(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5348853号
(P5348853)

(45)発行日　平成25年11月20日(2013.11.20)　(24)登録日　平成25年8月30日(2013.8.30)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/0562	(2010.01)	H01M	10/0562	
H01M 10/0585	(2010.01)	H01M	10/0585	
H01B 1/06	(2006.01)	H01B	1/06	A
C01B 25/14	(2006.01)	C01B	25/14	
C01F 7/70	(2006.01)	C01F	7/70	

請求項の数 7　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-133178 (P2007-133178)
(22)出願日　平成19年5月18日 (2007.5.18)
(65)公開番号　特開2008-288098 (P2008-288098A)
(43)公開日　平成20年11月27日 (2008.11.27)
審査請求日　平成22年3月3日 (2010.3.3)

(73)特許権者　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
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　永田　享子
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
(72)発明者　千賀　実
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
(72)発明者　清野　美勝
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地
(72)発明者　林　幹也
千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地

審査官　松嶋　秀忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硫化物系電解質成形体及びそれを備える全固体電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イオウ元素、リチウム元素、及び
ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、平均粒径が０．０１～１０μｍであり、
示差走査熱量測定（乾燥窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎ、２０～４００℃）で検出される発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである硫化物系電解質粉体が互いに融着している硫化物系電解質成形体であって、
前記硫化物系電解質紛体が成分（Ａ）硫化リチウム及び成分（Ｂ）P_2S_5を用いて得られ、
前記成分（Ａ）及び（Ｂ）のモル比が、成分（Ａ）：成分（Ｂ）＝６５～７５：３５～２５であり、
算出密度が１．４５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}であり、
２５℃でのイオン伝導度が４．５×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ以上である前記硫化物系電解質成形体。
【請求項２】
前記成分（Ａ）及び（Ｂ）のモル比が、成分（Ａ）：成分（Ｂ）＝７０：３０である請求項１記載の硫化物系電解質成形体。
【請求項３】
イオウ元素、リチウム元素、酸素元素、及び

ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、平均粒径が０．０１～１０μｍであり、
示差走査熱量測定（乾燥窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎ、２０～４００℃）で検出される発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである硫化物系電解質粉体が互いに融着している硫化物系電解質成形体であって、
前記硫化物系電解質紛体が成分（Ａ）硫化リチウム、成分（Ｂ）P_2S_5、及び成分（Ｃ）ＬｉｘＭｙＯｚで表される化合物（Ｍはホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、硫黄、リン又はアルミニウムであり、ｘ、ｙ及びｚはそれぞれ１～１０の整数である。）を用いて得られ、
前記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）のモル比が、成分（Ａ）：成分（Ｂ）：成分（Ｃ）＝６３～６９．３：２７～２９．７：１～１０であり、
算出密度が１．４５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}であり、
２５℃でのイオン伝導度が４．５×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ以上である前記硫化物系電解質成形体。

【請求項４】
前記算出密度が１．５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}である請求項１～３のいずれか記載の硫化物系電解質成形体。

【請求項５】
前記２５℃でのイオン伝導度が５×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ以上である請求項１～４のいずれか記載の硫化物系電解質成形体。

【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の硫化物系電解質成形体を備える全固体電池。

【請求項７】
請求項６に記載の全固体電池をさらに加熱処理してなる全固体電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、硫化物系電解質粉体及びそれを用いた硫化物系電解質成形体、並びに全固体電池に関する。

【背景技術】
【０００２】
近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられるリチウムイオン二次電池の需要が増加している。
上記リチウムイオン二次電池には、電解質として有機系電解液が用いられている。有機系電解液は高いイオン伝導度を示すものの、液体でかつ可燃性であるため、漏洩、発火等の安全性が懸念されている。

【０００３】
リチウムイオン二次電池の安全性を確保する方法として、有機系電解液に代えて無機固体電解質を用いた全固体二次電池が研究されている。しかし、一般的に無機固体電解質は、有機系電解液に比べてイオン伝導度が小さく、全固体二次電池の実用化は困難であった。

【０００４】
例えば、無機固体電解質としてLi_3Nをベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスが報告されている。しかし、このセラミックスは分解電圧が低いため、３Ｖ以上で作動する全固体二次電池に用いることはできなかった。

【０００５】
特許文献１では、室温でも高いリチウムイオン伝導性を示す硫化物系結晶化ガラスからなる固体電解質が開示されている。しかし、特許文献１に記載の電解質は、高価なリチウ

ムを多量に必要とするため、工業的に不利である。また、室温付近における電解質のイオン伝導度が１．０×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ程度であることから、さらなるイオン伝導度の向上が必要であった。

【特許文献１】特開２００２－１０９９５５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明の目的は、高いイオン伝導度を有する硫化物系電解質成形体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明によれば、以下の硫化物系電解質粉体等が提供される。

１．イオウ元素、リチウム元素、及び

ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、

平均粒径が０．０１～１０μｍである硫化物系電解質粉体。

２．下記成分（Ａ）及び（Ｂ）を用いて得られる１に記載の硫化物系電解質粉体。

（Ａ）硫化リチウム

（Ｂ）A_mS_nで表される化合物（Ａは、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン又はアルミニウムであり、ｍ及びｎはそれぞれ１～１０の整数である。）

３．イオウ元素、リチウム元素、酸素元素、及び

ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、

平均粒径が０．０１～１０μｍである硫化物系電解質粉体。

４．下記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を用いて得られる３に記載の硫化物系電解質粉体。

（Ａ）硫化リチウム

（Ｂ）A_mS_nで表される化合物（Ａは、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン又はアルミニウムであり、ｍ及びｎはそれぞれ１～１０の整数である。）

（Ｃ）$Li_xM_yO_z$で表される化合物（Ｍはホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、硫黄、リン又はアルミニウムであり、ｘ、ｙ及びｚはそれぞれ１～１０の整数である。）

５．示差走査熱量測定（乾燥窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎ、２０～４００℃）で検出される発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである１～４のいずれかに記載の硫化物系電解質粉体。

６．１～５のいずれかに記載の硫化物系固体電解質粉体であって、その粉体を加圧成形した固体電解質成形体中の各一次粒子が融着し、かつ、その固体電解質成形体の算出密度が１．４５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}となる硫化物系固体電解質粉体。

７．１～６のいずれかに記載の硫化物系電解質粉体を成形してなる硫化物系電解質成形体であって、

前記硫化物系電解質粉体が互いに融着している硫化物系電解質成形体。

８．算出密度が１．４５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}である７に記載の硫化物系電解質成形体。

９．イオン伝導度が４．５×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ以上である７又は８に記載の硫化物系電解質成形体。

１０．７～９のいずれかに記載の硫化物系電解質成形体を用いた全固体電池。

１１．７～９のいずれかに記載の硫化物系電解質成形体からなる固体電解質、及び

１～６のいずれかに記載の硫化物系電解質粉体及び正極活物質を含む正極合材を加熱処理してなる正極、及び／又は１～６のいずれかに記載の硫化物系電解質粉体及び負極活物質を含む負極合材を加熱処理してなる負極を具備する１０に記載の全固体電池。

１２．１０又は１１に記載の全固体電池をさらに加熱処理してなる全固体電池。

【発明の効果】

【０００８】
本発明によれば、高いイオン伝導度を有する硫化物系電解質成形体を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
本発明の硫化物系電解質粉体は、イオウ元素、リチウム元素、及びホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、平均粒径が０．０１～１０μｍである。
【００１０】
本発明の硫化物系電解質粉体は、平均粒径が０．０１～１０μｍであり、好ましくは０．０１～０．１μｍである。平均粒径が１０μｍを超えると、本発明の硫化物系電解質粉体を固体電池に用いた場合に、固体電池を高エネルギー密度化及び高出力化できないおそれがあり、平均粒径が０．０１μｍ未満の場合、分級が必要になる恐れがある。
尚、上記平均粒径は、走査型電子顕微鏡を用いて硫化物系電解質粉体を観察し、任意の１００μｍ^{2}面積中に観察された粉体粒子を任意に２０個選択し、その粒径を測定して得られた値の平均値である。
【００１１】
本発明の硫化物系電解質粉体は、好ましくは下記成分（Ａ）及び（Ｂ）を用いて得られる硫化物系電解質粉体である。
（Ａ）硫化リチウム
（Ｂ）A_mS_nで表される化合物（Ａは、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン又はアルミニウムであり、ｍ及びｎはそれぞれ１～１０の整数である。）
【００１２】
上記成分（Ｂ）としては、好ましくはP_2S_5である。
【００１３】
上記成分（Ａ）及び（Ｂ）を用いた硫化物系電解質粉体において、成分（Ａ）及び（Ｂ）のモル比は、例えば成分（Ａ）：成分（Ｂ）＝５０：５０～９２．５：７．５あり、好ましくは６５～７５：３５～２５である。
【００１４】
本発明の他の実施形態として、本発明の硫化物系電解質粉体は、イオウ元素、リチウム元素、酸素元素、及びホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン及びアルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素を含み、平均粒径が０．０１～１０μｍである。
上記硫化物系電解質粉体の好ましい平均粒径及びその測定方法は、上述したとおりである。
【００１５】
本発明の他の実施形態にかかる硫化物系電解質粉体は、好ましくは下記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を用いて得られる硫化物系電解質粉体である。
（Ａ）硫化リチウム
（Ｂ）A_mS_nで表される化合物（Ａは、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、リン又はアルミニウムであり、ｍ及びｎはそれぞれ１～１０の整数である。）
（Ｃ）$Li_xM_yO_z$で表される化合物（Ｍはホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、硫黄、リン又はアルミニウムであり、ｘ、ｙ及びｚはそれぞれ１～１０の整数である。）
【００１６】
上記成分（Ｂ）としては、好ましくはP_2S_5であり、上記成分（Ｃ）としては、好ましくはＭがケイ素又はリンである化合物である。
【００１７】
上記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を用いた硫化物系電解質粉体において、成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）のモル比は、例えば成分（Ａ）：４０～９２．４モル％、成分（Ｂ）：７．５～４０モル％、成分（Ｃ）：０．１～２０モル％であり、好ましくは成分（Ａ）：６３～６９．３モル％、成分（Ｂ）：２７～２９．７モル％、成分（Ｃ）：１～１０モ

ル％である。

【００１８】

本発明の硫化物系電解質粉体に用いる成分（Ａ）～（Ｃ）は特に限定されず、工業的に入手可能なものが使用できるが、高純度のものが好ましい。

例えば、成分（Ａ）である硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が好ましくは０．１５質量％以下、より好ましくは０．１質量％以下であり、かつＮ－メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が０．１５質量％以下、より好ましくは０．１質量％以下である。硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が０．１５質量％以下であると、得られる固体電解質は、ガラス状電解質（完全非晶質）となる。即ち、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が０．１５質量％を越えると、得られる電解質は、最初から結晶化物の恐れがあり、この結晶化物のイオン伝導度は低い。さらに、この結晶化物について熱処理を施しても結晶化物には変化がなく、高イオン伝導度の固体電解質を得ることはできないおそれがある。

【００１９】

また、Ｎ－メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が０．１５質量％以下であると、Ｎ－メチルアミノ酪酸リチウムの劣化物がリチウム電池のサイクル性能を低下させることがない。

このように不純物が低減された硫化リチウムを用いると、高イオン伝導性電解質が得られる。

【００２０】

この固体物質で用いられる硫化リチウムの製造法としては、少なくとも上記不純物を低減できる方法であれば特に制限はない。

例えば、以下の方法で製造された硫化リチウムを精製することにより得ることもできる。

以下の製造法の中では、特にａ又はｂの方法が好ましい。

ａ．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０～１５０℃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１５０～２００℃で脱硫化水素化する方法（特開平７－３３０３１２号公報）。

ｂ．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１５０～２００℃で反応させ、直接硫化リチウムを生成する方法（特開平７－３３０３１２号公報）。

ｃ．水酸化リチウムとガス状硫黄源を１３０～４４５℃の温度で反応させる方法（特開平９－２８３１５６号公報）。

【００２１】

上記のようにして得られた硫化リチウムの精製方法としては、特に制限はない。好ましい精製法としては、例えば、国際公開ＷＯ２００５／４００３９号等が挙げられる。

具体的には、上記のようにして得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用い、１００℃以上の温度で洗浄する。

洗浄に用いる有機溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、さらに、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。

洗浄に好ましく用いられる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物等の非プロトン性の極性有機化合物が挙げられ、単独溶媒、又は混合溶媒として好適に使用することができる。特に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）は、良好な溶媒に選択される。

【００２２】

洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、また、洗浄の回数も特に限定されないが、２回以上であることが好ましい。洗浄は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行うことが好ましい。

洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用した有機溶媒の沸点以上の温度で、窒素等の不活性ガス気流下、常圧又は減圧下で、５分以上、好ましくは約２～３時間以上乾燥することにより、本発明で用いられる硫化リチウムを得ることができる。

【００２３】
本発明の硫化物系電解質粉体は、好ましくは乾燥窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎ、２０～４００℃における示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で検出される発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである。
本発明の硫化物系電解質粉体の発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである場合、ＤＳＣ後の硫化物系電解質粉体は結晶相を含んでおり、均質な組成の結晶性ガラス状態となる。
【００２４】
尚、本発明において、「発熱ピークが２００～３００℃の間で実質的に１つである」とは、全温度領域（２０～４００℃）において、２００～３００℃に最大発熱量を有するピークに対し、その他の発熱ピークが最大発熱量の１０％以下の発熱量である微小ピークである場合を言う。
【００２５】
本発明の硫化物系電解質粉体は、例えば、メカニカルミリング法（ＭＭ法）を用いることにより製造できる。
ＭＭ法による場合、成分（Ａ）及び（Ｂ）又は成分（Ａ）～（Ｃ）を所定量乳鉢にて混合し、メカニカルミリング法にて所定時間反応させることにより、ガラス化した硫化物系電解質粉体が得られる。
上記原料を用いたメカニカルミリング法は、室温で反応を行うことができる。ＭＭ法によれば、室温で硫化物系電解質粉体を製造できるため、原料の熱分解が起らず、仕込み組成の硫化物系電解質粉体を得ることができるという利点がある。
また、ＭＭ法では、硫化物系電解質粉体の製造と同時に、硫化物系電解質粉体を微粉末化できるという利点もある。
ＭＭ法は種々の形式を用いることができるが、例えば遊星ボールミル、振動ミル、ジェットミル等の機械式ミルを使用することができる。
【００２６】
比較的小さなエネルギーで長時間ＭＭ処理を施すと、ＤＳＣの発熱ピークが実質的に１つになる。具体的には、所定量の成分（Ａ）及び（Ｂ）、又は成分（Ａ）～（Ｃ）を露点－４０℃以下の乾燥雰囲気下で、０．０２～１ｋＪ／ｋｇ・ｓを６０時間～２８０時間加えて粉砕することにより本発明の硫化物系電解質粉体を製造することができる。
【００２７】
本発明の硫化物系電解質成形体は、本発明の硫化物系電解質粉体からなり、粉体同士が互いに融着している。
上記成形体は、例えば、本発明の硫化物系電解質粉体を所定の圧力で成形し、所定の温度で熱処理することにより製造することができる。このように圧力を印加し、熱処理することで、硫化物系電解質粉体は高密度で互いに融着し、広範囲のイオン伝導パスを形成することができる。
尚、硫化物系電解質粉体が融着していることは、得られた硫化物系電解質成形体を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、硫化物系電解質粉体同士の界面の境目が観察できないことにより確認できる。
【００２８】
上記硫化物系電解質成形体の成形圧力は、通常、２～１０ＭＰａである。
熱処理温度としては、通常、１５０℃～３６０℃である。熱処理温度が１５０℃より低いと、高イオン伝導性の結晶ガラスが得られにくい場合があり、３６０℃より高いとイオン伝導性の低い結晶構造となる恐れがある。
また、熱処理時間は、例えば０．５～１０時間である。
【００２９】
成形体の密度が高いほど、イオン伝導パスをより多く確保できることから、本発明の硫化物系電解質成形体の算出密度は、好ましくは１．４５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}であり、さらに好ましくは１．５～２．００ｇ／ｃｍ^{3}である。

尚、算出密度とは、本発明の硫化物系電解質粉体のみからなる成形体を、黒鉛５ｍｇ及び本発明の硫化物系電解質粉体５ｍｇの混合粉体からなる電極２枚で挟持した成形体の理論上の密度をいい、具体的には下記式を用いて算出することができる。

算出密度＝（（５ｍｇ＋５ｍｇ）×２＋成形体に用いた硫化物系電解質粉体の質量）／成形体の体積

例えば、Li_2S及びP_2S_5のみからなる硫化物系電解質粉体を硫化物系電解質成形体の製造に用いた場合、算出密度の理論上限値（空隙０）は２．００となる。

【００３０】

本発明の硫化物系電解質成形体のイオン伝導度は、好ましくは4.5×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上、より好ましくは5×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上である。成形体がこのようなイオン伝導度を有することにより、本発明の硫化物系電解質成形体を用いた全固体電池は、高出力を実現できる。

【００３１】

図１は本発明に係る全固体電池の一実施形態を示す概略断面図である。

全固体電池１は、正極１０及び負極３０からなる一対の電極間に本発明の硫化物系電解質成形体である固体電解質成形体２０が挟持されている。正極１０及び負極３０にはそれぞれ集電体４０及び４２が設けられている。

【００３２】

正極１０は、正極活物質からなり、好ましくは本発明の硫化物系電解質粉体及び正極活物質の正極合材を加熱処理してなる正極である。正極合材において、硫化物系電解質粉体と正極材の混合比（重量比）は、好ましくは硫化物系電解質粉体：正極活物質＝２０～５０：８０～５０である。加熱条件は特に限定はされないが、通常、加熱温度が１００～３５０℃、加熱時間が０．１～１０時間である。この条件で加熱することにより高出力電池用正極材料を作製できる。

【００３３】

正極活物質は、電池分野において正極活物質として使用されているものが使用できる。例えば、硫化物系では、硫化チタン（TiS_2）、硫化モリブデン（MoS_2）、硫化鉄（ＦｅＳ、FeS_2）、硫化銅（ＣｕＳ）及び硫化ニッケル（Ni_3S_2）等が使用できる。好ましくは、TiS_2が使用できる。

また、酸化物系では、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、鉛酸ビスマス（$Bi_2Pb_2O_5$）、酸化銅（ＣｕＯ）、酸化バナジウム（V_6O_{13}）、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMnO_2$）等が使用できる。尚、これらを混合して用いることも可能である。好ましくは、コバルト酸リチウムが使用できる。

尚、上記の他にはセレン化ニオブ（$NbSe_3$）が使用できる。

【００３４】

負極３０は、負極活物質からなり、好ましくは硫化物系電解質粉体を含む負極合材を加熱処理してなる負極である。負極合材において、硫化物系電解質粉体と負極材の混合比（重量比）は、好ましくは硫化物系電解質粉体：負極活物質＝２０～５０：８０～５０である。

【００３５】

負極活物質は、電池分野において負極活物質として使用されているものが使用できる。例えば、炭素材料、具体的には、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛及び難黒鉛化性炭素等が挙げられる。又はその混合物でもよい。好ましくは、人造黒鉛である。

また、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミ、金属ケイ素等の金属自体や他の元素、化合物と組合わせた合金を、負極材として用いることができる。

【００３６】

上記正極１０及び負極３０に、導電助剤として、電子が正極活物質内で円滑に移動する

ようにするために、電気的に導電性を有す物質を適宜添加してもよい。電気的に導電性を有する物質としては特に限定しないが、アセチレンブラック、カーボンブラック、カーボンナノチューブのような導電性物質又はポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールのような導電性高分子を単独又は混合して用いることができる。

【００３７】

正極及び負極は、上記極材を集電体の少なくとも一部に膜状に形成することで作製できる。製膜方法としては、例えば、ブラスト法、エアロゾルデポジション法、コールドスプレー法、スパッタリング法、気相成長法又は溶射法等が挙げられる。このような方法により製膜することで、極材層の空隙率をより小さくすることができ、イオン伝導度を向上させることができる。

簡便な装置や室温条件下、電解質の結晶状態を変化させない温度範囲で製膜できることから、ブラスト法やエアロゾルデポジション法が好ましい。

【００３８】

固体電解質成形体２０は、本発明の硫化物系電解質成形体である。

固体電解質成形体は、上述の方法を用いて製造できるが、例えば粒子状のリチウムイオン伝導性固体物質を、ブラスト法やエアロゾルデポジション法にて製膜することでも製造できる。また、コールドスプレー法、スパッタリング法、気相成長法（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：ＣＶＤ）又は溶射法等でもリチウムイオン伝導性固体物質の製膜が可能である。

さらに、固体電解質と溶媒やバインダー（結着材や高分子化合物等）を混合した溶液を塗布、塗工した後、溶媒を除去し成膜化する方法もある。また、固体電解質自体や固体電解質とバインダー（結着材や高分子化合物等）や支持体（固体電解質層の強度を補強させたり、固体電解質自体の短絡を防ぐための材料や化合物等）を混合・組合した電解質を加圧プレスすることで成膜することも可能である。

簡便な装置や室温条件下、固体電解質の状態を変化させない温度範囲で製膜できることから、ブラスト法やエアロゾルデポジション法が好ましい。

【００３９】

集電体４０，４２としては、銅、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、リチウム、又はこれらの合金等からなる板状体や箔状体等が使用できる。

【００４０】

本発明の全固体電池は、上述した電池用部材を貼り合せ、接合することで製造できる。接合する方法としては、各部材を積層し、加圧・圧着する方法や、２つのロール間を通して加圧する方法（ｒｏｌｌ ｔｏ ｒｏｌｌ）等がある。接合面にイオン伝導性を有する活物質や、イオン伝導性を阻害しない接着物質を介して接合してもよい。接合においては、固体電解質の結晶構造が変化しない範囲で加熱融着してもよい。

【００４１】

また、上記の方法で製造した全固体電池を、さらに加熱処理すると好ましい。加熱条件は、通常、１００～３５０℃、０．１～１０時間である。加熱することにより高出力の電池が作製できる。尚、全固体電池の加熱処理は、負極、固体電解質成形体及び正極のみからなる電池素子部分だけを加熱処理する場合も含む。また、安全装置、ラッピング等の加熱処理は含まない。

【実施例】

【００４２】

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態様（２工程法）の方法に従って製造した。具体的には、撹拌翼のついた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。

【００４３】

（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ＮＭＰ１００ｍＬを加え、１０５℃で約１時間撹拌した。その温度のままＮＭＰをデカンテーションした。さらにＮＭＰ１００ｍＬを加え、１０５℃で約１時間撹拌し、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。

【００４４】

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（$Li_2S_2O_3$）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。

【００４５】

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のモル比に調整した２５０ｇの混合物を、ジルコニア製ボールを充填したＳＵＳ製容器（容量６．７Ｌ）に入れ、露点－４０℃以下のドライ雰囲気下及び室温下で、２００時間振動ミルにより、１ｋＪ／ｋｇ・ｓの機械的エネルギーを加えてメカニカルミリング処理することにより、白黄色粉末の硫化物系電解質粉体を得た。

得られた粉末について、粉末Ｘ線回折測定を行った（ＣｕＫα：λ＝１．５４１８Å）。得られたチャートを図２に示す。このチャートにより、この硫化物系電解質粉体はガラス化していることが確認された。

【００４６】

得られた粉末を走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、粒径が０．２～６μｍの微小な粒子が観察され、得られた粉末の平均粒径は１．４μｍであることが分かった。

【００４７】

また、得られた粉末について示差走査熱量測定を行った。得られたチャートを図３に示す。このチャートにより、この硫化物系電解質粉体は、２５０℃付近に１つの発熱ピークを有することが確認された。尚、示差走査熱量測定はＭＯＤＥＬ　ＤＳＣ－７（ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ社製）を用いて、窒素雰囲気下、１０℃／ｍｉｎで行った。

【００４８】

得られた硫化物系電解質粉体を錠剤成形機に充填し、４～６ＭＰａの圧力を印加して、硫化物系電解質成形体を作製した。さらに、黒鉛５ｍｇ及び得られた硫化物系電解質粉体５ｍｇの混合物を成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、固体電解質成形体（直径約１０ｍｍ、厚み約１ｍｍ）を作製した。

【００４９】

得られた成形体をガラス瓶に入れ、さらにアルゴン雰囲気のＳＵＳ管に入れて密閉し、３００℃２時間の焼成処理を施した。この焼成処理して得られた評価用成形体について交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。その結果、得られた固体電解質成形体の室温（２５℃）でのイオン伝導度は７．３×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍであった。また、この成形体の密度を、重量及び厚み測定の結果、及び錠剤成形機の直径より算出したところ、その算出密度は１．５８ｇ／ｃｍ^{3}であった。

【００５０】
また、この成形体の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。成形体の断面写真を図４に示す。この成形体の断面において、粒子同士は融着しており、空隙が少ない成形体であることが確認された。尚、下記表１において、成形体断面における硫化物系電解質粉体の融着の観察は、下記のように評価した。
○：硫化物系電解質粉体同士が融着している。
×：硫化物系電解質粉体同士が融着していない。
【００５１】
また、この成形体の結晶化度は６６％であることが確認された。この結晶化度は、ＪＮＭ－ＣＭＸＰ３０２ＮＭＲ装置（日本電子株式会社製）を用いて、以下の条件で固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルを測定し、得られた固体^{31}ＰＮＭＲスペクトルについて、７０～１２０ｐｐｍに観測される共鳴線を、非線形最小二乗法を用いてガウス曲線に分離し、各曲線の面積比から算出した。
【００５２】
固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルの測定条件
観測核　　：^{31}Ｐ
観測周波数：１２１．３３９ＭＨｚ
測定温度　：室温
測定法　　：ＭＡＳ法
パルス系列：シングルパルス
９０°パルス幅：４μｓ
マジック角回転の回転数：８６００Ｈｚ
ＦＩＤ測定後、次のパルス印加までの待ち時間：１００～２０００ｓ
（最大のスピン－格子緩和時間の５倍以上になるよう設定）
積算回数　：６４回
化学シフトは、外部基準として（NH_4）$_2$$HPO_4$（化学シフト１．３３ｐｐｍ）を用い決定した。
試料充填時の空気中の水分による変質を防ぐため、乾燥窒素を連続的に流しているドライボックス中で密閉性の試料管に試料を充填した。
【００５３】
実施例２
メカニカルミリング処理の時間を１２０時間にしたほかは、実施例１と同様にして、硫化物系電解質粉体（平均粒径２μｍ）及びその成形体を作製し、評価した。結果を表１に示す。
【００５４】
比較例１
メカニカルミリング処理の時間を４０時間としたほかは、実施例１と同様にして硫化物系電解質粉体（平均粒径１μｍ）を作製した。
得られた粉末について、粉末Ｘ線回折測定を行った（ＣｕＫα：λ＝１．５４１８Å）。得られたチャートにより、この硫化物系電解質粉体はガラス化していることが確認された。
また、この硫化物系電解質粉体をアルゴン雰囲気下のＳＵＳ管に入れて密閉し、３００℃２時間の焼成処理を施した。焼成処理した硫化物系電解質粉体を錠剤成形機に充填し、４～６ＭＰａの圧力を印加して、硫化物系電解質成形体を作製した。さらに、黒鉛５ｍｇ及び焼成処理した硫化物系電解質粉体５ｍｇの混合物を成形体の両面にそれぞれ乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、評価用成形体（直径約１０ｍｍ、厚み約１ｍｍ）を作製し、評価した。結果を表１に示す。
【００５５】
比較例２
実施例１で作製した硫化物系電解質粉体を用いたほかは、比較例１と同様にして評価用

成形体を作製し、評価した。結果を表１に示す。

【００５６】

比較例３

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、振動ミルを用いて１ｋＪ／ｋｇ・ｓの機械的エネルギーを３６時間加えてメカニカルミリング処理した以外は実施例１と同様にして硫化物系電解質粉体（平均粒径１．５μｍ）を作製した。

【００５７】

得られた粉末について実施例１と同様にして示差走査熱量測定を行った。得られたチャートを図５に示す。このチャートにより、この硫化物系電解質粉体は、２３３℃付近、２４６℃付近及び２６５℃付近に３つの発熱ピークを有することが確認された。

また、得られた粉末を用いて実施例１と同様にして評価用成形体を作製し評価した。結果を表１に示す。

【００５８】

比較例４

実施例１で作製した硫化物系電解質粉体をアルゴン雰囲気下のＳＵＳ管に入れて密閉し、３００℃２時間の焼成処理を施した。焼成処理した硫化物系電解質粉体を錠剤成形機に充填し、４～６ＭＰａの圧力を印加して、硫化物系電解質成形体を作製した。さらに、黒鉛５ｍｇ及び焼成処理した硫化物系電解質粉体５ｍｇの混合物を成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、イオン伝導度測定用の固体電解質成形体（直径約１０ｍｍ、厚み約１ｍｍ）を作製した。

作製した成形体をアルミパックに真空封入し、冷間等方圧加圧法（ＣＩＰ）にて約１ｔ／cm^2の圧力をかけ、評価用成形体を作製した。この評価用成形体を評価した。結果を表１に示す。

【００５９】

比較例４で作製した評価用成形体の断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。成形体の断面写真を図６に示す。成形体の算出密度は１．４５ｇ／cm^2以上であったが、この成形体の断面において粒子同士は融着していないことが確認された。

【００６０】

【表１】

	イオン伝導度 [S/cm]	算出密度 [g/cm^2]	結晶化度 [mol%]	融着の観察	DSC発熱量 [J/g]
実施例1	7.3×10^{-3}	1.58	66	○	56.3 (250℃)
実施例2	5.0×10^{-3}	1.46	59.6	○	-
比較例1	1.7×10^{-3}	1.41	75	×	-
比較例2	1.1×10^{-3}	1.50	-	×	-
比較例3	2.8×10^{-3}	-	-	×	15.6 (233℃) 27.6 (246℃) 7.3 (265℃)
比較例4	1.8×10^{-3}	1.52	-	×	-

【００６１】

本発明の実施例１及び２、及び比較例１及び比較例４で製造した評価用成形体のイオン伝導度と算出密度の関係を図７に示す。

【産業上の利用可能性】

【００６２】

本発明の硫化物系電解質粉体は、固体電池の高エネルギー密度化及び高出力化を可能にし、リチウム電池の固体電解質用の材料として適している。

さらに、上記の特性を有する本発明の硫化物系電解質粉体を使用した全固体電池は、安全性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】本発明に係る全固体電池の一実施形態を示す概略断面図である。

【図２】実施例１で製造した硫化物系電解質粉体のＸ線回折スペクトルチャートである。

【図３】実施例１で製造した硫化物系電解質粉体のＤＳＣチャートである。

【図４】実施例１で製造した評価用成形体の断面写真である。

【図５】比較例３で製造した硫化物系電解質粉体のＤＳＣチャートである。

【図６】比較例４で製造した評価用成形体の断面写真である。

【図７】本発明の実施例１及び２、及び比較例１及び比較例４で製造した評価用成形体のイオン伝導度と算出密度の関係を示す図である。

【符号の説明】

【００６４】

１　全固体電池

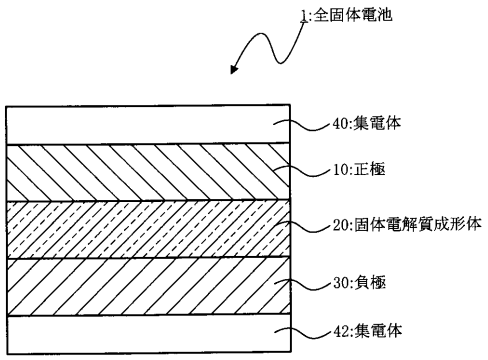
１０　正極

２０　固体電解質成形体

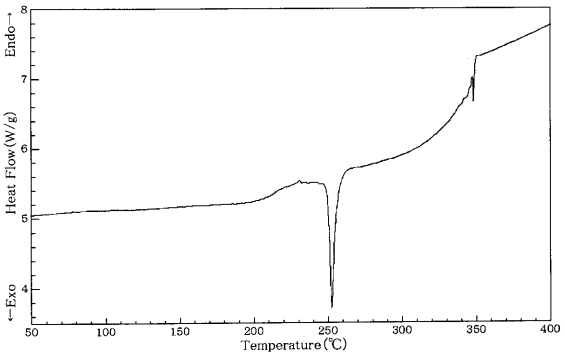
３０　負極

４０，４２　集電体

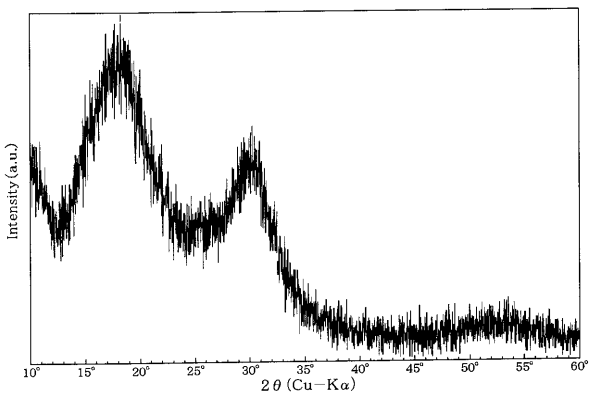
【図１】



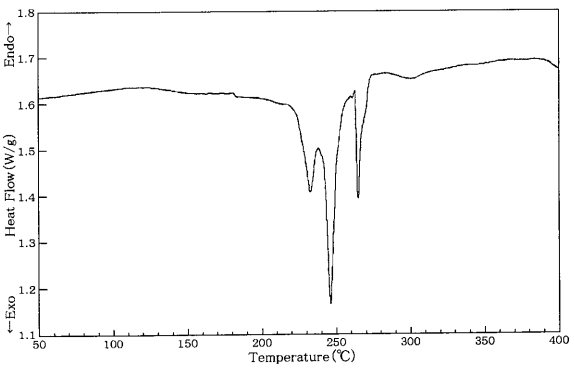
【図３】



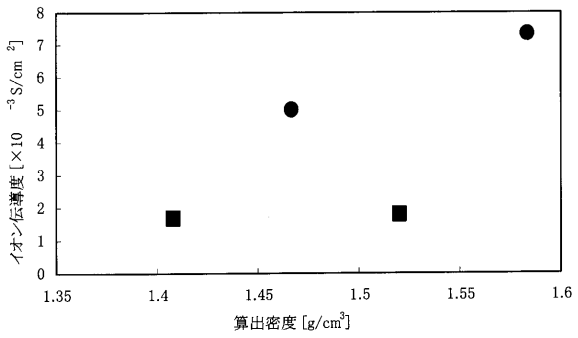
【図２】



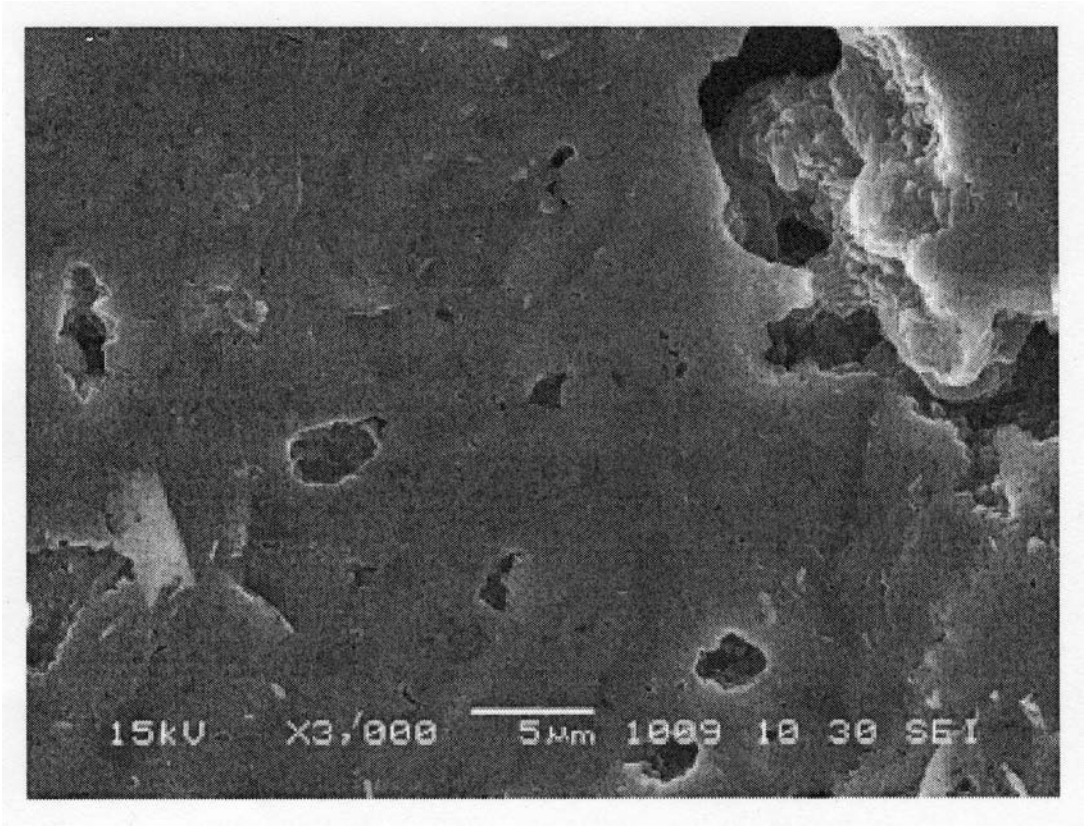
【図５】



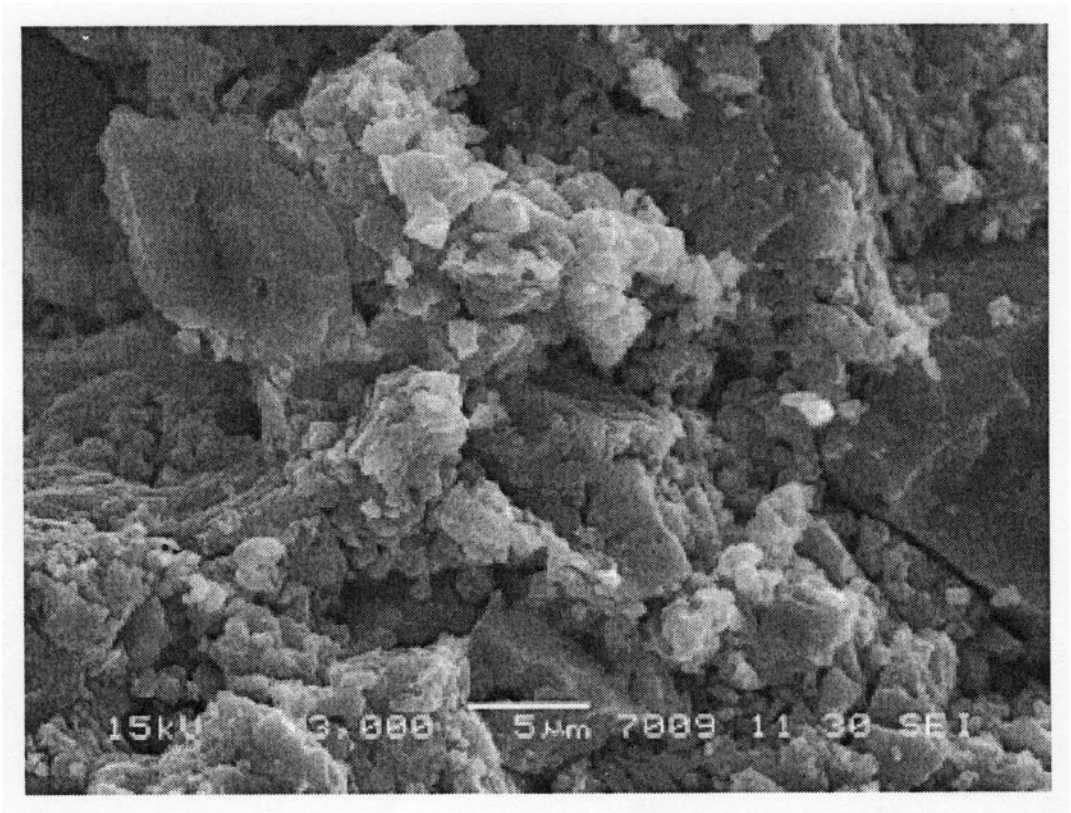
【図７】


イオン伝導度［×10 -3 S/cm 2］
0
1
2
3
4
5
6
7
8
1.35
1.4
1.45
1.5
1.55
1.6
算出密度［g/cm3］

【図４】


15kV X3,000 5μm 1009 10 30 SEI

【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C01G	***17/00***	***(2006.01)***	C01G	17/00
C01B	***33/00***	***(2006.01)***	C01B	33/00
C03C	***3/32***	***(2006.01)***	C03C	3/32
C01B	*35/14*	*(2006.01)*	C01B	35/14

(56)参考文献 特開２００２－１０９９５５（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１２６７５８（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３３１７０７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００７／０１５４０９（WO，Ａ１）
特開平０５－２９９１０１（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２２８５７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｈ０１Ｍ　１０／０５６２
Ｃ０１Ｂ　２５／１４
Ｃ０１Ｂ　３３／００
Ｃ０１Ｆ　７／７０
Ｃ０１Ｇ　１７／００
Ｃ０３Ｃ　３／３２
Ｈ０１Ｂ　１／０６
Ｈ０１Ｍ　１０／０５８５
Ｃ０１Ｂ　３５／１４