.)
実施例7
実施例6
実施例5
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (deg.)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/1397; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-40752 A (SAMSUNG R&D INSTITUTE JAPAN CO., LTD.) 14 March 2019 (2019-03-14) claims, paragraphs [0045]-[0047], [0058]-[0060], example 1	1-5, 7-12
A		6
A	JP 2020-064864 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 23 April 2020 (2020-04-23)	1-12
A	JP 2006-236993 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 September 2006 (2006-09-07)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May 2024	**11 June 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010947

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-40752 A	14 March 2019	US 2019/0067695 A1 claims, paragraphs [0057]-[0061], [0069]-[0073], example 1 KR 10-2019-0022310 A	
JP 2020-064864 A	23 April 2020	US 2016/0204466 A1 WO 2015/030053 A1 EP 3043412 A1 CA 2921210 A1 CN 105580185 A KR 10-2016-0048894 A	
JP 2006-236993 A	07 September 2006	US 2006/0127770 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010947

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

H01M4/1397; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2019-40752 A (株式会社サムスン日本研究所) 14.03.2019 (2019-03-14) 特許請求の範囲,[0045]-[0047],[0058]-[0060],実施例1	1-5,7-12
A		6
A	JP 2020-064864 A (三菱瓦斯化学株式会社) 23.04.2020 (2020-04-23)	1-12
A	JP 2006-236993 A (松下電器産業株式会社) 07.09.2006 (2006-09-07)	1-12

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29.05.2024	11.06.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

梅野　太朗 4M 1966

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/010947

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-40752 A	14.03.2019	US 2019/0067695 A1 Claims,[0057]-[0061], [0069]-[0073],Example1 KR 10-2019-0022310 A	
JP 2020-064864 A	23.04.2020	US 2016/0204466 A1 WO 2015/030053 A1 EP 3043412 A1 CA 2921210 A1 CN 105580185 A KR 10-2016-0048894 A	
JP 2006-236993 A	07.09.2006	US 2006/0127770 A1	