

(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 29 日(29.04.2010)

PCT

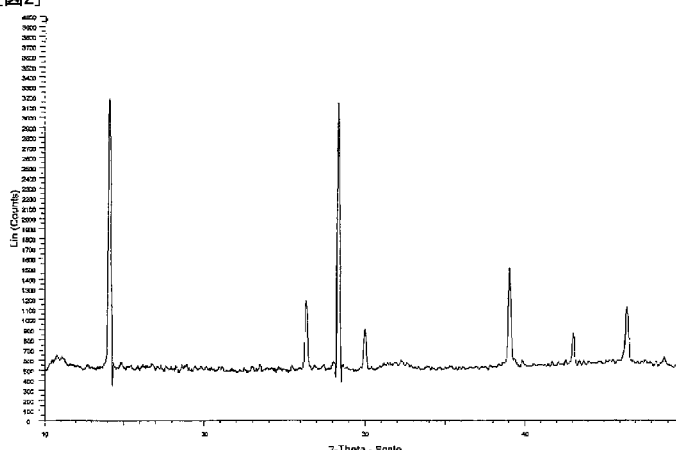
(10) 国際公開番号
WO 2010/047327 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 49/00 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068061
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 20 日(20.10.2009)
- (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 2008-272807 2008 年 10 月 23 日(23.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 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): 山本 将浩 (YAMAMOTO Masahiro) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP). 木ノ瀬 豊(KINOSE Yutaka) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 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, 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, 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))
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM IRON SULFIDE, AND PROCESS FOR PRODUCING LITHIUM TRANSITION METAL SULFIDE

(54) 発明の名称: 硫化リチウム鉄の製造方法及び硫化リチウム遷移金属の製造方法

[図2]



(57) Abstract: A process for producing lithium iron sulfide, which is characterized by comprising: a first step of mixing an iron sulfide (a) with sulfur to produce a mixture of the iron sulfide (a) and sulfur, and subsequently burning the mixture of the iron sulfide (a) and sulfur in an inert gas atmosphere to produce an iron sulfide (b) that has an almost single phase as determined by an X-ray diffraction analysis and has a molar ratio of the content of element iron to the content of element sulfur (i.e., an Fe/S ratio) of not less than 0.90 and less than 1.00; and a second step of mixing the iron sulfide (b) with lithium sulfide to produce a mixture of the iron sulfide (b) and lithium sulfide, and subsequently burning the mixture of the iron sulfide (b) and lithium sulfide in an inert gas atmosphere to produce lithium iron sulfide represented by formula Li_2FeS_2 .

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/047327 A1



硫化鉄（a）と硫黄とを混合して、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を得、次いで、該硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比（Fe/S）がモル比で0.90以上1.00未満である硫化鉄（b）を得る第一工程と、該硫化鉄（b）と硫化リチウムとを混合して、該硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を得、次いで、該硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、 Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄を得る第二工程とを有することを特徴とする硫化リチウム鉄の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

硫化リチウム鉄の製造方法及び硫化リチウム遷移金属の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン二次電池用の正極活物質として用いられる硫化リチウム鉄及び硫化リチウム遷移金属を製造するための製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は携帯電話やノートパソコンの電源として多く使用されている。そのリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、酸化物系や硫化物系の材料が知られている。酸化物系の材料としては LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 などが代表的なものであり、現在広範囲に使用されている。一方、硫化物系の材料としては LiTiS_2 、 LiMoS_2 、 LiNbS_2 、 Li_2FeS_2 などが挙げられる。硫化物系の材料は、高容量の二次電池が得られることから、酸化物系に代わる材料として研究が進められている。

[0003] 硫化物系の材料のうち、硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）は、その製造原料となる硫化第一鉄（ FeS ）が天然鉱物として大量に存在することからコストの面から見ても魅力的な素材である。

[0004] このような経緯から、硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）の製造方法について幾つか研究が進められている。例えば特許文献1には、硫化鉄と硫化リチウムを混合して、混合物を石英管に詰めてアルゴン気流中で焼成する方法が開示されている。特許文献2には、硫化リチウムと硫化鉄をアルゴン雰囲気の下で、ハロゲン化リチウムの溶融塩の中で反応を行う方法が開示されている。特許文献3には溶融イオウを含んでなる溶媒中で硫化鉄を硫化リチウムと反応させることが開示されている。非特許文献1には、混合物をカーボン製のルツボに入れ、更にルツボを石英管に入れてシールして焼成する方法が開示されている。これらの他にも、硫化リチウム鉄及びその製造方法について

て開示されているものがある（特許文献4～6、非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平10-208782号公報
特許文献2：米国特許第7018603号公報
特許文献3：特表2003-502265号公報
特許文献4：特開2003-22808号公報
特許文献5：特開2005-228586号公報
特許文献6：特開2006-32232号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：「Journal of Electrochemical Society」，148巻10号，A1085-A1090頁，2001年

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、本発明者らの検討結果によれば、これらの方法により得られる生成物をX線回折分析（以後、XRD分析とも記載する。）すると、硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）の他に、 Li_3FeS_2 、 Li_4FeS_2 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{2.33}\text{Fe}_{0.67}\text{S}_2$ 等の硫化リチウム鉄の異相ピークが認められることが判明した。さらに硫化リチウム鉄以外に、金属Fe、酸化物であるFeO、 Fe_2O_3 、原料の Li_2S 等のピークが認められることがあることも判明した。つまり、従来の方法には、単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）を得ることは困難であるという問題があった。
- [0008] また、硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）以外の硫化リチウム遷移金属についても、同様に、単一相のものを得るのが困難であるという問題があった。
- [0009] 従って、本発明の課題は、XRD分析において単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）を製造する方法を提供することにある。また、本発明の課題

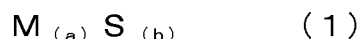
は、XRD分析において単一相の硫化リチウム遷移金属を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、(1) 硫化鉄と硫黄とを混合し、焼成することにより、ほぼ単一相であり且つFe/Sの組成比がモル比で1より小さい硫化鉄が得られること、(2) このようにして得られたFe/Sのモル比が特定範囲の硫化鉄を、硫化リチウムと反応させると、XRD分析において単一相の硫化リチウム鉄(Li₂FeS₂)を製造することができること等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明(1)は、硫化鉄(a)と、硫黄と、を混合して、硫化鉄(a)及び硫黄の混合物を得、次いで、該硫化鉄(a)及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比(Fe/S)がモル比で0.90以上1.00未満である硫化鉄(b)を得る第一工程と、該硫化鉄(b)と、硫化リチウムと、を混合して、該硫化鉄(b)及び硫化リチウムの混合物を得、次いで、該硫化鉄(b)及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、Li₂FeS₂で表わされる硫化リチウム鉄を得る第二工程とを有することを特徴とする硫化リチウム鉄の製造方法を提供するものである。

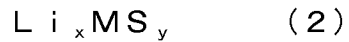
[0012] また、本発明(2)は、遷移金属硫化物(A)と、硫黄と、を混合して、該遷移金属硫化物(A)及び硫黄の混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物(A)及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相である下記一般式(1)：



(式中、Mは、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びZnのうちの1種又は2種以上である。)

で表わされる遷移金属硫化物(A)の硫黄処理物(B)を得る第一工程と、該遷移金属硫化物(A)の硫黄処理物(B)と、硫化リチウムと、を混合

して、該遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）と硫化リチウムとの混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）と硫化リチウムとの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、下記一般式（2）：



（式中、Mは、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びZnのうちの1種又は2種以上である。xは0.5以上4.0以下であり、yは0.5以上4.0以下である。）

で表わされる硫化リチウム遷移金属を得る第二工程を有し、

下記式（3）：

$$a/b < 1/(y - (x/2)) \quad (3)$$

を満たすこと

を特徴とする硫化リチウム遷移金属の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、XRD分析において単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）を製造する方法を提供することができる。また、本発明によれば、XRD分析において単一相の硫化リチウム遷移金属を製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1の第一工程で得られた硫化鉄（b1）のXRDチャートである。

[図2]実施例1の第二工程で得られた硫化リチウム鉄のXRDチャートである。

[図3]実施例2の第一工程で得られた硫化鉄（b2）のXRDチャートである。

[図4]実施例2の第二工程で得られた硫化リチウム鉄のXRDチャートである。

[図5]比較例1で得られた硫化リチウム鉄のXRDチャートである。

[図6]比較例2で用いた硫化鉄（c1）のXRDチャートである。

[図7]比較例2で得られた硫化リチウム鉄のXRDチャートである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の硫化リチウム鉄の製造方法は、硫化鉄（a）と、硫黄と、を混合して、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を得、次いで、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比（Fe/S）がモル比で0.90以上1.00未満である硫化鉄（b）を得る第一工程と、

硫化鉄（b）と、硫化リチウムと、を混合して、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を得、次いで、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、 Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄を得る第二工程と

を有する硫化リチウム鉄の製造方法である。

[0016] 本発明の硫化リチウム鉄の製造方法に係る第一工程は、硫化鉄（a）と、硫黄と、を混合して、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を得、次いで、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、硫化鉄（b）を得る工程である。

[0017] 第一工程に係る硫化鉄（a）は、硫黄により硫化される物質であるので、第一工程を行うことにより得られる硫化鉄（b）に比べ、硫黄元素の組成比が低い硫化鉄である。そして、硫化鉄（a）の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（Fe/S）は、硫化鉄（b）の硫黄元素に対する鉄元素の組成比をいくつに設定するかによって、適宜選択されるが、好ましくは1.00以上2.00以下、特に好ましくは1.10以上1.90以下、更に好ましくは1.2以上1.6以下である。硫化鉄（a）の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（Fe/S）が、上記範囲にあることにより、硫化鉄（b）を得易くなる。なお、本発明では、硫化鉄（a）の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比は、ICP発光分光分析法、キレート滴定法、沈澱重量法等により得られる硫化鉄（a）中の鉄元素及

び硫黄元素の質量%から各元素のモル数を算出し、鉄元素のモル数／硫黄元素のモル数により求められる値である。

[0018] 硫化鉄（a）は、市販品であっても、公知の合成方法で得られたものであってもよい。硫化鉄（a）の合成方法としては、例えば、鉄粉と硫黄をルツボ中で融解する方法が挙げられる。この方法では、合成原料となる硫黄の一部が揮散するため、得られる硫化鉄（a）の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ $F e / S$ ）は、1.00以上となる。

[0019] 硫化鉄（a）の平均粒子径は、好ましくは $5 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下、特に好ましくは $5 \mu m$ 以上 $75 \mu m$ 以下である。硫化鉄（a）の平均粒子径が、上記範囲であることにより、第一工程において、硫化鉄（a）と硫黄との反応性が高くなる。硫化鉄（a）中の粒子径が $150 \mu m$ を超える粗粒子の含有量は、好ましくは15質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。硫化鉄（a）中の粗粒子の含有量が、上記範囲であることにより、第一工程において、硫化鉄（a）と硫黄との反応性が高くなる。なお、本発明において、粗粒子の含有量は、レーザー散乱粒度分布測定により求められる値であり、また、平均粒子径は、レーザー散乱粒度分布測定により求められる平均粒子径（ $D50$ ）である。

[0020] 第一工程に係る硫黄としては、特に制限されず、市販品であってもよい。

[0021] そして、第一工程では、先ず、硫化鉄（a）と硫黄とを混合して、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を得るが、硫黄は揮散しやすいので、所望の $F e / S$ の組成比の硫化鉄（b）を得る理論量よりも過剰な状態で硫黄を仕込むことが望ましい。このとき、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ $F e / S$ ）が、0.50以上1.00未満となるように硫化鉄（a）と硫黄とを混合することが好ましく、0.75以上0.90以下となるように硫化鉄（a）と硫黄とを混合することが特に好ましい。なお、本発明では、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ $F e / S$ ）は、ICP発光分光分析法、キレート滴定法、沈澱重量法等の分析結果から求められる硫化

鉄（a）の硫黄元素の含有モル数及び硫黄元素の含有モル数と、硫化鉄（a）に混合する硫黄のモル数とから算出される値である。

[0022] 第一工程において、硫化鉄（a）と硫黄とを混合する方法としては、特に制限されず、例えば、コーヒーマル、ビーズミル、ヘンシェルミキサー、カッターミキサー等を用いて混合する方法が挙げられる。

[0023] 第一工程では、次いで、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、硫化鉄（b）を得る。

[0024] 第一工程に係る不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が -50°C 以下であることが好ましく、 -60°C 以下であることが特に好ましい。反応系への不活性ガスの導入方法としては、反応系内が不活性ガス雰囲気で満たされる方法であれば、特に制限されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法が挙げられる。

[0025] 第一工程において、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を焼成する際の焼成温度は、好ましくは 500°C 以上 1200°C 以下、特に好ましくは 700°C 以上 1000°C 以下である。第一工程において、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を焼成する際の焼成温度が上記範囲であることにより、硫化鉄（b）が得易くなる。また、第一工程において、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を焼成する際の焼成時間は、好ましくは1時間以上24時間以下、特に好ましくは2時間以上12時間以下である。第一工程において、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を焼成する際の焼成時間が上記範囲であることにより、硫化鉄（b）が得易くなる。

[0026] そして、第一工程を行うことにより、硫化鉄（b）を得るが、硫化鉄（b）は、XRD分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比（ Fe/S ）がモル比で0.90以上1.00未満である。例えば、硫化鉄（b）が、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の場合について説明すると、硫化

鉄（b）は、XRD分析したときに、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ のピークパターンが得られるものである。このとき、硫化鉄（b）は、XRD分析において、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ に由来するピークのみが見られることが好ましいが、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ であればよく、本発明の効果を損なわない程度で、他のものに由来するピークが存在してもよい。他のものに由来するピークが存在する場合は、ほぼ単一相の硫化鉄（b）とは、下記式：

$$\text{単一相率（\%）} = (P1 / (P1 + P2)) \times 100$$

（式中、P1は、硫化鉄（b）のXRDチャートにおいて、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ に由来するピークのうち、最もピーク強度が高いピークのピーク強度であり、P2は、硫化鉄（b）のXRDチャートにおいて、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ に由来するピーク以外のピークのうち、最もピーク強度が高いピークのピーク強度を指す。

）

に示す単一相率が、95%以上であればよい。即ち、本発明においてXRD分析でほぼ単一相の硫化鉄（b）とは、XRD分析において、硫化鉄（b）が単一相として存在するか、又は前記で定義した単一相率が95%以上であることを示す。

[0027] なお、上記では、硫化鉄（b）が、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の場合について説明したが、それ以外の硫化鉄（b）、例えば、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ についても同様である。例えば、硫化鉄（b）が、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ の場合、硫化鉄（b）は、XRD分析したときに、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ のピークパターンが得られるものである。このとき、硫化鉄（b）は、XRD分析において、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ に由来するピークのみが見られることが好ましいが、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ であればよく、本発明の効果を損なわない程度で、他のものに由来するピークが存在してもよい。他のものに由来するピークが存在する場合は、ほぼ単一相の硫化鉄（b）とは、下記式：

$$\text{単一相率（\%）} = (P1 / (P1 + P2)) \times 100$$

（式中、P1は、硫化鉄（b）のXRDチャートにおいて、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ に由来するピークのうち、最もピーク強度が高いピークのピーク強度であり、P

2は、硫化鉄（b）のXRDチャートにおいて、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ に由来するピーク以外のピークのうち、最もピーク強度が高いピークのピーク強度を指す。

）

に示す単一相率が、95%以上であればよい。

[0028] 硫化鉄（b）の硫黄元素に対する鉄元素の組成比（ Fe/S ）は、モル比で0.90以上1.00未満であり、好ましくは0.91以上0.99以下、特に好ましくは0.93以上0.97以下、更に好ましくは0.94以上0.96以下、より好ましくは0.94又は0.96である。第一工程を行い得られる硫化鉄（b）の組成比（ Fe/S ）を上記範囲にして、後述する第二工程を行うことにより、単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）が得られるが、硫化鉄（b）の組成比が0.90より小さい場合、目的とする Li_2FeS_2 以外に $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ 等が副生しやすくなり、一方、1.0以上になると副生若しくは未反応の Li_2S 等が残存しやすくなる。

[0029] 硫化鉄（b）としては、例えば、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.95}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.975}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.985}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.91}\text{S}$ 、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$ 、ほぼ単一相の Fe_9S_{10} 等が挙げられる。このとき、例えば、硫化鉄（b）の硫黄元素に対する鉄元素の組成比（ Fe/S ）は、硫化鉄（b）が、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の場合、 $0.96/1=0.96$ であり、ほぼ単一相の $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ の場合、 $0.94/1=0.94$ である。

[0030] 硫化鉄（b）が、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比（ Fe/S ）が上記範囲であることにより、単一相の Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄が得られる。特に、硫化鉄（b）が、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の組成を有する硫化鉄、又はX線回折分析においてほぼ単一相であり且つ $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ の組成を有する硫化鉄のいずれかであることが好ましい。

[0031] このように、第一工程は、硫化鉄（a）を硫化して、鉄元素に対する硫黄元素の組成比を高くすると共に、単一相の硫化鉄に変換する工程である。そ

して、第一工程における硫化鉄（a）及び硫黄の混合物の焼成の際に、硫化鉄（a）との反応に必要な硫黄の量は、焼成後の硫化鉄（b）の硫黄元素に対する鉄元素の組成比をいくつにするか、硫化鉄（a）中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比がいくつのものを用いるか等により異なる。また、硫黄は、硫化鉄（a）と反応するものと、揮散して反応系外に出ていくものがある。このとき、揮散して反応系外に出ていく硫黄の量は、焼成温度及び焼成時間により異なる。そのため、焼成後の硫化鉄（b）の硫黄元素に対する鉄元素の組成比をいくつにするかによって、硫化鉄（a）中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比、硫黄の混合量、焼成温度、焼成時間等を適宜選択して、第一工程を行う。つまり、第一工程において、硫化鉄（a）中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比、硫黄の混合量、焼成温度、焼成時間等を適宜選択することにより、硫化鉄（b）を得ることができる。なお、硫化鉄（b）の他の好ましい諸物性であるが、硫化鉄（b）の平均粒子径が、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。硫化鉄（b）の平均粒子径が上記範囲であることにより、硫化鉄（b）と硫化リチウムとの反応性が高くなる。また、硫化鉄（b）中の粒子径が $100\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量が、好ましくは15質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。硫化鉄（b）中の粗粒子の含有量が上記範囲にあることにより、第二工程に係る硫化鉄（b）と硫化リチウムとの反応性が高くなる。なお、本発明において、粗粒子の含有量は、レーザー散乱粒度分布測定により求められる値であり、また、平均粒子径は、レーザー散乱粒度分布測定により求められる平均粒子径（D50）である。

[0032] 本発明の硫化リチウム鉄の製造方法に係る第二工程は、硫化鉄（b）と硫化リチウムとを混合して、硫化鉄（b）と硫化リチウムとの混合物を得、次いで、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、 Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄を得る工程である。

[0033] 第二工程に係る硫化リチウムとしては、特に制限されず、市販品であって

もよい。第二工程に係る硫化リチウム中の硫黄元素の含有量に対するリチウム元素の含有量のモル比は、 1.90 以上 2.10 以下、好ましくは 1.95 以上 2.05 以下である。第二工程に係る硫化リチウム中の硫黄元素に対するリチウム元素のモル比が、上記範囲にあることより、単一相の硫化リチウム鉄 (Li_2FeS_2) が得易くなる。なお、第二工程に係る硫化リチウム中の硫黄元素に対するリチウム元素のモル比は、ICP発光分光分析法、中和滴定法、沈澱重量法等より得られる硫化リチウム中のリチウム元素及び硫黄元素の質量%から各元素のモル数を算出し、リチウム元素のモル数/硫黄元素のモル数により求められる値である。また、第二工程に係る硫化リチウムの最大粒子径は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下である。また、第二工程に係る硫化リチウム中の粒子径の $200\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量は、好ましくは 10 質量%以下、特に好ましくは 5 質量%以下である。硫化リチウム中の粗粒子の含有量が上記範囲にあることにより、第二工程に係る硫化鉄 (b) と硫化リチウムとの反応性が高くなる。第二工程に係る硫化リチウムの平均粒子径は、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である。第二工程に係る硫化リチウムの平均粒子径が、上記範囲であることにより、第二工程での硫化鉄 (b) と硫化リチウムとの反応性が高くなる。

[0034] 第二工程では、先ず、硫化鉄 (b) と硫化リチウムとを混合して、硫化鉄 (b) 及び硫化リチウムとの混合物を得る。

[0035] 第二工程において、硫化鉄 (b) と硫化リチウムとの混合比率は、硫化鉄 (b) 1 モルに対して硫化リチウムが 0.9 モル以上 1.1 モル以下であることが好ましく、 0.94 モル以上 1.00 モル以下であることが特に好ましい。第二工程における硫化鉄 (b) と硫化リチウムとの混合比率が、上記範囲にあることにより、単一相の硫化リチウム鉄 (Li_2FeS_2) が得易くなる。

[0036] 第二工程において、硫化鉄 (b) と硫化リチウムとを混合する際の混合方法としては、硫化鉄 (b) と硫化リチウムとが均一に混合できる混合方法で

あれば、特に制限されないが、メカノケミカル処理により行うことが、単一相の硫化リチウム鉄 (Li_2FeS_2) が得易くなる点で好ましい。なお、第二工程での混合は、硫化リチウムが大気中で不安定なため不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0037] 第二工程に係るメカノケミカル処理による混合方法とは、混合対象である粉体に、せん断力、衝突力又は遠心力のような機械的エネルギーを加えつつ混合する混合方法である。第二工程に係るメカノケミカル処理による混合方法を行う機器としては、例えば、ビーズミル、遊星型ボールミル、振動ミル等の粉碎機器、つまり、混合対象である粉体中に粒状媒体を存在させて、それらを高速で流動させる機器が挙げられる。そして、それらを高速で流動させることで、粒状媒体により、混合対象である粉体に、機械的エネルギーが加えられる。

[0038] 第二工程に係るメカノケミカル処理において、硫化鉄 (b) 及び硫化リチウムの混合物に加えられる重力加速度は、5 G以上40 G以下、好ましくは8 G以上30 G以下である。また、粒状媒体を用いる場合、粒状媒体の粒径は、1 mm以上20 mm以下、好ましくは5 mm以上15 mm以下であり、粒状媒体の充填率は、10 %以上50 %以下、好ましくは20 %以上40 %以下である。

[0039] 第二工程では、次いで、硫化鉄 (b) 及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、 Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄を得る。

[0040] 第二工程に係る不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が -50°C 以下であることが好ましく、 -60°C 以下であることが特に好ましい。反応系への不活性ガスの導入方法としては、反応系内が不活性ガス雰囲気を満たされる方法であれば、特に制限されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法が挙げられる。

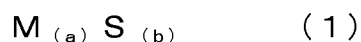
- 。
- [0041] 第二工程において、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を焼成する際の焼成温度は、好ましくは450℃以上1500℃以下、特に好ましくは600℃以上1200℃以下である。第二工程において、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を焼成する際の焼成温度が上記範囲であることにより、単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）が得易くなる。また、第二工程において、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を焼成する際の焼成時間は、好ましくは1時間以上24時間以下、特に好ましくは1時間以上18時間以下である。第二工程において、硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を焼成する際の焼成時間が上記範囲であることにより、硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）が得易くなる。
- [0042] このように、本発明の硫化リチウム鉄の製造方法を行い得られる硫化リチウム鉄は、XRD分析では異相のピークが見られない単一相の Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄である。
- [0043] 本発明の硫化リチウム鉄の製造方法を行い得られる硫化リチウム鉄を、必要に応じて、粉碎、分級することができる。必要に応じて行われる粉碎としては、特に制限されず、乳鉢、回転ミル、コーヒーミル等を用いる公知の粉碎方法が挙げられる。また、必要に応じて行われる分級としては、特に制限されず、篩等を用いる公知の方法が挙げられる。これらの粉碎や分級を、不活性ガス雰囲気下又は真空雰囲気下で行うことが、空気中の水分との接触を防ぐことができる点で好ましい。必要に応じて、粉碎、分級する硫化リチウム鉄の平均粒子径は、使用目的にもよるが、好ましくは1μm以上100μm以下、特に好ましくは10μm以上90μm以下である。
- [0044] 本発明の硫化リチウム鉄の製造方法を行い得られる硫化リチウム鉄は、異相の無い高結晶の Li_2FeS_2 であるため、リチウムイオン二次電池の正極材として、好適に用いられる。
- [0045] 硫化鉄では、硫化鉄の製造の際に、硫黄成分が揮散し易いので、通常、金属Feや相が異なる硫化鉄を含んでおり、且つ、硫黄元素の含有量に対する

鉄元素の含有量のモル比が1より大きい。そこで、本発明の硫化リチウム鉄の製造方法に係る第一工程を行うことにより、硫化鉄中に含まれる金属Feや硫化鉄を硫化して、ほぼ単一相であり、且つ、硫黄元素に対する鉄元素の組成比（Fe/S）がモル比で0.90以上1.00未満の硫化鉄、すなわち、硫化鉄（b）を得る。

そして、本発明の硫化リチウム鉄の製造方法に係る第二工程で、硫化リチウムと反応させる硫化鉄を、硫化鉄（b）として、ほぼ単一相の硫化鉄を用い、且つ、硫黄元素に対する鉄元素の組成比（Fe/S）をモル比で0.90以上1.00未満とのように、硫化鉄中の硫黄の組成比を高くすることで、目的物である硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）を得るために必要な理論量よりも硫黄の量を多くし、その結果、単一相の硫化リチウム鉄（ Li_2FeS_2 ）を得ることができる。

[0046] 上記では、遷移金属元素が鉄の場合について説明したが、遷移金属元素が異なる硫化リチウム遷移金属についても、同様である。そのため、遷移金属硫化物を硫黄により硫化して、ほぼ単一相であり、且つ、硫化リチウムと反応させて目的とする硫化リチウム遷移金属を得るために必要な理論量より硫黄の量が多くなるような組成比（遷移金属元素/硫黄元素の組成比）の遷移金属硫化物を得、次いで、得られた遷移金属硫化物と硫化リチウムとを反応させることにより、単一相の硫化リチウム遷移金属を得ることができる。

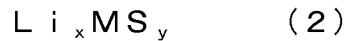
[0047] すなわち、本発明の硫化リチウム遷移金属の製造方法は、遷移金属硫化物（A）と、硫黄と、を混合して、該遷移金属硫化物（A）及び硫黄の混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物（A）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相である下記一般式（1）：



（式中、Mは、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びZnのうちの1種又は2種以上である。）

で表わされる遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）を得る第一工程と、

該遷移金属硫化物（Ａ）の硫黄処理物（Ｂ）と、硫化リチウムと、を混合して、該遷移金属硫化物（Ａ）の硫黄処理物（Ｂ）と硫化リチウムとの混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物（Ａ）の硫黄処理物（Ｂ）と硫化リチウムとの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、下記一般式（２）：



（式中、Ｍは、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ及びＺｎのうちの１種又は２種以上である。ｘは０．５以上４．０以下であり、ｙは０．５以上４．０以下である。）

で表わされる硫化リチウム遷移金属を得る第二工程を有し、

下記式（３）：

$$a/b < 1/(y - (x/2)) \quad (3)$$

を満たす硫化リチウム遷移金属の製造方法である。

[0048] 本発明の硫化リチウム遷移金属の製造方法は、本発明の硫化リチウム鉄の製造方法とは、遷移金属元素が異なること、及びそのために遷移金属元素の種類により遷移金属の価数及び硫黄元素に対する遷移金属元素の組成比が異なること以外は同様である。

[0049] 前記一般式（１）中、 $a > 0$ 、 $b > 0$ である。

前記一般式（２）中、 x は、０．５以上４．０以下、好ましくは１．０以上３．０以下であり、 y は、０．５以上４．０以下、好ましくは１．０以上３．０以下である。

[0050] なお、本発明の硫化リチウム遷移金属の製造方法において、前記式（３）は、硫化リチウムと反応させて目的物である硫化リチウム遷移金属を得るために必要な理論量の硫黄の量より、硫化リチウムと反応させる遷移金属硫化物中の遷移金属元素に対する硫黄元素の組成比を高くすることを示す。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0052] （１）ＩＣＰ発光分光分析

ICP発光分光分析装置（バリアン社製、Liberty Series I I）を用いて、ICP発光分光分析法により測定し、各元素の質量%を求め、それに基づいて、モル比を計算した。

[0053] （２）最大粒子径、平均粒子径及び粗粒子の含有量

粒度分布測定装置（日機装社製、マイクロトラック X-100）を用いて、レーザー散乱粒度分布測定法により求めた。

[0054] （３）X線回折分析

X線回折装置（ブルカー社製、D8 ADVANCE）を用いて、X線回折分析法により求めた。

[0055] （実施例１）

（第一工程）

ICP発光分光分析による硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（Fe/S）が1.53、最大粒子径が $150\mu\text{m}$ （ $150\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量が0質量%）、平均粒子径（D50）が $10\mu\text{m}$ の硫化鉄（a1）（細井化学工業社製）22gと、硫黄（関東化学社製）3.76gとを、コーヒーミルにより混合した。このとき、混合物中のFe/Sモル比は0.94（ICP発光分光分析の結果及び硫黄の混合量から算出）であった。

次いで、この混合物を、アルミナ製容器に入れ、これを石英製の横型管状炉にセットして、管状炉の通気口より窒素を0.1L/分の流量で流しながら、 950°C で3時間焼成した。焼成後、室温まで冷却し、焼成物である硫化鉄（b1）を得た。得られた硫化鉄（b1）を、X線回折分析し、そのX線回折チャートを図1に示す。得られたX線回折チャートからは、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の単一相であることが確認された。なお、図1に示すX線回折チャートには、 $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ 以外の物質に由来するピークは見られなかった。なお、硫化鉄（b1）の平均粒子径は $50\mu\text{m}$ で、 $100\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量は2質量%であった。

[0056] （第二工程）

上記のようにして得られた硫化鉄（b 1）3.66 g と、ICP 発光分光分析による Li/S のモル比が 2.00 であり、平均粒子径 $70\ \mu\text{m}$ 、 $200\ \mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量が 0 質量% である硫化リチウム（日本化学工業社製）1.84 g とを、遊星ボールミル（フリッチュジャパン社製、P-7）に投入し、以下の条件で、アルゴン雰囲気下で 1 時間メカノケミカル処理して、混合物を得た。

次いで、この混合物を、アルミナ製容器に入れ、これを石英製の横型管状炉にセットして、管状炉の通気口より窒素を $0.1\ \text{L}/\text{分}$ の流量で流しながら、 950°C で 12 時間焼成した。焼成後、室温まで冷却し、焼成物である硫化リチウム鉄を得た。得られた硫化リチウム鉄を、X 線回折分析し、その X 線回折チャートを図 2 に示す。得られた X 線回折チャートからは、 Li_2FeS_2 の単一相であることが確認された。なお、図 2 に示す X 線回折チャートには、 Li_2FeS_2 以外の物質に由来するピークは見られなかった。また、ICP 発光分光分析を行ったところ、 Li が 10.5 質量%、 Fe が 41.7 質量%、 S が 47.8 質量% との結果を得た。この結果からモル比を算出したところ、 Fe/Li モル比が 0.50、 Fe/S モル比が 0.50 となった。この結果からも、 Li_2FeS_2 の単一相であることが確認された。得られた硫化リチウム鉄を乳鉢により粉碎し、目開き $100\ \mu\text{m}$ の篩により分級して、平均粒子径 $50\ \mu\text{m}$ の Li_2FeS_2 を得た。

[0057] <メカノケミカル処理条件>

粒状媒体：平均粒子径 $10\ \text{mm}$ 、充填率 30%

回転数：400 rpm

重力加速度：10.9 G

[0058] （実施例 2）

（第一工程）

硫黄（関東化学社製）3.76 g に代えて、硫黄（関東化学社製）4.46 g として、混合物中の Fe/S モル比を 0.87（ICP 発光分光分析の結果及び硫黄の混合量から算出）とすること以外は、実施例 1 と同様に行い

、焼成物である硫化鉄（b 2）を得た。得られた硫化鉄（b 2）を、X線回折分析し、そのX線回折チャートを図3に示す。得られたX線回折チャートからは、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ の単一相であることが確認された。なお、図3に示すX線回折チャートには、 $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ 以外の物質に由来するピークは見られなかった。なお、硫化鉄（b 2）の平均粒子径は $50\mu\text{m}$ で、 $100\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量は1質量%であった。

[0059] （第二工程）

硫化鉄（b 1）3.66gに代えて、硫化鉄（b 2）4.46gとすること以外は、実施例1と同様の方法で行い、焼成物である硫化リチウム鉄を得た。得られた硫化リチウム鉄を、X線回折分析し、そのX線回折チャートを図4に示す。得られたX線回折チャートからは、 Li_2FeS_2 の単一相であることが確認された。なお、図4に示すX線回折チャートには、 Li_2FeS_2 以外の物質に由来するピークは見られなかった。また、ICP発光分光分析を行ったところ、Liが10.4質量%、Feが41.8質量%、Sが47.8質量%との結果を得た。この結果からモル比を算出したところ、 Fe/Li モル比が0.50、 Fe/S モル比が0.50となった。この結果からも、 Li_2FeS_2 の単一相であることが確認された。得られた硫化リチウム鉄を乳鉢により粉碎し、目開き $100\mu\text{m}$ の篩により分級して、平均粒子径 $50\mu\text{m}$ の Li_2FeS_2 を得た。

[0060] （比較例1）

ICP発光分光分析による硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ Fe/S ）が1.43、最大粒子径が $320\mu\text{m}$ （ $150\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量は8質量%）、平均粒子径（D50）が $60\mu\text{m}$ の硫化鉄（添川化学工業社製）5.27gと、ICP発光分光分析による Li/S のモル比が2.00であり、平均粒子径 $70\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ を超える粗粒子の含有量が0質量%である硫化リチウム（日本化学工業社製）2.76gとを、遊星ボールミル（フリッチュジャパン社製、P-7）に投入し、実施例1と同様の条件で、アルゴン雰囲気下で1時間メカノケミカル処理して、混

合物を得た。

次いで、この混合物を、アルミナ製容器に入れ、これを石英製の横型管状炉にセットして、管状炉の通気口より窒素を0.1 L/分の流量で流しながら、950℃で12時間焼成した。焼成後、室温まで冷却し、焼成物である硫化リチウム鉄を得た。得られた硫化リチウム鉄を、X線回折分析し、そのX線回折チャートを図5に示す。得られたX線回折チャートからは、 Li_2FeS_2 の他に $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ のピークが確認された。また、ICP発光分光分析を行ったところ、Liが10.4質量%、Feが40.4質量%、Sが49.2質量%との結果を得た。この結果からモル比を算出したところ、Fe/Liモル比が0.48、Fe/Sモル比が0.47となった。この結果からも、 Li_2FeS_2 以外の物質が存在していることが確認された。

[0061] (比較例2)

ICP発光分光分析による硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比(Fe/S)が0.97、最大粒子径が200 μm (150 μm を超える粗粒子の含有量は1質量%)、平均粒子径(D50)が10 μm の硫化鉄(c1)(添川化学工業社製)5.27 gと、ICP発光分光分析によるLi/Sのモル比が2.00であり、平均粒子径70 μm 、200 μm を超える粗粒子の含有量が0質量%である硫化リチウム(日本化学工業社製)2.76 gとを、遊星ボールミル(フリッチュジャパン社製、P-7)に投入し、実施例1と同様の条件で、アルゴン雰囲気下で1時間メカノケミカル処理して、混合物を得た。なお、ここで用いた硫化鉄(c1)をX線回折分析した結果を図6に示すが、そのX線回折チャートからは、Feの異相をもつことが確認された。

次いで、この混合物を、アルミナ製容器に入れ、これを石英製の横型管状炉にセットして、管状炉の通気口より窒素を0.1 L/分の流量で流しながら、950℃で12時間焼成した。焼成後、室温まで冷却し、焼成物である硫化リチウム鉄を得た。得られた硫化リチウム鉄を、X線回折分析し、そのX線回折チャートを図7に示す。得られたX線回折チャートからは、 Li_2FeS_2

e S_2 の他に Li_2S のピークが確認された。また、ICP発光分光分析を行ったところ、 Li が11.1質量%、 Fe が45.1質量%、 S が43.8質量%との結果を得た。この結果からモル比を算出したところ、 Fe/Li モル比が0.51、 Fe/S モル比が0.59となった。この結果からも、 Li_2FeS_2 以外の物質が存在していることが確認された。

産業上の利用可能性

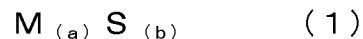
[0062] 本発明の硫化リチウム鉄の製造方法によれば、高結晶の Li_2FeS_2 が得られるため、例えば、リチウムイオン二次電池の正極材として好適に用いられる Li_2FeS_2 を、安価に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硫化鉄（a）と、硫黄と、を混合して、硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を得、次いで、該硫化鉄（a）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ硫黄元素に対する鉄元素の組成比（ Fe/S ）がモル比で0.90以上1.00未満である硫化鉄（b）を得る第一工程と、
- 該硫化鉄（b）と、硫化リチウムと、を混合して、該硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を得、次いで、該硫化鉄（b）及び硫化リチウムの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、 Li_2FeS_2 で表わされる硫化リチウム鉄を得る第二工程と
- を有することを特徴とする硫化リチウム鉄の製造方法。
- [請求項2] 前記硫化鉄（a）の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ Fe/S ）が1.00以上2.00以下であることを特徴とする請求項1記載の硫化リチウム鉄の製造方法。
- [請求項3] 前記第一工程において、前記硫化鉄（a）及び硫黄の混合物中の硫黄元素の含有量に対する鉄元素の含有量のモル比（ Fe/S ）が0.50以上1.00未満となるように、前記硫化鉄（a）と硫黄とを混合することを特徴とする請求項1又は2いずれか1項記載の硫化リチウム鉄の製造方法。
- [請求項4] 前記第一工程において、前記硫化鉄（a）及び硫黄の混合物の焼成を、500～1200℃で行うことを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の硫化リチウム鉄の製造方法。
- [請求項5] 前記硫化鉄（b）が、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ $\text{Fe}_{0.96}\text{S}$ の組成を有することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の硫化リチウム鉄の製造方法。
- [請求項6] 前記硫化鉄（b）が、X線回折分析においてほぼ単一相であり且つ $\text{Fe}_{0.94}\text{S}$ の組成を有することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の硫化リチウム鉄の製造方法。

[請求項7] 前記第二工程において、前記硫化鉄（b）と硫化リチウムとの混合を、メカノケミカル処理により行うことを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の硫化リチウム鉄の製造方法。

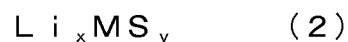
[請求項8] 遷移金属硫化物（A）と、硫黄と、を混合して、該遷移金属硫化物（A）及び硫黄の混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物（A）及び硫黄の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、X線回折分析においてほぼ単一相である下記一般式（1）：



（式中、Mは、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びZnのうちの1種又は2種以上である。）

で表わされる遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）を得る第一工程と、

該遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）と、硫化リチウムと、を混合して、該遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）と硫化リチウムとの混合物を得、次いで、該遷移金属硫化物（A）の硫黄処理物（B）と硫化リチウムとの混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成して、下記一般式（2）：



（式中、Mは、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及びZnのうちの1種又は2種以上である。xは0.5以上4.0以下であり、yは0.5以上4.0以下である。）

で表わされる硫化リチウム遷移金属を得る第二工程を有し、

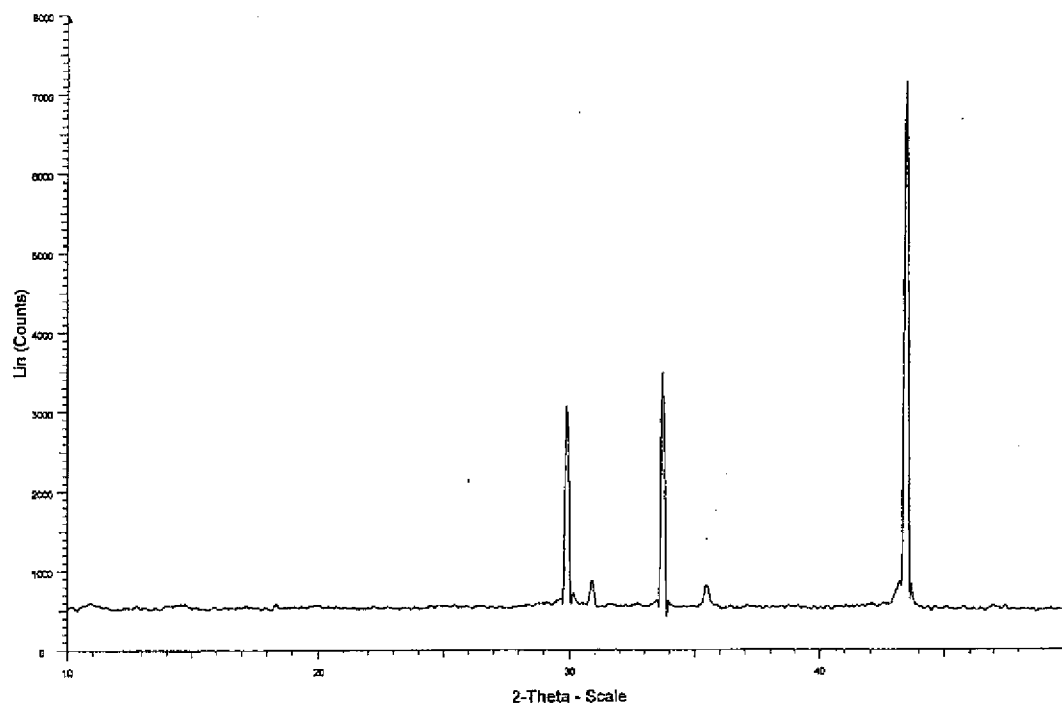
下記式（3）：

$$a/b < 1/(y - (x/2)) \quad (3)$$

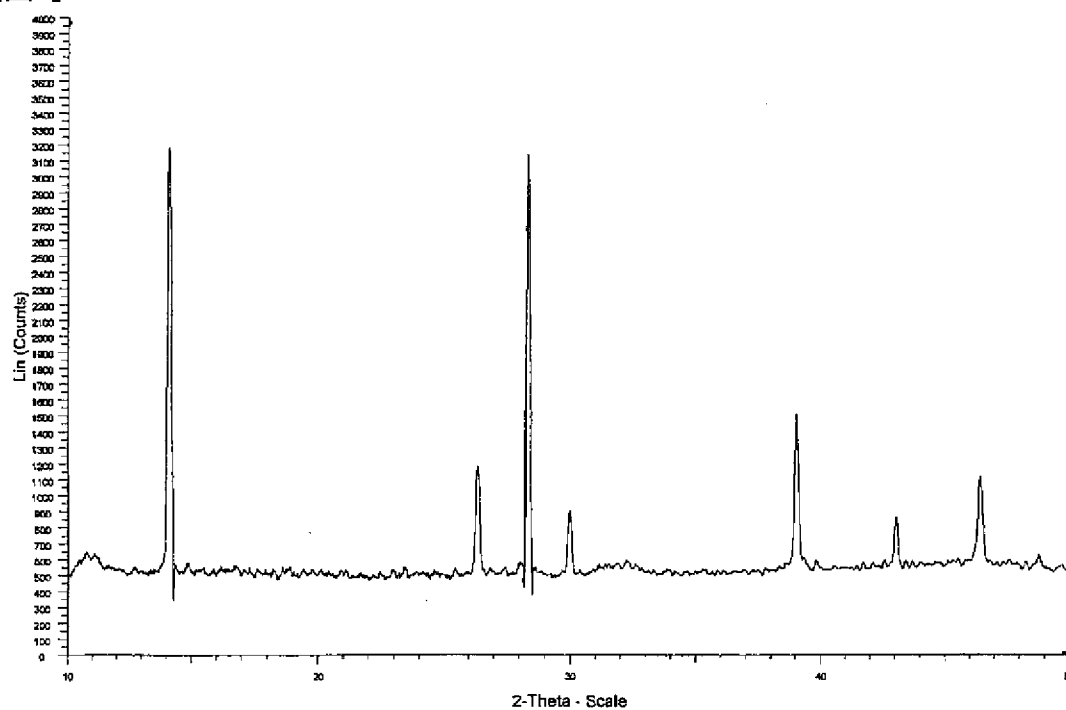
を満たすこと

を特徴とする硫化リチウム遷移金属の製造方法。

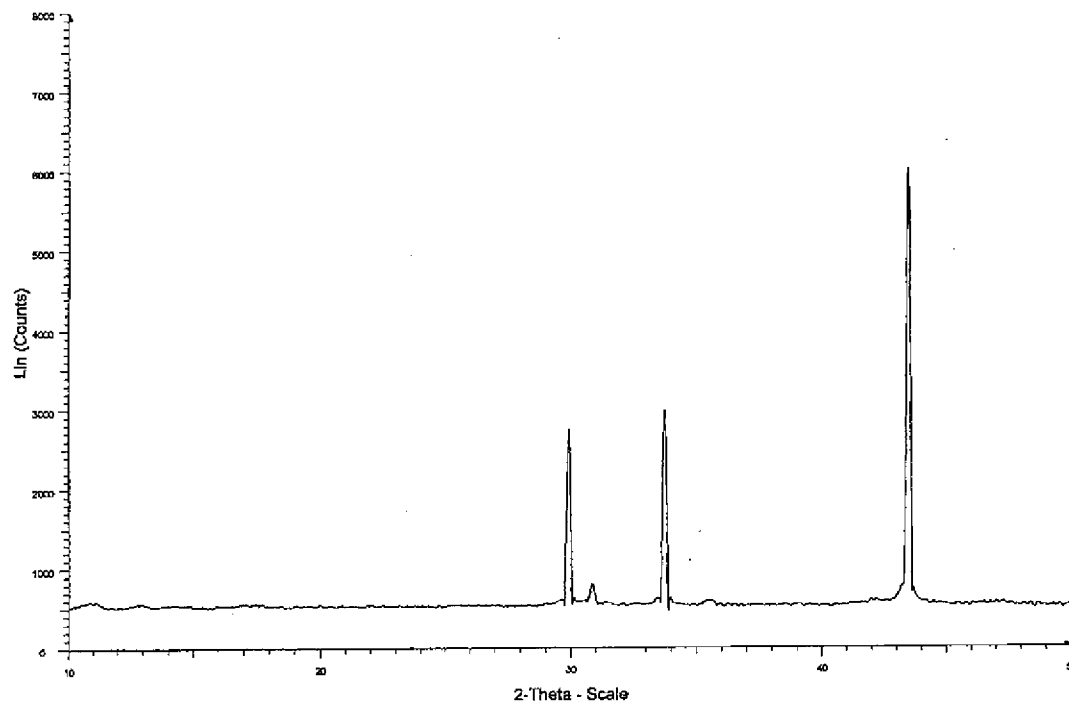
[図1]



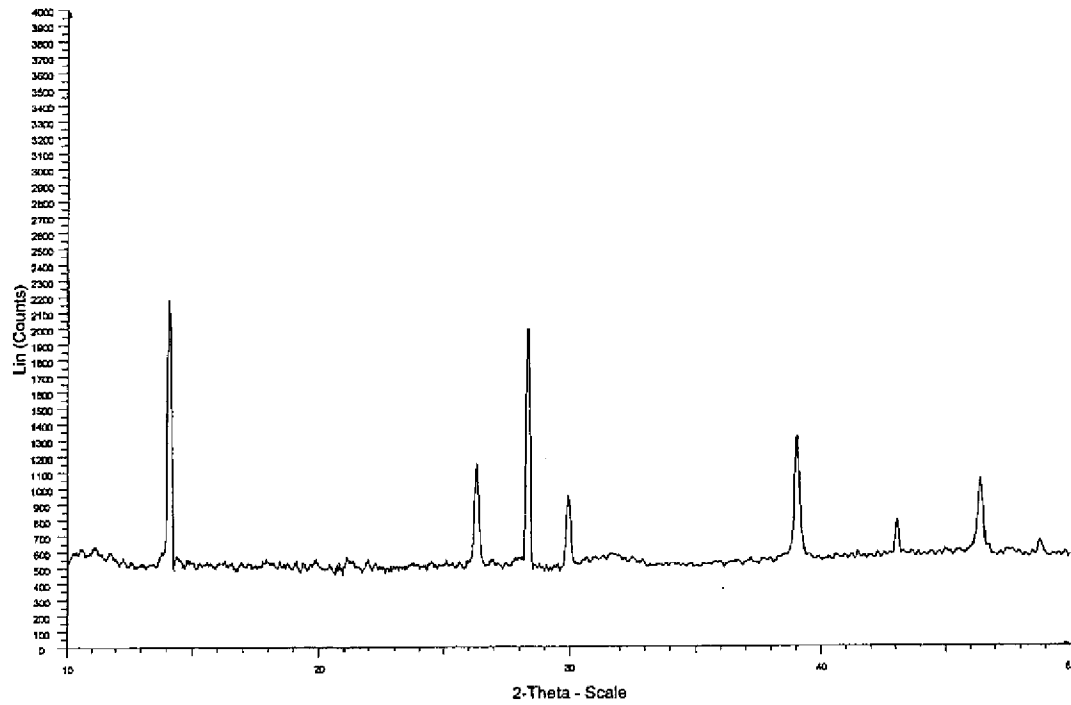
[図2]



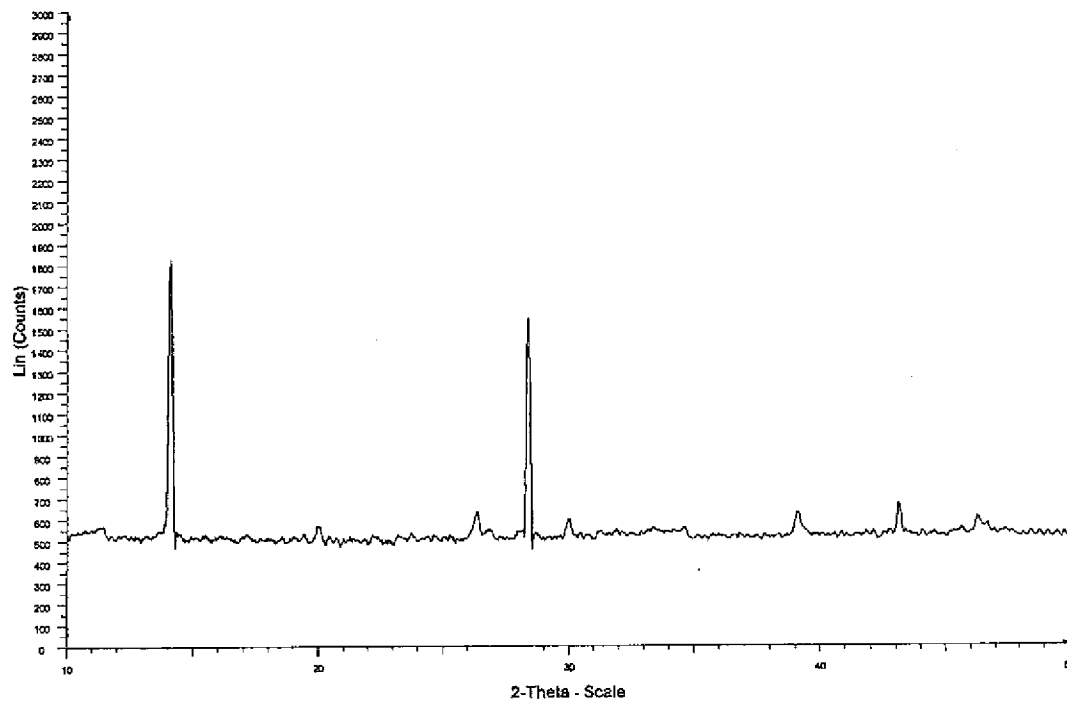
[図3]



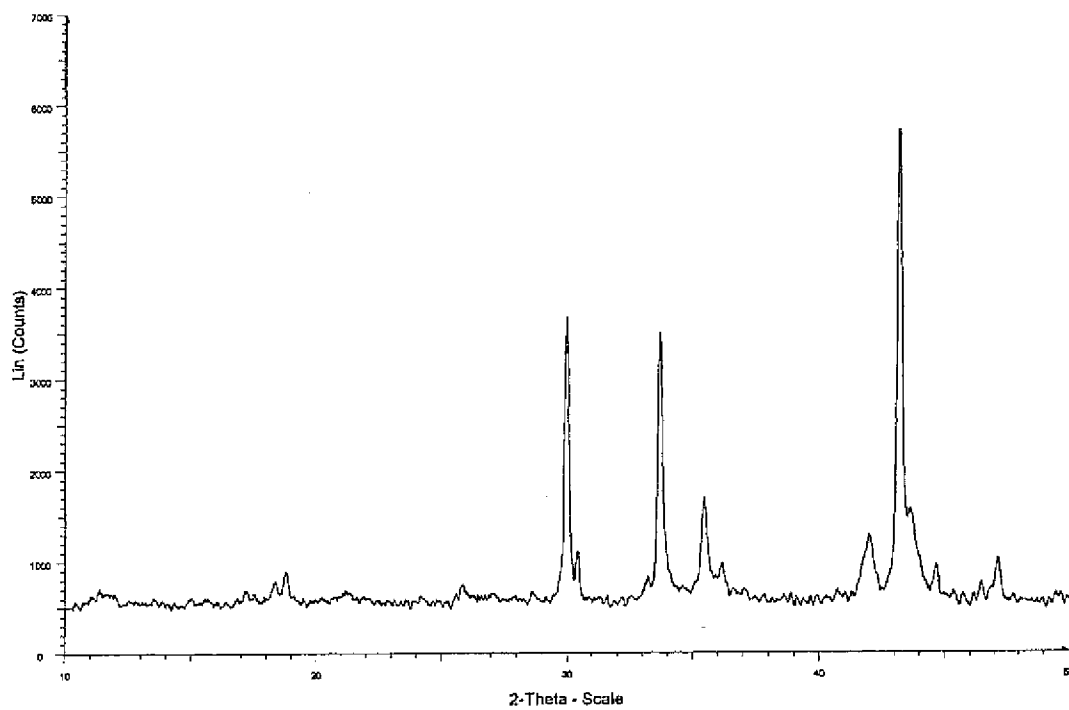
[図4]



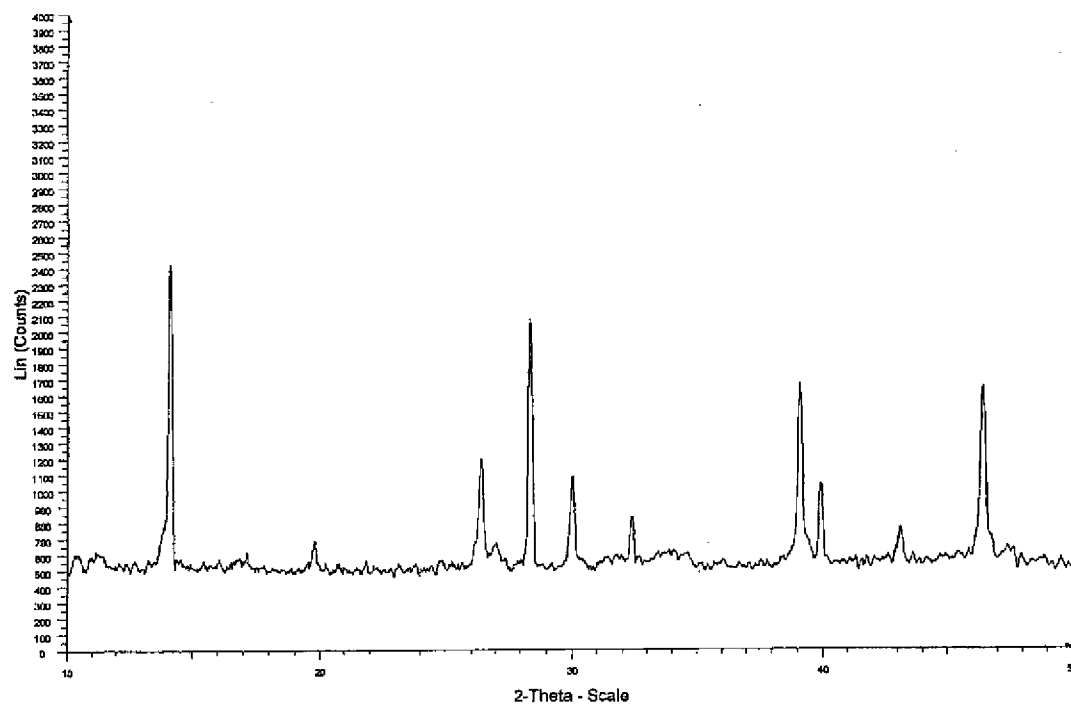
[図5]



[図6]



[7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G49/00 (2006.01) i, H01M4/58 (2010.01) 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)

C01G49/00, H01M4/58

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2003-502265 A (Qinetiq Ltd.), 21 January 2003 (21.01.2003), entire text & US 6740301 B1 & GB 2351075 A & GB 9914041 A0 & EP 1187790 A & WO 2000/078673 A1 & DE 60006236 D	1-8
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

☒ 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
04 January, 2010 (04.01.10)

Date of mailing of the international search report
12 January, 2010 (12.01.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068061

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 2005-228586 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), entire text & US 2005/0181277 A1 & KR 10-2006-0042942 A & CN 1655384 A	1-8
A	JP 2003-22808 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 January 2003 (24.01.2003), 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. C01G49/00(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)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. C01G49/00, H01M4/58

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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2003-502265 A (キネティック・リミテッド) 2003.01.21, 全文 & US 6740301 B1 & GB 2351075 A & GB 9914041 A0 & EP 1187790 A & WO 2000/078673 A1 & DE 60006236 D	1 - 8
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
A	JP 2005-228586 A (三洋電機株式会社) 2005.08.25, 全文 & US 2005/0181277 A1 & KR 10-2006-0042942 A & CN 1655384 A	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

0 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 1 . 2 0 1 0

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)

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 2003-22808 A (三洋電機株式会社) 2003.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 8