

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 6 月 14 日 (14.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/066539 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323702
- (22) 国際出願日: 2006 年 11 月 28 日 (28.11.2006)
- (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2005-356889 2005 年 12 月 9 日 (09.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清野 美勝

(SEINO, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 中川 将 (NAKA-GAWA, Masaru) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 千賀 実 (SENGA, Minoru) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 柴田 雅敏 (SHIBATA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

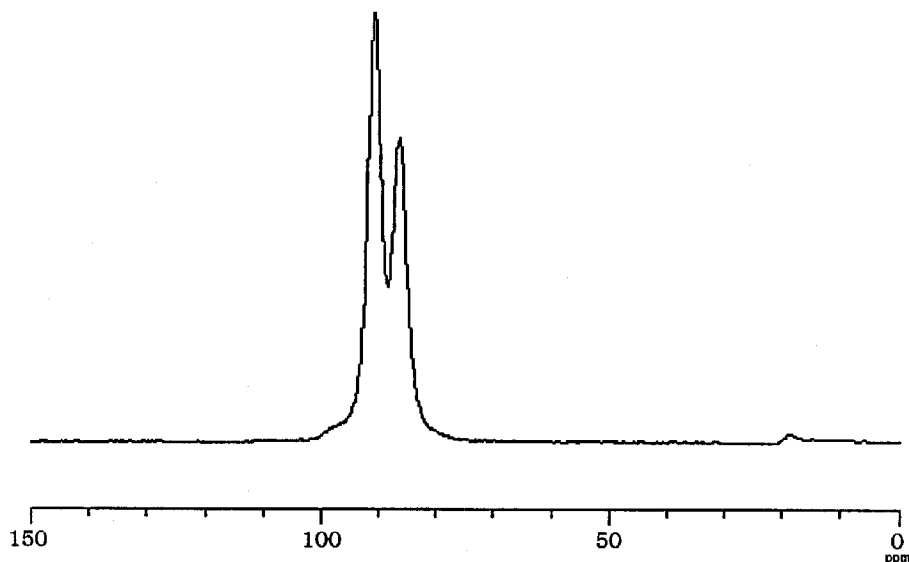
(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION CONDUCTIVE SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID LITHIUM BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質及びそれを用いた全固体リチウム電池



(57) Abstract: Disclosed is a solid electrolyte containing lithium (Li) element, phosphorus (P) element and sulfur (S) element. The solid ³¹P NMR spectrum of this solid electrolyte has peaks ascribed to crystals at 90.9 ± 0.4 ppm and 86.5 ± 0.4 ppm, and the ratio (x_c) of the crystals in the solid electrolyte is from 60 mol% to 100 mol%.

(57) 要約: リチウム (Li) 元素、リン (P) 元素及び硫黄 (S) 元素を含有する固体電解質であって、この固体電解質の固体 ³¹P NMR スペクトルが、 90.9 ± 0.4 ppm 及び 86.5 ± 0.4 ppm の位置に、結晶に起因するピークを有し、固体電解質に占

[続葉有]



WO 2007/066539 A1



KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウムイオン伝導性硫化物系固体電解質及びそれを用いた全固体リチウム電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン伝導性を示す硫化物系固体電解質及びそれを用いた全固体リチウム電池に関する。

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、高性能リチウム二次電池の需要が増加している。そして、リチウム二次電池の用途が広がるにつれ、二次電池の更なる安全性の向上及び高性能化が望まれている。

[0003] 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。

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、対アニオンが伝導するために、リチウムイオン輸率が1ではない。また、上記電池を高温下(～300℃)にさらすと電解液の分解及び気化、さらにこれに起因する破裂等の問題が生じてくるため使用範囲が制限される。

[0004] 従って、安全性を確保するため、二次電池で使用されている電解質に、有機溶媒電解質ではなく無機固体電解質を用いることが検討されている。無機固体電解質はその性質上不燃あるいは難燃性であり、通常使用される電解液と比較して安全性の高い材料である。そのため、高い安全性を備えた全固体リチウム電池の開発が望まれている。

[0005] この課題に対して、硫化物系固体電解質の研究が種々なされている。例えば、高イ

オン伝導性を有するリチウムイオン伝導性固体電解質として、1980年台に 10^{-3}S/cm のイオン伝導性を有する硫化物ガラス、即ち、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 等が見出されている(例えば、非特許文献1、2参照。)。これらの電解質は発火や破裂等の問題は解決できる。しかしながら、これらの電解質はガラス転移温度や相転移温度が低いため、 280°C 程度の温度下にさらすと性能が劣化する問題があった。

[0006] 固体電解質を用いた全固体リチウム電池の特徴として、有機系電解液に用いたリチウム電池よりも極めて高温で作動できることや、ハンダリフローが出来る可能性がある点が挙げられる。特に、環境問題の影響により、鉛ハンダから鉛フリーハンダへの切り替えが進んでいるが、ハンダリフロー温度は、鉛ハンダで $230^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ であるのに対し、鉛フリーハンダでは $260^\circ\text{C}\sim 290^\circ\text{C}$ であり、ハンダリフロー温度は高まる傾向にある。このため、より耐熱性の優れた固体電解質が要求されている。

非特許文献1:H. Wada, Mater. Res. Bul 18(1983)189

非特許文献2:Ren't Mercier, solid state Ionics 5(1981)663-666

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高いリチウムイオン伝導性を有し、耐熱性を向上した固体電解質を提供すること、及び耐熱性に優れるリチウム全固体電池を提供することを目的とする。

発明の開示

[0008] 本発明者らは、鋭意研究した結果、固体電解質を構成するリン元素及び硫黄元素が特定の結晶構造を形成し、この結晶構造を所定量含む固体電解質が、リチウムイオン伝導性及び耐熱性に優れることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の固体電解質及び全固体リチウム電池が提供される。

1. リチウム(Li)元素、リン(P)元素及び硫黄(S)元素を含有する固体電解質であって、前記固体電解質の固体 ^{31}P NMRスペクトルが、 $90.9\pm 0.4\text{ppm}$ 及び $86.5\pm 0.4\text{ppm}$ の位置に、結晶に起因するピークを有し、前記固体電解質に占める前記結晶の比率(x)が $60\text{mol}\%\sim 100\text{mol}\%$ である固体電解質。
2. 固体 ^7Li NMR法で測定される室温(25°C)におけるスピン-格子緩和時間 $T_{1\text{Li}}$ が 500ms (ミリセカンド)以下である記載の固体電解質。

3. リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有する硫化物ガラスを、190℃以上220℃以下の温度で3時間～240時間熱処理、又は220℃より高く340℃以下の温度で12分～230時間熱処理する1又は2記載の固体電解質の製造方法。

4. 上記1又は2に記載の固体電解質からなるリチウム二次電池用固体電解質。

5. 上記4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リチウム電池。

[0009] 本発明によれば、高いリチウムイオン伝導性を示す固体電解質を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]90. 9±0. 4ppm及び86. 5±0. 4ppmの位置にのみピークを有する、固体³¹PNMRスペクトルの例である。

[図2]図1のスペクトルをガウス曲線に分離したスペクトルの例である。

[図3]Li₃PS₄の結晶によるピークが観察された固体³¹PNMRスペクトルの例である。

[図4]図3のスペクトルをガウス曲線に分離したスペクトルの例である。

[図5]108. 5±0. 6ppmのピークと104. 4±0. 4ppmにピークが観察された固体³¹PNMRスペクトルの例である。

[図6]図5のスペクトルをガウス曲線に分離したスペクトルの例である。

[図7]緩和時間測定時のパルス系列を示す図である。

[図8]⁷LiNMRスペクトルの例である。

[図9]実施例1及び比較例5の固体電解質の固体³¹PNMRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の固体電解質は、リチウム(Li)元素、リン(P)元素及び硫黄(S)元素を含有する固体電解質であって、下記(1)及び(2)の条件を満たすことを特徴とする。

(1) 固体電解質の固体³¹PNMRスペクトルが、90. 9±0. 4ppm及び86. 5±0. 4ppmに、結晶に起因するピークを有する。

(2) 固体電解質に占める(1)のピークを生じる結晶の比率(x_c)が60mol%～100mol%である。

[0012] 条件(1)の2つのピークは、高イオン伝導性結晶成分が固体電解質に存在する場合に観測されるものである。具体的には、結晶中の $P_2S_7^{4-}$ と PS_4^{3-} に起因するピークである。

[0013] 条件(2)は、固体電解質中に占める上記結晶の比率 x_c を規定するものである。

固体電解質中において高イオン伝導性の結晶成分が所定量以上、具体的には60 mol%以上存在すると、リチウムイオンが高イオン伝導性の結晶を主に移動するようになる。従って、固体電解質中の非結晶部分(ガラス部分)や、高イオン伝導性を示さない結晶格子(例えば、 $P_2S_6^{4-}$)を移動する場合に比べて、リチウムイオン伝導度が向上する。比率 x_c は65mol%～100mol%であることが好ましい。

上記結晶の比率 x_c は、原料である硫化物ガラスの熱処理時間及び温度を調整することにより制御できる。

尚、固体 ^{31}P NMRスペクトルの測定条件及び比率 x_c の測定方法は、後述する実施例において詳細に説明する。

[0014] 本発明の固体電解質では、固体 7Li NMR法で測定される室温(25℃)におけるスピナー格子緩和時間 T_{1Li} が500ms以下であることが好ましい。緩和時間 T_{1Li} は、ガラス状態又は結晶状態とガラス状態を含む固体電解質内における分子運動性の指標となり、 T_{1Li} が短いと分子運動性が高くなる。従って、放電時におけるリチウムイオンの拡散がしやすいため、イオン伝導度が高くなる。本発明においては、上述したように、高イオン伝導性の結晶成分が所定量以上含むため、 T_{1Li} を500ms以下にできる。 T_{1Li} は、好ましくは350ms以下である。また、下限値はガラス状態での理論値である50 msである。

[0015] 本発明の固体電解質は、例えば、リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)の各元素を含有する硫化物ガラスを、190℃以上220℃以下の温度で3時間～240時間熱処理、又は220℃より高く340℃以下の温度で、12分～230時間熱処理することにより作製できる。

硫化物ガラスの原料としては、例えば、 Li_2S 及び P_2S_5 が使用できる。

[0016] Li_2S は、特に制限なく工業的に入手可能なものを使用できるが、高純度のものが好ましい。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℃以上の温度で洗浄して精製したものが好ましく使用できる。

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 を国際公開WO2005/40039号の記載の方法で精製したものが好ましい。

- [0017] 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、LMABという)等を除去できるため、経済的に有利である。

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、LMABは、0.1質量%以下であることが好ましい。

- [0018] 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。尚、 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。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。

- [0019] 上記原料の混合比は、特に限定はなく適宜調整すればよいが、好ましくは、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=7:3$ (モル比)程度である。

- [0020] 硫化物ガラスの作製方法としては、例えば、熔融急冷法やメカニカルミリング法(以下、MM法と示すことがある。)がある。

具体的には、熔融急冷法による場合、 P_2S_5 と Li_2S を所定量乳鉢にて混合しペレット状にしたものを、カーボンコートした石英管中に入れ真空封入する。所定の反応温度で反応させた後、氷中に投入し急冷することにより、硫化物ガラスが得られる。

この際の反応温度は、好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $800^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ である。

また、反応時間は、好ましくは0.1時間～12時間、より好ましくは、1～12時間である。

- [0021] また、MM法による場合、 P_2S_5 と Li_2S 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、硫化物ガラスが得られる。

尚、MM法ではボールミルを使用するのが好ましい。具体的には、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。

MM法の条件としては、例えば、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。

以上、熔融急冷法及びMM法による硫化物ガラスの具体例を説明したが、温度条件や処理時間等の製造条件は、使用設備等に合わせて適宜調整することができる。

[0022] その後、得られた硫化物ガラスを所定の温度で熱処理し、本発明の固体電解質を生成させる。

固体電解質を生成させる熱処理温度は、好ましくは 190°C ～ 340°C 、より好ましくは、 195°C ～ 335°C 、特に好ましくは、 200°C ～ 330°C である。

190°C より低いと高イオン伝導性の結晶が得られにくい場合があり、 340°C より高いとイオン伝導性の低い結晶が生じる恐れがある。

熱処理時間は、 190°C 以上 220°C 以下の温度の場合は、3時間～240時間が好ましく、特に4時間～230時間が好ましい。また、 220°C より高く 340°C 以下の温度の場合は、12分～230時間が好ましく、さらに、18分～230時間が好ましい。

熱処理時間が12分より短いと、高イオン伝導性の結晶が得られにくい場合があり、230時間より長いと、イオン伝導性の低い結晶が生じるとなる恐れがある。

[0023] 本発明の固体電解質は、不燃性あるいは難燃性の無機固体である。また、少なくとも10V以上の分解電圧を持ち、さらに、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 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 台という極めて高いリチウムイオン伝導性を示すことが可能である。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、耐熱性の優れた固体電解質である。

[0024] 本発明の固体電解質は、正極活物質及び負極活物質と組み合わせてリチウム二次電池として、特に全固体リチウム電池として好適に使用できる。

全固体リチウム電池の正極活物質として、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($\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$)、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。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。

[0025] 全固体リチウム電池の負極活物質としては、炭素材料が使用できる。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が挙げられる。好ましくは、人造黒鉛である。

[0026] 本発明の全固体リチウム電池は、上記電解質と電極剤を接触又は混合させ高温下にさらしても副反応を起こさず、電池として作動する。また、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性、長期安定性が優れている。

[実施例]

[0027] 実施例及び比較例で作製した固体電解質の固体 ^{31}P NMRスペクトル、結晶化度 x_c 及びスピン-格子緩和時間 $T_{1\text{Li}}$ は、以下の方法で測定した。

(1) 固体 ^{31}P NMRスペクトル

装置 : 日本電子株式会社製 JNM-CMXP302NMR装置

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: $4\mu\text{s}$

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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (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。

[0028] (2) 結晶化度 x_c

(1)の条件で試料を測定して得られる固体 ^{31}P NMRスペクトルについて、70～120 ppm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。以下に、得られるスペクトルの例を挙げ、結晶化度 x_c の算出方法を具体的に説明する。

[0029] (A) 固体 ^{31}P NMRスペクトルが 90.9 ± 0.4 ppm及び 86.5 ± 0.4 ppmの位置にのみ、ピークを有する場合(図1参照)

このスペクトルの70から120 ppmに観測される共鳴線を非線形最小二乗法を用いて、表1に示す3本のガウス曲線に分離する(図2参照)。

[0030] [表1]

No.	ピーク位置 (ppm)	線幅 (Hz)	帰属
1	86.5 ± 0.4	200～500	結晶
2	90.9 ± 0.4	200～500	結晶
3	91.0 ± 0.4	1200～1800	ガラス

[0031] ピーク1, 2, 3の面積比率をそれぞれ $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{91.0}$ とし、 86.5 ± 0.4 ppm及び 90.9 ± 0.4 ppmにピークを与える結晶の比率 x_c (mol%)を以下の式で計算する。

$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0})$$

[0032] (B) 固体 ^{31}P NMRスペクトルが 90.9 ± 0.4 ppm及び 86.5 ± 0.4 ppmの他にピークを有する場合

$0 < x_c < 30$ の場合、上記の3本のガウス曲線ではきちんと分離できないことがある。これはガラス領域の構造が異なるためで、それに応じた分離が必要である。

また、 86.5 ± 0.4 ppm及び 90.9 ± 0.4 ppmにピークを与える結晶以外に、 88.6 ± 0.3 ppmに Li_3PS_4 の結晶によるピークが観察されることがある(図3参照)。

以上の場合には、表2に示す6ないし7本(Li_3PS_4 の結晶によるピークが観察される場合7本、それ以外は6本)のガウス曲線を用いて70から120 ppmに観測される共鳴

線を非線形最小二乗法で分離する(図4)。

[0033] [表2]

No.	ピーク位置 (p p m)	線幅 (H z)	帰属
1	86. 5±0. 4	200～500	結晶
2	90. 9±0. 4	200～500	結晶
3	83. 5±0. 4	1000～1300	ガラス
4	91. 0±0. 4	1200～1800	ガラス
5	92. 2±0. 4	1800～2200	ガラス
6	106. 6±0. 4	1000～1700	ガラス
7	88. 6±0. 3	100～300	結晶 (L i ₃ P S ₄)

[0034] ピーク1～7の面積比率をそれぞれ $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{83.5}$ 、 $I_{91.0}$ 、 $I_{92.2}$ 、 $I_{106.6}$ 、 $I_{88.6}$ とし、86. 5±0. 4ppm及び90. 9±0. 4ppmにピークを与える結晶の比率 x_c (mol%)を以下の式で計算する。

$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{83.5} + I_{91.0} + I_{92.2} + I_{106.6} + I_{88.6})$$

[0035] (C) 108. 5±0. 6ppm又は104. 4±0. 4ppmにピークが観察される場合(図5参照)

$X_c > 30$ の場合で、108. 5±0. 6ppmに $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ の結晶によるピークが、また104. 4±0. 4ppmに別のピーク(帰属不明)が観察されることがある。この場合、70から120ppmの共鳴線を非線形最小二乗法を用いて、表3に示す5本のガウス曲線に分離する(図6)。

[0036] [表3]

No.	ピーク位置 (ppm)	線幅 (Hz)	帰属
1	86.5 ± 0.4	200 ~ 500	結晶
2	90.9 ± 0.4	200 ~ 500	結晶
3	91.0 ± 0.4	1200 ~ 1800	ガラス
4	104.4 ± 0.4	200 ~ 500	不明
5	108.5 ± 0.6	200 ~ 500	結晶 (Li ₄ P ₂ S ₆)

[0037] ピーク1~5の面積比率をそれぞれ $I_{86.5}$ 、 $I_{90.9}$ 、 $I_{91.0}$ 、 $I_{104.4}$ 、 $I_{108.5}$ とし、86.5 ± 0.4ppm及び90.9 ± 0.4ppmにピークを与える結晶の比率 x_c (mol%)を以下の式で計算する。

$$x_c = 100 \times (I_{86.5} + I_{90.9}) / (I_{86.5} + I_{90.9} + I_{91.0} + I_{104.4} + I_{108.5})$$

[0038] (3) ^7Li のスピン—格子緩和時間 $T_{1\text{Li}}$

装置 : 日本電子株式会社製 JNM—CMXP302NMR装置

観測核 : ^7Li

観測周波数: 116.489MHz

測定温度 : 室温 (25°C)

測定法 : 飽和回復法 (パルス系列 図7)

90° パルス幅: 4 μs

マジック角回転の回転数: 6000Hz

FID測定後、次のパルス印加までの待ち時間: 5s

積算回数: 64回

化学シフトは、外部基準としてLiBr (化学シフト—2.04ppm)を用いて決定した。

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。

[0039] 上記の測定条件で ^7Li NMRスペクトルを測定すると、0—1ppmの範囲にピークがあるスペクトルが得られる (図8参照)。図7のパルス系列で τ を変化させて測定を行った時に得られるこのピークの強度の変化を非線形最小二乗法を用いて、以下の式に最適化することにより $T_{1\text{Li}}$ を決定する。

[数1]

$$M(\tau) = M(\infty)(1 - e^{-\tau/T_{Li}})$$

$M(\tau)$: τ のときのピーク強度

[0040] 実施例1

高純度硫化リチウム(出光興産社製、純度:99.9%)を0.6508g(0.01417mol)と五硫化二磷(アルドリッチ社製)を1.3492g(0.00607mol)をよく混合し、これらの粉末をアルミナ製ポットに投入し完全密閉した。

このポットを遊星型ボールミル機に取り付け、メカニカルミリングを行なった。この際、はじめの数分間は出発原料を十分に混合する目的で、低速回転(85rpm)でミリングを行った。その後、徐々に回転数を上げ370rpmで20時間メカニカルミリングを行った。

得られた粉末をX線測定により評価した結果、ガラス化(硫化物ガラス)していることが確認できた。

[0041] 得られた硫化物ガラスを、300℃で2時間熱処理し、ガラスセラミック化することによって、固体電解質を作製した。

この固体電解質のイオン伝導度を交流インピーダンス法(測定周波数100Hz～15MHz)により測定したところ、室温で $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を示した。

実施例1及び以下に示す実施例、比較例で作製した固体電解質のイオン伝導度、結晶比率 x_c 、緩和時間 T_{Li} 及び $90.9 \pm 0.4 \text{ ppm}$ 及び $86.5 \pm 0.4 \text{ ppm}$ の位置のピークの有無を表4に示す。

[0042] [表4]

実施例	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (h)	イオン伝導度 (S/cm)	x_c (mol%)	T_{Li} (ms)	ピークの有無	
						90.9±0.4ppm	86.5±0.4ppm
実施例 1	300	2	4.0×10^{-3}	78	270	○	○
実施例 2	220	240	2.6×10^{-3}	66	340	○	○
実施例 3	330	1	5.0×10^{-3}	85	240	○	○
実施例 4	300	1	2.3×10^{-3}	75	400	○	○
実施例 5	320	30 分	3.2×10^{-3}	79	280	○	○
実施例 6	320	1	2.4×10^{-3}	81	440	○	○
実施例 7	340	18 分	2.7×10^{-3}	72	260	○	○
比較例 1	—	—	1.0×10^{-4}	0	1400	×	×
比較例 2	200	2	2.0×10^{-4}	10	730	○	○
比較例 3	200	10 分	2.2×10^{-4}	0	1350	×	×
比較例 4	220	10 分	2.1×10^{-4}	0	1380	×	×
比較例 5	300	250	8.7×10^{-7}	0	2000	×	○
比較例 6	25→250	10°C/分	2.1×10^{-3}	55	340	○	○

 x_c : 結晶比率 T_{Li} : 緩和時間

[0043] 実施例2

硫化物ガラスの熱処理温度を220°Cで240時間にした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$

mであった。

[0044] 実施例3

硫化物ガラスの熱処理温度を330℃で1時間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0045] 実施例4

硫化物ガラスの熱処理温度を300℃で1時間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0046] 実施例5

硫化物ガラスの熱処理温度を320℃で30分間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0047] 実施例6

硫化物ガラスの熱処理温度を320℃で1時間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0048] 実施例7

硫化物ガラスの熱処理温度を340℃で18分間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0049] 比較例1

実施例1において、硫化物ガラスの熱処理をしなかったものについて評価した。この硫化物ガラスのイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0050] 比較例2

硫化物ガラスの熱処理温度を、200℃で2時間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0051] 比較例3

硫化物ガラスの熱処理温度を、200℃で10分間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0052] 比較例4

硫化物ガラスの熱処理温度を、220℃で10分間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0053] 比較例5

硫化物ガラスの熱処理温度を、300℃で250時間とした他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $8.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。

[0054] 比較例6

硫化物ガラスの熱処理を、昇温速度を10℃/分とし25℃→250℃で行った他は、実施例1と同様にして固体電解質を作製、評価した。この固体電解質のイオン伝導度は $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

産業上の利用可能性

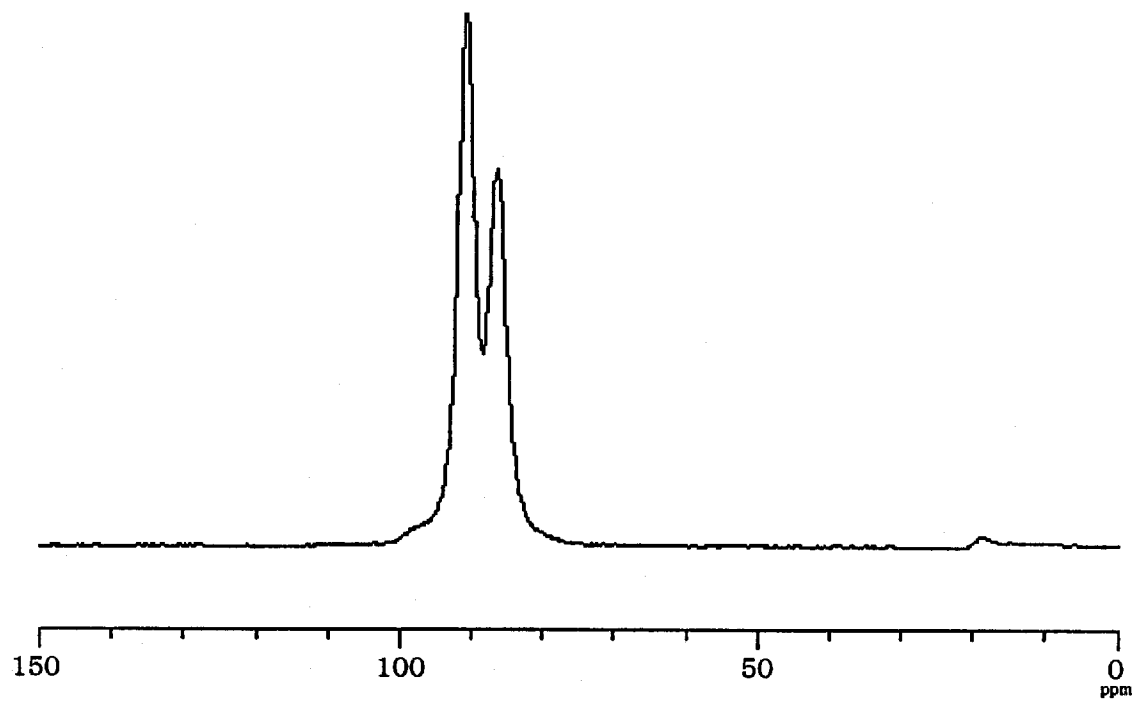
[0055] 本発明の固体電解質は、リチウム二次電池用固体電解質に適している。

また、全固体リチウム電池は、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で使用するリチウム二次電池として使用できる。

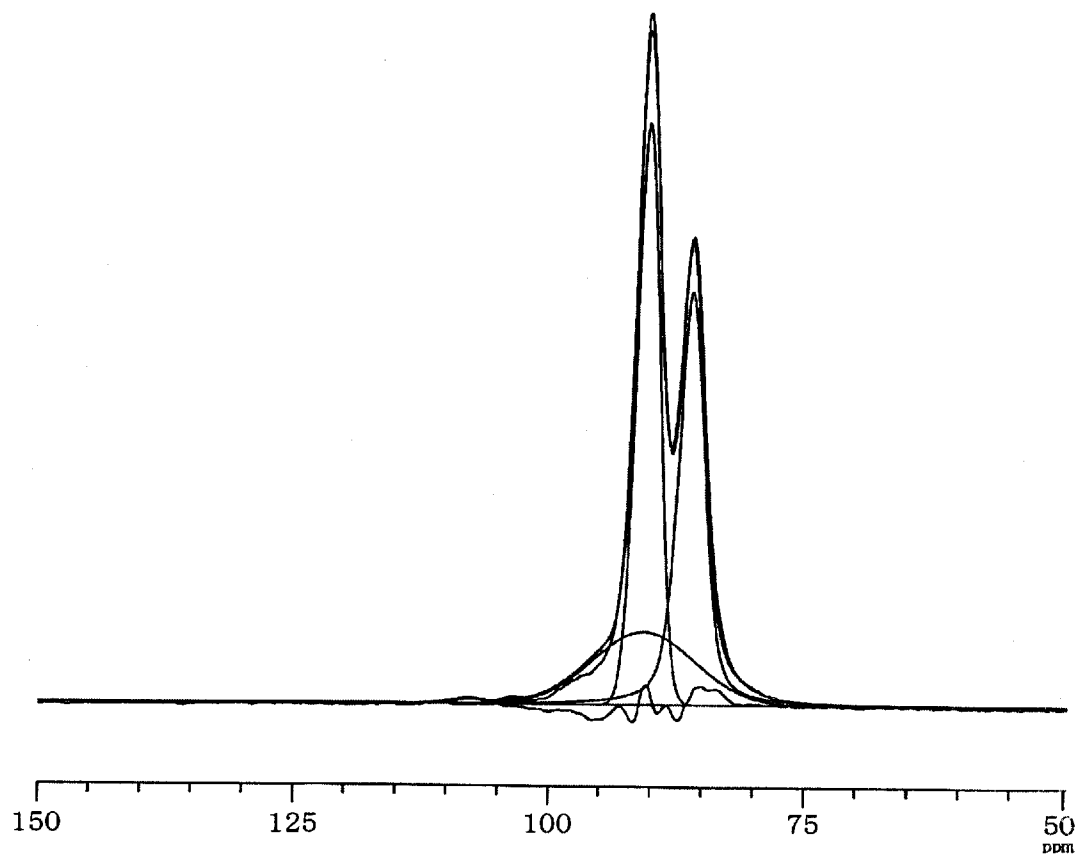
請求の範囲

- [1] リチウム(Li)元素、リン(P)元素及び硫黄(S)元素を含有する固体電解質であって、
前記固体電解質の固体³¹PNMRスペクトルが、 90.9 ± 0.4 ppm及び 86.5 ± 0.4 ppmの位置に、結晶に起因するピークを有し、
前記固体電解質に占める前記結晶の比率(x_c)が60mol%～100mol%である固体電解質。
- [2] 固体⁷LiNMR法で測定される室温(25℃)におけるスピン-格子緩和時間 T_{1Li} が500ms以下である請求項1記載の固体電解質。
- [3] リチウム(Li)、リン(P)及び硫黄(S)元素を含有する硫化物ガラスを、190℃以上220℃以下の温度で3時間～240時間熱処理、又は220℃より高く340℃以下の温度で12分～230時間熱処理する請求項1又は2記載の固体電解質の製造方法。
- [4] 請求項1又は2に記載の固体電解質からなるリチウム二次電池用固体電解質。
- [5] 請求項4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リチウム電池。

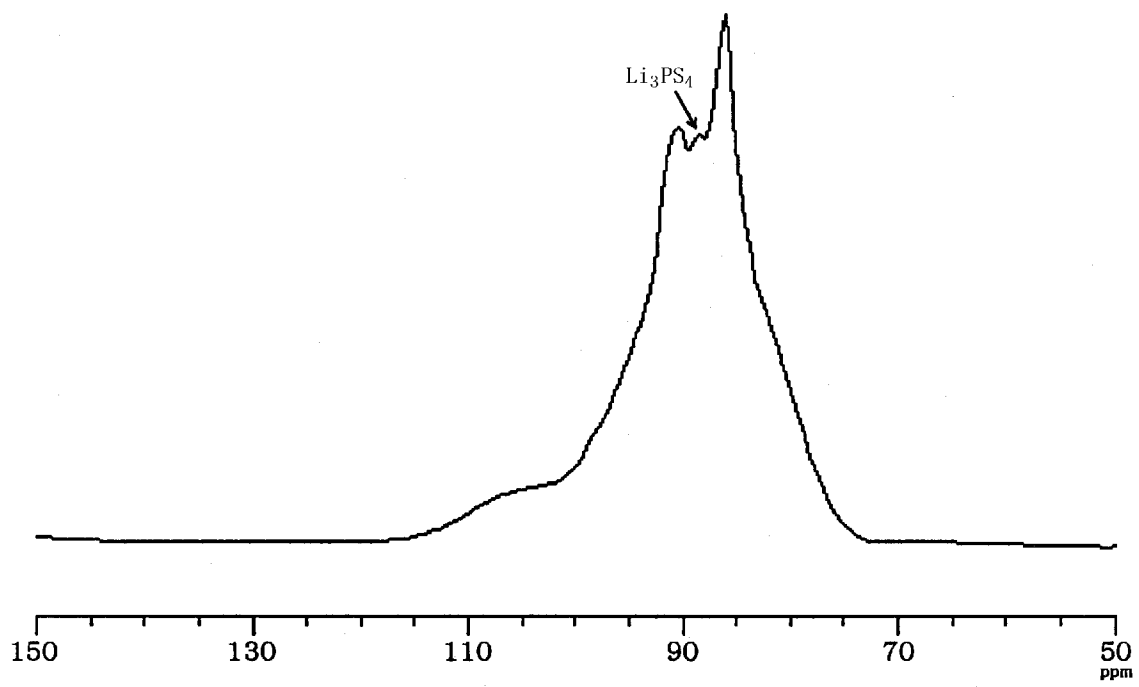
[図1]



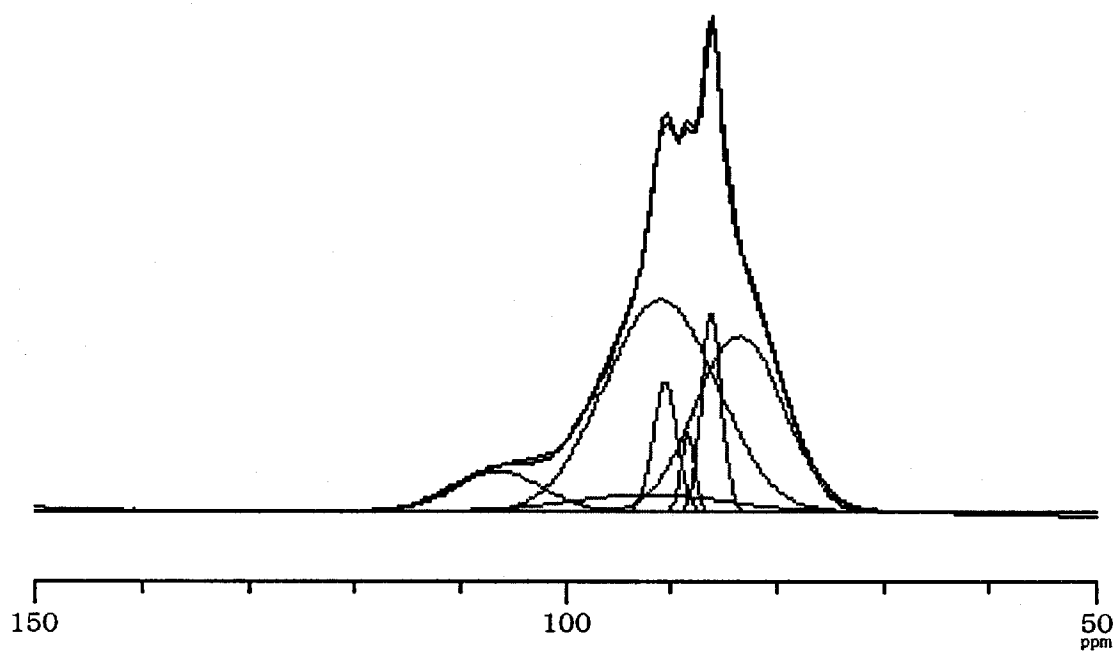
[図2]



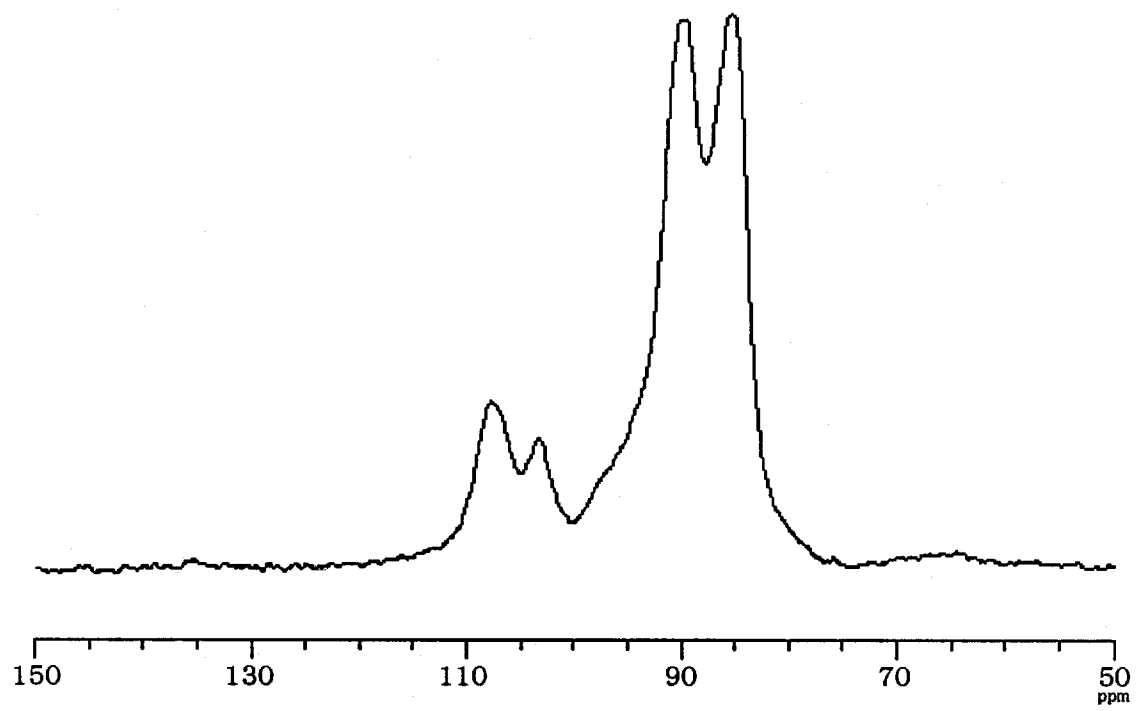
[図3]



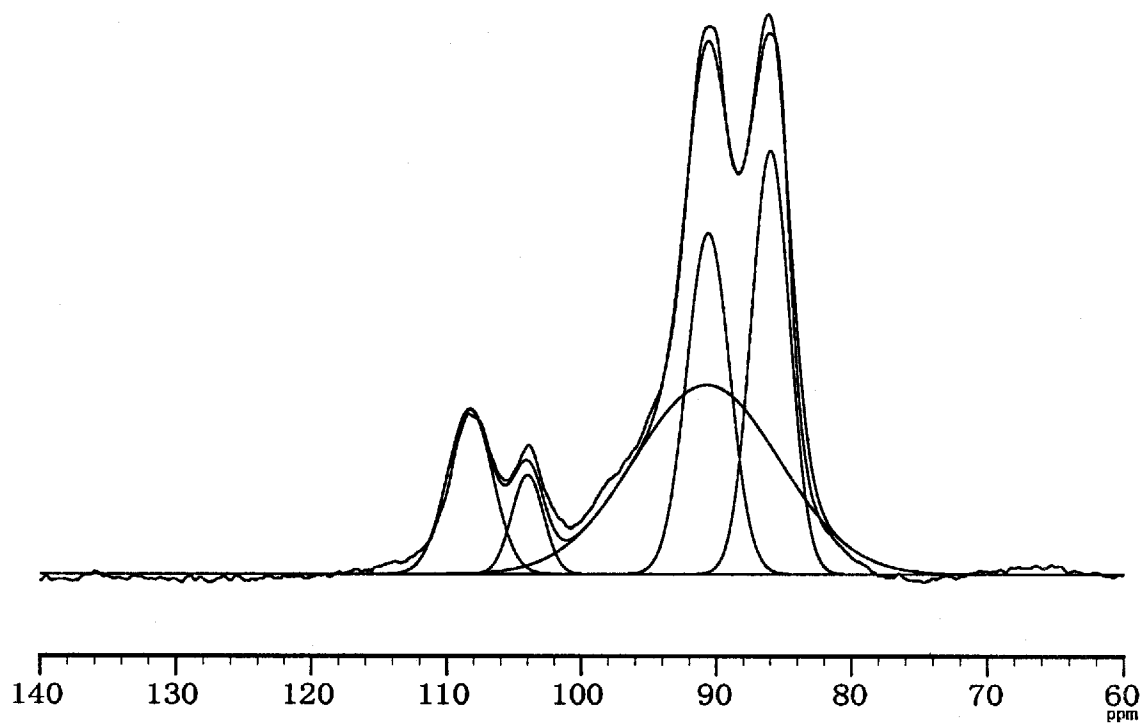
[図4]



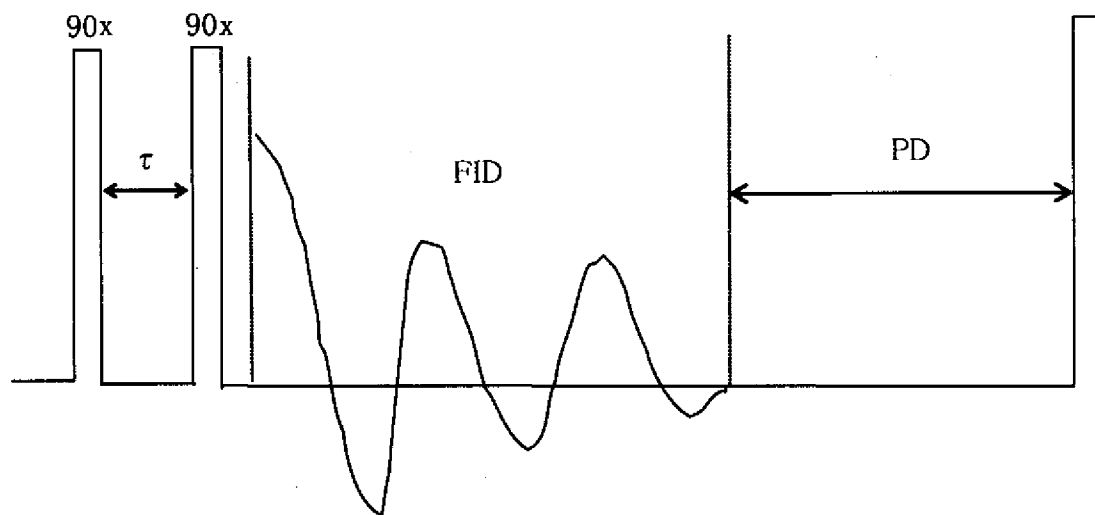
[図5]



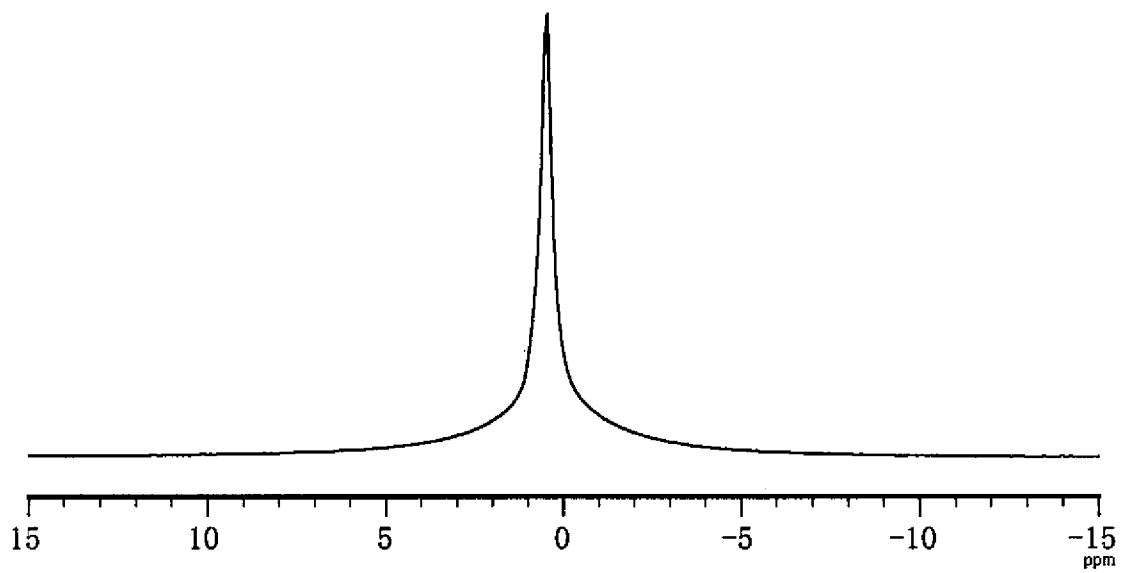
[図6]



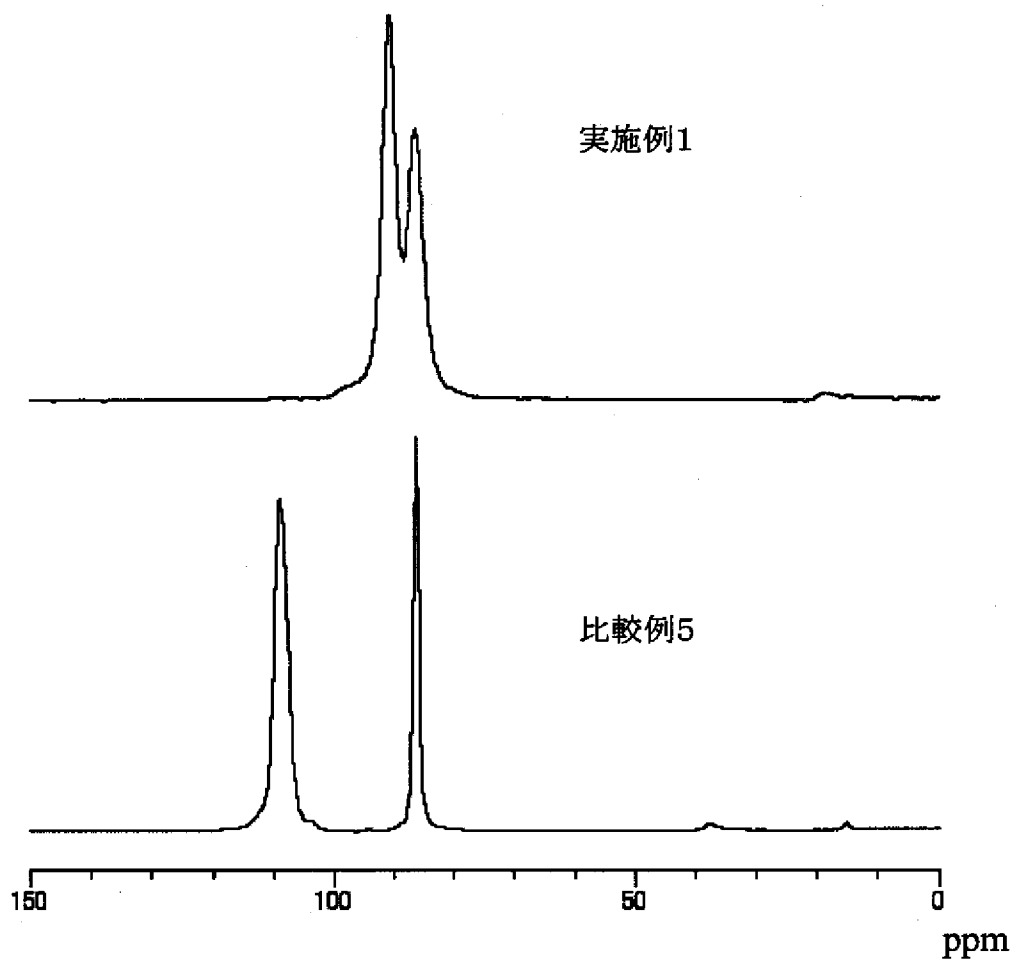
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323702

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36(2006.01) i, H01B1/06(2006.01) i, H01B13/00(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/36, H01B1/06, H01B13/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2004-348972 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0011], [0012] & WO 2004/95474 A1	1-5
A	JP 2003-206111 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims 1 to 6; Par. No. [0006] (Family: none)	1-5
A	JP 2005-228570 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims 1 to 9 & WO 2005/78740 A1	1-5

☒ 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
12 January, 2007 (12.01.07)

Date of mailing of the international search report
23 January, 2007 (23.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323702

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 2004-348973 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims 1 to 8 & WO 2004/95474 A1	1-5
A	JP 2003-208919 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 25 July, 2003 (25.07.03), Claims 1 to 8 & WO 03/59810 A1 & US 2005/107239 A1 & EP 1466865 A1	1-5
P,X	JP 2006-277997 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Par. No. [0015] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/36(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/36, H01B1/06, H01B13/00

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 0 7年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7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 請求の範囲の番号
A	JP 2 0 0 4－3 4 8 9 7 2 A（出光石油化学株式会社）2 0 0 4. 1 2. 0 9, 請求項1－8、【0 0 1 1】、【0 0 1 2】 & WO 2004/95474 A1	1－5
A	JP 2 0 0 3－2 0 6 1 1 1 A（独立行政法人物質・材料研究機構） 2 0 0 3. 0 7. 2 2, 請求項1－6、【0 0 0 6】（ファミリーなし）	1－5

☒ 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

1 2. 0 1. 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

2 3. 0 1. 2 0 0 7

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）

結城 佐織

4 X

3 1 3 2

電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 請求の範囲の番号
A	JP 2 0 0 5 - 2 2 8 5 7 0 A (出光興産株式会社) 2 0 0 5 . 0 8 . 2 5, 請求項 1 - 9 & WO 2005/78740 A1	1 - 5
A	JP 2 0 0 4 - 3 4 8 9 7 3 A (出光石油化学株式会社) 2 0 0 4 . 1 2 . 0 9, 請求項 1 - 8 & WO 2004/95474 A1	1 - 5
A	JP 2 0 0 3 - 2 0 8 9 1 9 A (出光石油化学株式会社) 2 0 0 3 . 0 7 . 2 5, 請求項 1 - 8 & WO 03/59810 A1 & US 2005/107239 A1 & EP 1466865 A1	1 - 5
P, X	JP 2 0 0 6 - 2 7 7 9 9 7 A (出光興産株式会社) 2 0 0 6 . 1 0 . 1 2, 【0 0 1 5】 (ファミリーなし)	1 - 5