

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-228570

(P2005-228570A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 10/36

C03B 8/00

C03B 32/02

C03C 3/32

C03C 10/00

F I

H01M 10/36

C03B 8/00

C03B 32/02

C03C 3/32

C03C 10/00

テーマコード (参考)

4G014

4G015

4G062

5G301

5H029

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-35380 (P2004-35380)

(22) 出願日 平成16年2月12日 (2004.2.12)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 399017692

辰巳 砂 昌弘

大阪府堺市大美野128-16

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

(72) 発明者 千賀 実

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 清野 美勝

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 辰巳 砂 昌弘

大阪府堺市大美野128-16

最終頁に続く

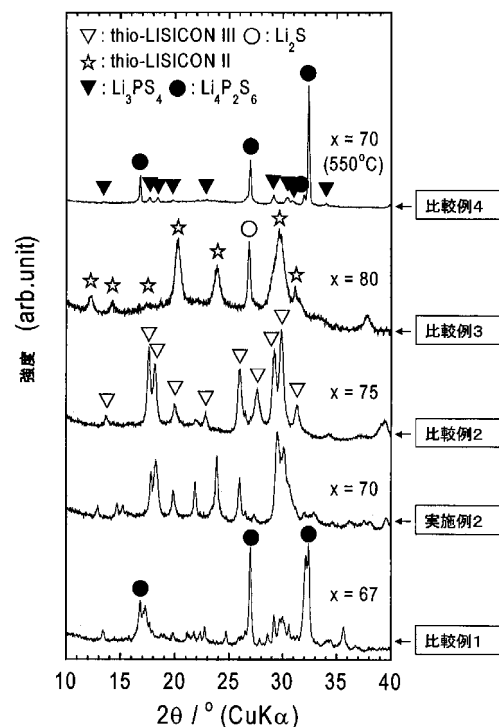
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示し、熱処理温度の低温化、Li源使用量の低減を図ることにより工業生産が可能で、かつ経済性に優れた硫化物系結晶性ガラス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 構成成分として、リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有し、X線回折(CuK α : $\lambda=1.5418\text{\AA}$)において、 $2\theta=17.8\pm0.3\text{deg}$, $18.2\pm0.3\text{deg}$, $19.8\pm0.3\text{deg}$, $21.8\pm0.3\text{deg}$, $23.8\pm0.3\text{deg}$, $25.9\pm0.3\text{deg}$, $29.5\pm0.3\text{deg}$, $30.0\pm0.3\text{deg}$ に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

構成成分として、リチウム (Li)、リン (P) 及び硫黄 (S) 元素を含有し、X線回折 (CuK α : $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$, $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$, $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$, $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$ に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

【請求項2】

Li₂S: 68~74モル%及びP₂S₅: 26~32モル%の組成からなる硫化物系ガラスを、150~360℃で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。 10

【請求項3】

前記Li₂Sが、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得たLi₂Sを、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものである請求項2に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【請求項4】

前記Li₂Sに含まれる硫黄酸化物の総量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム (LMAB) が、0.1質量%以下である請求項2又は3に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【請求項5】

前記P₂S₅に代えて、相当するモル比の単体リン (P)、単体硫黄 (S) を用いる請求項2~4のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。 20

【請求項6】

前記Li₂S及びP₂S₅又は単体リン (P) 並びに単体硫黄 (S) を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする請求項2~5のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【請求項7】

請求項2~6のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

【請求項8】

請求項1又は7に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。 30

【請求項9】

請求項8に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その製造方法及びこれを用いた固体型電解質及び全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど液体に限られていた。例えば、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す材料として、有機系電解液がある。

また、室温で 10^{-3} Scm^{-1} 以上の高い伝導度を示す、Li₃Nをベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスが知られている。

【0003】

しかし、従来の有機系電解液は、有機溶媒を含むために可燃性である。従って、有機溶媒を含むイオン伝導性材料を電池の電解質として実際に用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

また、かかる電解液は、液体であるため、リチウムイオンが伝導するだけでなく、対ア 50

ニオンが伝導するために、リチウムイオン輸率が1でない。

従来の Li_3N をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスは、分解電圧が低いために、3V以上で作動する全固体電池を構成することが困難であった。

【0004】

この課題に関して、 Li_2S 50～92.5モル%及び P_2S_5 7.5～50モル%の組成で、30～99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している硫化物系結晶化ガラスが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

この硫化物系結晶性ガラスは、室温でも高いリチウムイオン伝導性を示す。

10

【0005】

しかしながら、この結晶系ガラスを製造する際に熱処理温度は500℃以上で実施して、工業生産する場合には、特殊な設備が必要である。また、高いイオン伝導度を示す領域は、80モル% Li_2S 、20モル% P_2S_5 組成であり、高価なLi源を多量に使用していた。

このため、材料の製造コストが高くなり、経済性において必ずしも満足するものではなかった。

また、硫化物系結晶性ガラスを利用したリチウム二次電池の効率を向上するため、さらに高いリチウムイオン伝導性を有する材料が求められている。

【特許文献1】特開2002-109955号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示し、熱処理温度の低温化、Li源使用量の低減を図ることにより工業生産が可能で、かつ経済性に優れた硫化物系結晶性ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この課題を解決するために、本発明者らは、上記特許文献1記載の技術について、より詳細に研究を重ねた結果、熱処理温度が低く、Li源使用量の比較的少ない組成において、硫化物系結晶性ガラスが新規な結晶構造を発現し、この結晶構造を有するときに、リチウムイオン伝導性が著しく優れていることを見出し、本発明を完成させた。

30

即ち、本発明によれば、以下に示すリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス、その製造方法、これを用いた固体型電解質及び全固体電池が提供される。

【0008】

1. 構成成分として、リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有し、X線回折($\text{CuK}\alpha$: $\lambda=1.5418\text{\AA}$)において、 $2\theta=17.8\pm0.3^\circ$ 、 $18.2\pm0.3^\circ$ 、 $19.8\pm0.3^\circ$ 、 $21.8\pm0.3^\circ$ 、 $23.8\pm0.3^\circ$ 、 $25.9\pm0.3^\circ$ 、 $29.5\pm0.3^\circ$ 、 $30.0\pm0.3^\circ$ に回折ピークを有するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。

40

2. Li_2S :68～74モル%及び P_2S_5 :26～32モル%の組成からなる硫化物系ガラスを、150～360℃で焼成処理するリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

3. 前記 Li_2S が、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た Li_2S を、有機溶媒を用い、100℃以上の温度で洗浄して精製したものである2に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【0009】

4. 前記 Li_2S に含まれる硫黄酸化物の総量が0.15質量%以下であり、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)が、0.1質量%以下である2又は3に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

50

5. 前記 P_2S_5 に代えて、相当するモル比の単体リン (P)、単体硫黄 (S) を用いる 2～4 のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
6. 前記 Li_2S 及び P_2S_5 又は単体リン (P) 並びに単体硫黄 (S) を、メカニカルミリング法により前記硫化物系ガラスとする 2～5 のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法。
7. 上記 2～6 のいずれかに記載の製造方法により製造されたリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラス。
8. 上記 1 又は 7 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスを原料とするリチウム二次電池用固体電解質。
9. 上記 8 に記載のリチウム二次電池用固体電解質を使用した全固体電池。

10

【発明の効果】**【0010】**

本発明の硫化物系結晶性ガラス及びその製造方法は、焼成温度が $150^{\circ}\text{C} \sim 360^{\circ}\text{C}$ と低温領域であり、かつ、 Li 源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

また、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示すので、この硫化物系結晶性ガラスを使用したリチウム二次電池の性能を向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0011】**

以下、本発明を具体的に説明する。

20

本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、構成成分として、リチウム、リン及び硫黄元素を含有し、X線回折 ($CuK\alpha: \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$, $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$, $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$, $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$ に回折ピークを有する。

上記の 8 領域において、回折ピークを有する結晶構造は、過去において観測されておらず、この硫化物系結晶化ガラスが新規な結晶構造を有していることを示している。本発明は、このような結晶構造を有する硫化物系結晶化ガラスが、極めて高いリチウムイオン伝導性を有することを見出したものである。

【0012】

30

この結晶構造は、 $Li_2S: 68 \sim 74$ モル% 及び $P_2S_5: 26 \sim 32$ モル% の組成からなる硫化物系ガラスを、 $150 \sim 360^{\circ}\text{C}$ で焼成処理することで発現することができる。

【0013】

出発原料の Li_2S としては、例えば、非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを反応させて得た Li_2S を、有機溶媒を用い、 100°C 以上の温度で洗浄して精製したものが使用できる。

具体的には、特開平 7-330312 号公報に開示された製造方法で、 Li_2S を製造することが好ましく、この Li_2S を特願 2003-363403 号の記載の方法で精製したものが好ましい。

40

【0014】

この Li_2S の製造方法は、簡易な手段によって高純度の硫化リチウムを得ることができるため、硫化物系結晶化ガラスの原料コストを削減できる。また、上記の精製方法は、簡便な処理により、 Li_2S に含まれる不純物である硫黄酸化物や N-メチルアミノ酪酸リチウム (以下、 $LiMAB$ という) 等を除去できるため、経済的に有利であるとともに、得られた高純度の硫化リチウムを用いたリチウム二次電池用固体電解質は、純度に起因する性能低下が抑えられ、その結果、優れたリチウム二次電池 (固体電池) を得ることができる。

尚、 Li_2S に含まれる硫黄酸化物の総量は、 0.15 質量% 以下であることが好ましく、 $LiMAB$ は、 0.1 質量% 以下であることが好ましい。

50

【0015】

P_2S_5 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。

また、 P_2S_5 に代えて、相当するモル比の単体リン（P）及び単体硫黄（S）を用いることもできる。これにより、入手が容易で、かつ安価な材料から本発明の硫化物系結晶化ガラスを製造することができる。単体リン（P）及び単体硫黄（S）は、工業的に生産され、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。

【0016】

本発明の硫化物系結晶化ガラスの組成は、 Li_2S ：68～74モル%及び P_2S_5 ：32～26モル%とする。この配合比の範囲を外れると、本発明特有の結晶構造が発現せず、イオン伝導度が小さくなり、固体電解質として十分な性能を発揮しない。特に Li_2S の配合量を、68～73モル%とし、 P_2S_5 の配合量を、32～27モル%とすることが好ましい。

【0017】

尚、本発明の結晶化ガラスが有する結晶構造を発現できる範囲において、上記 P_2S_5 、 Li_2S の他に出発原料として、 Al_2S_3 、 B_2S_3 、 GeS_2 及び SiS_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫化物を含ませることができる。かかる硫化物を加えると、硫化物系ガラスを形成する際に、より安定なガラスを生成させることができる。

同様に、 Li_2S 及び P_2S_5 に加え、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 及び Li_3AlO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種のオルトオキソ酸リチウムを含ませることができる。かかるオルトオキソ酸リチウムを含ませると、結晶化ガラス中のガラスを安定化させることができる。

さらに、 Li_2S 及び P_2S_5 に加え、上述した硫化物を少なくとも一種以上含ませ、さらに、上述したオルトオキソ酸リチウムを少なくとも一種以上含ませることができる。

【0018】

上記出発原料の混合物を硫化物系ガラスとする方法としては、例えば、メカニカルミリング処理（以下、MM処理と示すことがある。）又は溶融急冷法がある。

MM処理を用いて硫化物系ガラスを形成すると、ガラス生成域を拡大することができるため好ましい。また、溶融急冷法で行なう加熱処理が不要となり、室温で行えるので、製造工程の簡略化も可能となる。

【0019】

溶融急冷法やMM処理により硫化物系ガラスを形成する際、窒素等の不活性ガスの雰囲気を用いるのが好ましい。水蒸気や酸素等は、出発物質と反応し易いからである。

MM処理では、ボールミルを使用するのが好ましい。大きな機械的エネルギーが得られるからである。

ボールミルとしては、遊星型ボールミル機を使用するのが好ましい。遊星型ボールミルでは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転するので、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。

【0020】

MM処理の条件は、使用する機器等により適宜調整すればよいが、回転速度が速いほど、硫化物系ガラスの生成速度は速くなり、回転時間が長いほど硫化物系ガラスへの原料の転化率は高くなる。例えば、一般的な遊星型ボールミル機を使用した場合は、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。

【0021】

得られた硫化物系ガラスを焼成処理し結晶化させて、本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスとする。このときの焼成温度は150℃～360℃とする。150℃未満では、硫化物系ガラスのガラス転移点以下の温度であるため結晶化が進行しない。一方、360℃を超えると、上述した本発明特有の結晶構造を有する結晶ガラスが生成せず、上記特許文献1に記載された結晶構造に変化してしまう。焼成温度は200℃～350

10

20

30

40

50

℃の範囲が特に好ましい。焼成時間は、結晶が生成する条件であれば特に限定はなく、瞬時であっても長時間であっても構わない。また、焼成温度までの昇温パターンについても特に限定はない。

【0022】

本発明の硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも5V以上の分解電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が1であるという特性を保持しつつ、室温において 10^{-3} Scm^{-1} 台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

また、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

10

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

製造例

(1) 硫化リチウム (Li_2S) の製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の態様(2工程法)の方法にしたがって製造した。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、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。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。脱硫化水素反応が終了後(約80分)反応を終了し、硫化リチウムを得た。

20

【0024】

(2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mL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 100mLを加え、105℃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 100mLを加え、105℃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℃(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。

30

【0025】

尚、亜硫酸リチウム(Li_2SO_3)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)並びにチオ硫酸リチウム($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)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、以下の実施例及び比較例で使用した。

40

【0026】

実施例1

上記製造例にて製造した Li_2S と P_2S_5 (アルドリッチ製)を出発原料に用いた。これらを70対30のモル比に調製した混合物を約1gと粒径10mmΦのアルミナ製ボール10ヶとを45mLのアルミナ製容器に入れ、遊星型ボールミル(フリッチュ社製:型番P-7)にて、窒素中、室温(25℃)にて、回転速度を370rpmとし、20時間メカニカルミリング処理することで、白黄色の粉末である硫化物系ガラスを得た。

【0027】

得られた粉末について、粉末X線回折測定を行った($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)。このX線回折スペクトルチャートを図1に示す。尚、図1には、後述する比較例1-3

50

のスペクトルも示してある。

このチャートが、非晶質体特有のブロードな形を示していることから、この粉末がガラス化（非晶質化）していることが確認できた。

【0028】

この粉末（硫化物系ガラス）を、窒素中にて常温（25℃）～260℃までの温度範囲で焼成処理を行い、硫化物系結晶化ガラスを作製した。尚、焼成処理と同時に示差熱分析を行った。

このときの昇温・降温速度は、10℃/分とし、260℃まで昇温した後、室温まで冷却した。

示差熱分析の結果、230～240℃に非晶質体の結晶化にともなう発熱ピークが観察された。これにより、非晶質体が結晶性ガラスへ、230～240℃で変化することが分かった。 10

【0029】

上記にて作製した硫化物系結晶化ガラスについて、粉末X線回折測定を行った（CuK α ： $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ ）。図2に、この硫化物系結晶化ガラスのX線回折スペクトルチャートを示す。尚、図2には、後述する比較例1～4のスペクトルも示してある。

図2より、得られた結晶化ガラスは、 $2\theta=17.8\text{ deg}$, 18.2 deg , 19.8 deg , 21.8 deg , 23.8 deg , 25.9 deg , 29.5 deg , 30.0 に回折ピークを有することが確認され、従来から知られている、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 Li_3PS_4 とは異なる結晶相を有することが確認できた。 20

【0030】

実施例2

実施例1において作製した硫化物系ガラス（焼成処理前の粉末）を、ペレット状（直径約10mm、厚み約1mm）の成形体に加工した。

この成形体について、焼成処理を施しながら、イオン伝導度を測定した。測定は、成形体に電極としてカーボンペーストを塗布したものについて、交流二端子法により行った。

焼成（測定）は、室温（25℃）から開始し、250℃付近まで昇温し、その後、室温まで降温することで行なった。このときの昇温・降温には、各々約3時間を要した。

【0031】

図3は、この硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果をアレニウスプロットで示した図である。 30

この処理により得られた硫化物系結晶化ガラスの、室温（25℃）におけるイオン伝導度は、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ であった。この値は、本元素系（Li, P, S）の電解質では過去最大の値であった。

測定後の試料についてX線回折測定を行った結果、実施例1と同様な回折ピークパターンとなっていることが確認できた。

実施例2及び以下に示す実施例、比較例の焼成温度、各例で作製した硫化物系結晶化ガラスのX線回折ピーク、結晶及びイオン伝導度を表1に示す。

【0032】

【表 1】

	組成比 (モル%) $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$	焼成条件	X線回折ピーク (deg)	結晶相	イオン伝導度 (Scm^{-1})
実施例 2	70 : 30	~250°C	17.8, 18.2, 19.8, 21.8, 23.8, 25.9, 29.5, 30.0 (図 2 参照)	New	2.1×10^{-3}
実施例 3	68 : 32	~260°C	同上 (図 2 参照)	New	1.0×10^{-3}
実施例 4	73 : 27	~260°C	同上 (図 2 参照)	New	1.3×10^{-3}
比較例 1	67 : 33	~260°C	図 2 参照	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	9.0×10^{-5}
比較例 2	75 : 25	~260°C	図 2 参照	thio-LISICON III*	3.0×10^{-4}
比較例 3	80 : 20	~260°C	図 2 参照	thio-LISICON II*	7.4×10^{-4}
比較例 4	70 : 30	~550°C	図 2 参照	Li_3PS_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$	1.5×10^{-6}

*Electrochemical Communication 5(2003) 111-114 参照

10

20

30

40

【0033】

実施例 3

Li_2S と P_2S_5 のモル比を68 : 32に変更した他は、実施例 1 と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例 1 と同様な X 線回折ピークが観察された。また、実施

50

例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0034】

実施例 4

Li_2S と P_2S_5 のモル比を 73 : 27 に変更した他は、実施例 1 と同様にして結晶化ガラスを作製した。

得られた結晶化ガラスは、実施例 1 と同様な X 線回折ピークが観察された。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した結果、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0035】

比較例 1

Li_2S と P_2S_5 のモル比を、67 : 33 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

【0036】

比較例 2

Li_2S と P_2S_5 のモル比を、75 : 25 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

【0037】

比較例 3

Li_2S と P_2S_5 のモル比を、80 : 20 に変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製した。また、実施例 2 と同様な方法でイオン伝導度を測定した。

【0038】

比較例 4

焼成処理において、最高温度を 250°C から 550°C に変更した他は、実施例 1、2 と同様にして硫化物系結晶化ガラスを作製し、イオン伝導度を測定した。

【0039】

図 2 に示すように、比較例 1 - 4 で作製した硫化物系結晶化ガラスは、本発明の結晶化ガラスが有する特有な回折ピークが出現しないことが確認できた。

また、表 1 に記載した実施例及び比較例のイオン伝導度の測定結果から、本発明の硫化物系結晶化ガラスが従来のもものと比して、極めて高いイオン伝導度を示すことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明のリチウムイオン伝導性硫化物系結晶化ガラスは、少なくとも 5 V 以上の分解電圧を持ち、不燃性の無機固体、リチウムイオン輸率が 1 であるという特性を保持しつつ、室温において 10^{-3} Scm^{-1} 台という、今までにない極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。従って、リチウム電池の固体電解質用の材料として、極めて適している。

また、本発明の製造方法は、焼成温度が $150^\circ\text{C} \sim 360^\circ\text{C}$ と低温領域であり、かつ、 Li 源の使用量を低減できるため、工業生産が可能で、経済性にも優れている。

さらに、上記の特性を有する本発明の固体電解質を使用した全固体電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性が優れている。

【図面の簡単な説明】

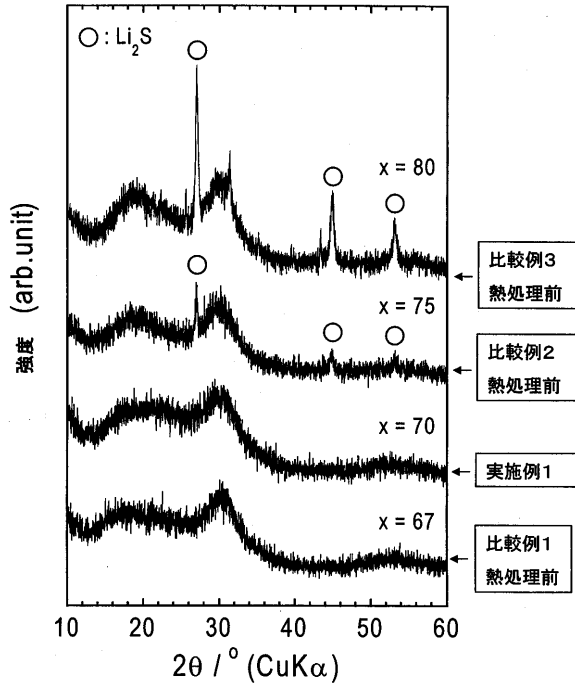
【0041】

【図 1】実施例 1 及び比較例 1 - 3 で作製した硫化物系ガラスの X 線回折スペクトルチャートである。

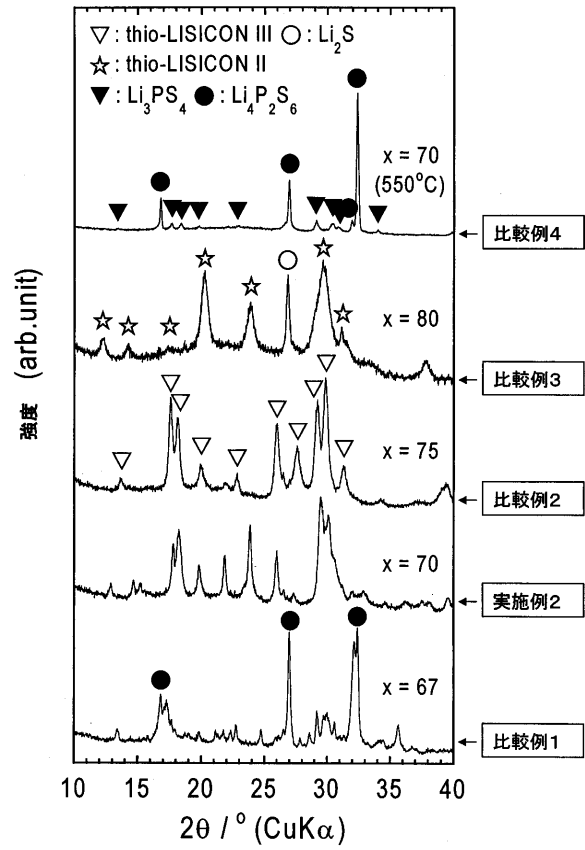
【図 2】実施例 2 及び比較例 1 - 4 で作製した硫化物系結晶化ガラスの X 線回折スペクトルチャートである。

【図 3】実施例 2 で作製した硫化物系結晶化ガラスのイオン伝導度の測定結果を示す図である。

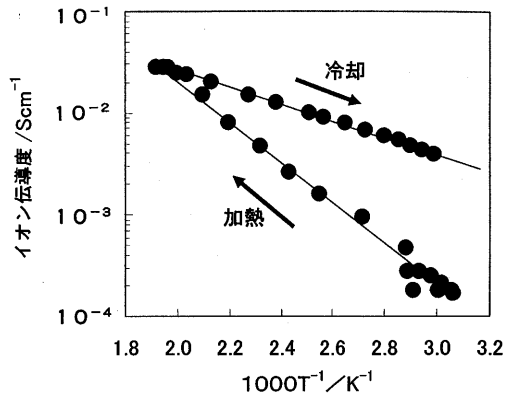
【図 1】



【図 2】



【図 3】



(51) Int.Cl.⁷

テーマコード (参考)

(72)発明者 林 晃敏

Fターム(参考) 4G014 AG00

5H029 AJ06 AJ14 AM12 CJ01 CJ12 DJ09 DJ17 EJ06 HJ01 HJ02
HJ13 HJ14