

(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2010-90003

(P2010-90003A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 25/14 (2006.01)	C O 1 B 25/14	5 H O 2 9
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 Z	
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 O 7	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-262489 (P2008-262489)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		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
		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	千賀 実
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	相田 真男
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	太田 剛
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

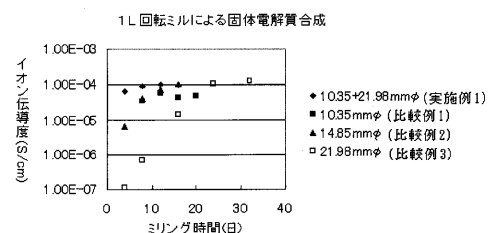
(54) 【発明の名称】 硫化物系固体電解質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】メカニカルミリング法により、従来より短時間で硫化物系固体電解質を合成することができる硫化物系固体電解質の製造方法を提供する。

【解決手段】ボールミルを用いて硫化物系固体電解質を製造する硫化物系固体電解質製造方法であって、径の異なる2種以上のボールからなるボール群を用いて硫化物系固体電解質を製造することを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ボールミルを用いて硫化物系固体電解質を製造する硫化物系固体電解質製造方法であって、

径の異なる 2 種以上のボールからなるボール群を用いて硫化物系固体電解質を製造することを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法。

【請求項 2】

前記硫化物系固体電解質が、硫黄原子、リン原子及びリチウム原子から構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

【請求項 3】

径の異なる 2 種以上のボールからなるボール群と、粉碎容器と、を備えることを特徴とする硫化物系固体電解質の製造装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

リチウム二次電池用固体電解質の製造方法に関する。さらに詳しくは、メカニカルミリング法を用いて、リチウム二次電池用固体電解質を工業的に効率よく製造する方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

近年、携帯電話末端、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、ハイブリッド電気自動車等の主電源として利用されているリチウム電池の需要が増大している。現在リチウム電池に用いられている固体電解質の多くは可燃性の有機物が含まれていることから電池に異常が生じた際には発火する等の恐れがあり、電池の安全性の確保が望まれている。より安全性の高い電池システムを構築するため、固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発が望まれている。

【0003】

特許文献 1 には、 Li_7PS_6 、 $Li_4P_4S_6$ 又は Li_3PS_4 等の結晶相を含有する固体電解質が高いリチウムイオン伝導性を示すことが開示されている。特許文献 2 には、 $Li_7P_3S_{11}$ の結晶相を含有する固体電解質が高いリチウムイオン伝導性を示すことが開示されている。

30

特許文献 1 及び 2 では、遊星型ボールミルを用いた硫化物系固体電解質の製造方法が提案されている。

また、特許文献 3 には、ボールミルを用いて硫化物系固体電解質を製造する技術が開示されている。

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 109955 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 228570 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 144523 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献 1 ~ 3 に記載された技術では、長時間のミリング反応を必要とするため、生産性、経済性が十分高いとはいえない。

【課題を解決するための手段】

【0006】

1. ボールミルを用いて硫化物系固体電解質を製造する硫化物系固体電解質製造方法であって、

径の異なる 2 種以上のボールからなるボール群を用いて硫化物系固体電解質を製造する

50

ことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法。

2. 前記硫化物系固体電解質が、硫黄原子、リン原子及びリチウム原子から構成されていることを特徴とする1に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

3. 径の異なる2種以上のボールからなるボール群と、粉碎容器とを備えることを特徴とする硫化物系固体電解質の製造装置。

【発明の効果】

【0007】

本発明の硫化物系固体電解質製造方法によれば、従来のメカニカルミリング法と比較し、短時間で硫化物系固体電解質を合成することができる。

本発明の硫化物系固体電解質の製造装置によれば、従来のボールミル等の装置より短時間で硫化物系固体電解質を合成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

I. 硫化物系固体電解質の製造方法

本発明の硫化物系固体電解質の製造方法（以下、本発明の方法という）は、ボールミルを用いて硫化物系固体電解質を製造する硫化物系固体電解質製造方法であって、径の異なる2種以上のボールからなるボール群を用いて硫化物系固体電解質を製造することを特徴とする。

【0009】

1. 固体電解質の合成原料

本発明で用いる固体電解質の合成原料は、Li元素とS元素を含む硫化物系固体電解質を製造できるものであれば、特に制限されない。

本発明で用いる固体電解質の主原料は、硫化リチウムと硫化りんが好ましい。

ここで、硫化りんは特に限定されないが、五硫化二りん（ P_2S_5 ）が好ましい。

また、本発明で用いる固体電解質の主原料として、硫化リチウムと硫化珪素又は硫化ホウ素とを原料に使用することもできる。

また、主原料以外に、ヨウ化リチウム、硫化ホウ素、硫化アルミニウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウム、酸化リチウムを添加することもできる。

【0010】

原料として用いる硫化リチウムは特に限定されないが、例えば、特許第3528866号に記載の方法で合成したものが挙げられる。またWO2005/040039A1に記載の方法等で製造された、純度99%以上のものが好ましい。

【0011】

2. 固体電解質の合成原料の組成比

本発明で用いる固体電解質の合成原料が硫化リチウムと硫化りんである場合、硫化リチウムの仕込み量は、原料全体の30～95mol%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは50～85mol%の範囲内、さらに好ましくは55～82mol%の範囲内である。原料の残部が硫化リンである。従って、硫化リチウム：硫化リンのモル比は、30～95：70～5の範囲内であることが好ましく、より好ましくは50～85：50～15の範囲内であり、さらに好ましくは55～82：45～18の範囲内である。

【0012】

3. 硫化物系固体電解質

本発明の方法により得られる硫化物系固体電解質は、Li元素とS元素を含む硫化物系固体電解質である。

例えば、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ などの硫化物系固体電解質が挙げられる。

【0013】

本発明の方法で得られる硫化物系固体電解質は、十分に反応が進むと、ガラス状となり、X線回折（XRD）において、 Li_2S に帰属されるピークは殆ど消失している。Li

10

20

30

40

50

₂Sに帰属されるピークが消失することは固体電解質の合成反応が十分に進行したことを意味する。

【0014】

また、本発明の方法で得られたガラス状硫化物系固体電解質を熱処理することにより、より高いイオン伝導性を有する固体電解質となる。

硫化リチウムと硫化りんを30：70～95：5のモル比、好ましくは40：60～85：15のモル比に配合して、本発明の方法で固体電解質を製造し、さらにこの固体電解質を熱処理することにより、X線回折(XRD)において、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の結晶相に帰属されるピークが観測される。このような結晶構造を有する固体電解質が、極めて高いリチウムイオン伝導性を有する。

【0015】

本発明の方法によって得られる硫化物系固体電解質の、ガラス状固体電解質となった時点におけるイオン伝導度は、 $7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。

【0016】

4. メカニカルミリングに用いるボール

本発明においては、径の異なる2種以上のボールを混合して用いる。用いるボールには特に制限はなく、市販品を使用することができる。径の異なる2種以上のボールを混合して用いることにより、反応に必要なエネルギーが確保でき、しかもボールとボールとの間の接触面積、及びボールと粉碎容器壁との間の接触面積を大きくすることができるため、粉碎反応の効率が顕著に向上する。

ここで、径の異なる2種以上のボールとは、同一の径を有するボール群1と、ボール群1とは異なる径のボール群2と、を少なくとも有する。

また、同一の径とは、実質的に同一の径をいい、同一の径を有するボール群とは、実質的に同一の径を有する複数のボールの集合である。

従って、ボール群1とは、実質的に同一の径を有する複数のボールの集合である。

また、ボール群のボールの数は特に制限がなく、硫化物系固体電解質を製造できればよい。

例えば、同一の径を有するボール群1と、ボール群1とは異なる径のボール群2と、ボール群1及びボール群2の径と異なるボール群3のように3種類のボール群であってもよく、ボール群の数に制限はない。

【0017】

(1) ボール材質

本発明で用いる径の異なる2種以上のボールの材質としては特に限定はなく、固体電解質合成に用いることができるものであればいかなる材質でもよいが、例えば、タングステン(W)、ジルコニア(ZrO_2)及びアルミナ(Al_2O_3)から選択される。

【0018】

(2) ボール径

本発明で用いる2種以上のボールは、いずれもそのボール径が5～40mmφの範囲内のものであることが好ましい。ボール径が5mmφより小さい場合は、1個当たりのエネルギーが小さいため、高い伝導度伝導度の固体電解質を合成することができないおそれがある。ボール径が40mmφを超える場合は、ボールとボールとの間、及びボールと粉碎容器壁との間の接触面積が小さいため所望の伝導度の固体電解質を合成するためには、長時間の反応が必要となるおそれがある。

【0019】

例えば、2種類のボールを用いる場合、小径ボール：大径ボールの径の比率が1：3以上で5：6以下であることが好ましく、より好ましくは1：2以上で3：4以下である。

さらに、小径ボール：大径ボールの直径比率が1：3より小さい場合、ミリング時にボールの混合状態を均質に保つことが難しくなり、斑がでやすくなるため、反応時間を短縮する効果が不十分となるおそれがある。小径ボール：大径ボールの径の比率が5：6より

10

20

30

40

50

大きい場合、２種のボールの径が近い場合、混合する効果が十分ではなくなるおそれがある。

【００２０】

(３) ボールの混合比

小径ボール：大径ボールの混合比率としては、重量比で１０：９０～９０：１０の範囲内であることが好ましく、より好ましくは２０：８０～７０：３０の範囲内である。特に、２種類のボール群のかさ密度が大きくなるように、小径ボールと大径ボールの混合比率を決定するのがよい。ボール群のかさ密度が大きくなるように小径ボールと大径ボールを混合することにより、メカニカルミリングによる粉碎効率向上効果が顕著になる。

【００２１】

６．ミリング（硫化物系固体電解質の合成）条件

本発明の方法におけるミリングは、５０以上１５０未満の温度領域で行うことが好ましい。５０未満の場合、ガラス状固体電解質合成に要する反応時間を短縮する効果が少なくなるおそれがある。１５０以上では、生成物に一部結晶相の析出が生じる場合があり、この場合、生成物である固体電解質のイオン伝導度が低い水準に留まるおそれがある。

【００２２】

本発明の方法によれば、ミリング時間を従来より短くできるが、本発明の方法におけるミリング時間は、用いる原料の種類、原料の配合比、原料の量、反応温度などにより変動する。

【００２３】

ⅠⅠ．硫化物系固体電解質の製造装置

本発明の硫化物系固体電解質の製造装置（以下、本発明の装置という）は、径の異なる２種以上のボールからなるボール群と、粉碎容器とを備えることを特徴とする。本発明の装置によれば、径の異なる２種以上のボールからなるボール群を用いることにより、硫化物系固体電解質の合成効率が向上し、高イオン伝導度を有する硫化物系固体電解質を短時間で製造することができる。

ボールについては、上記本発明の方法の説明で述べた通りであるためここでは省略する。

【００２４】

本発明の装置に適用できる粉碎装置としては特に制限はなく、市販のものを使用することができる。

例えば、横型ボールミル（横型粉碎機）、縦型ボールミル（縦型粉碎機）を挙げることができ、例えば、遊星型ボールミルがある。

【００２５】

本発明で用いる粉碎容器であるポットの材質及びサイズは特に限定されず、適宜選択することができる。

【実施例】

【００２６】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【００２７】

製造例 １

(１) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特開平 7 - 330312 号公報における第 1 の態様（２工程法）の方法に従って製造した。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）332.6 g（3.36 モル）及び水酸化リチウム 287.4 g（1.2 モル）を仕込み、300 rpm、130℃に昇温した。昇温後、反応液中に硫化水素を 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（200 cc／分）昇温し、反応した水酸化リチウムを脱硫化水素化し、硫化リチ

10

20

30

40

50

ウムを得た。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。水硫化リチウムの脱硫化水素反応が終了後(約80分)に反応を終了し、硫化リチウムを得た。

【0028】

(2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mLのスラリー状の反応溶液(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NMP100mL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。

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(NMAB)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、N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)は0.07質量%であった。

このようにして精製した Li_2S を、以下の実施例で使用した。

【0029】

本発明で製造された硫化物系固体電解質のイオン伝導度測定、X線回折測定は、下記方法によって行った。

【0030】

(1) イオン伝導度測定

硫化物系固体電解質のイオン伝導度は下記方法に従い測定した。

硫化物系固体電解質を錠剤成形機に充填し、4~6MPaの圧力を加え成形体を得た。さらに、電極としてカーボンと固体電解質を重量比1:1で混合した合材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成形体(直径約10mm、厚み約1mm)を作製した。この成形体について交流インピーダンス測定によりイオン伝導度測定を実施した。イオン伝導度の値は25における数値を採用した。

【0031】

(2) X線回折(XRD)測定

得られた硫化物系固体電解質のX線回折測定は、リガク社製ultima-IIIのX線発生装置($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5418$ Å)を用いて行った。

【0032】

実施例1

上記製造例1により製造した Li_2S と P_2S_5 (アルドリッチ社製)を出発原料に用いた。 Li_2S 16.27g(70モル%)、 P_2S_5 33.73g(30モル%)を、直径10.35mmφ(表1中のボールA)と21.98mmφ(表1中のボールB)のタングステンボール(以下、WCボールと略称する)を、混合した際のかさ密度が最大となるようにそれぞれ1.54kgと2.30kg(混合時の容積で0.4L相当)が入った内径108mmφ、容量1LのSUS製粉碎容器に入れ密閉した。上記計量、添加、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものをを用いた。

この粉碎容器を常温にて103rpmにて回転させミリング反応を行った。このとき用いたボールミルは伊藤製作所株式会社製 1L回転ミルであった。

【0033】

この粉碎容器から、下記表1に記載の所定の反応日数毎に粉末状生成物約1g採取し、生成物のイオン伝導度測定を行った。イオン伝導度変化の経時変化を表1及び図1に示す

。生成物のイオン伝導度は、8日後に $9.04 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0034】

さらに、8日反応後の生成物を密閉容器に入れ、300℃、2時間の熱処理を行った。熱処理後のサンプルのX線回折測定 ($\text{CuK}\alpha: \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を行なった結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の結晶相に帰属される $2\theta = 17.8^\circ, 18.2^\circ, 19.8^\circ, 21.8^\circ, 23.8^\circ, 25.9^\circ, 29.5^\circ, 30.0^\circ$ にピークが観測された (図5)。イオン伝導度測定の結果、この熱処理後の粉末のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0035】

実施例 2

実施例 1 において、直径 $10.35 \text{ mm } \phi$ WC: 0.76 kg 、 $21.98 \text{ mm } \phi$ WC: 3.03 kg (混合時の容積で 0.4 L 相当) の WC ボールを用いた以外は実施例 1 と同様にミリング反応を行った。12日後に $1.02 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0036】

実施例 3

実施例 1 において、直径 $10.35 \text{ mm } \phi$ WC: 2.64 kg 、 $21.98 \text{ mm } \phi$ WC: 1.13 kg (混合時の容積で 0.4 L 相当) の WC ボールを用いた以外は実施例 1 と同様にミリング反応を行った。12日後に $9.21 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0037】

比較例 1

実施例 1 において、直径 $10.35 \text{ mm } \phi$ の WC ボール 3.63 kg (容積で 0.4 L 相当) とした以外は実施例 1 と同様にミリング反応を行った。イオン伝導度の経時変化を表 1、図 1、図 3 にまとめた。単一の径を有するボールのみを用いる本条件では、イオン伝導度は低い水準で飽和してしまうことが判った。20日反応品の XRD において原料である Li_2S ピークが一部残留していることが判った。

【0038】

比較例 2

実施例 1 において、直径 $14.85 \text{ mm } \phi$ の WC ボール 3.63 kg (容積で 0.4 L 相当) とした以外は実施例 1 と同様にミリング反応を行った。イオン伝導度の経時変化を表 1、図 1、図 3 にまとめた。16日後にイオン伝導度は $9.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ に到達した。16日反応後の生成物において、XRD において Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることを確認した。

【0039】

比較例 3

実施例 1 において、直径 $21.98 \text{ mm } \phi$ の WC ボール 3.63 kg (容積で 0.4 L 相当) とした以外は実施例 1 と同様に行った。イオン伝導度の経時変化を表 1、図 1、図 3 にまとめた。24日後にイオン伝導度は 1.0×10^{-4} に到達した。16日反応後の生成物において、XRD において Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることを確認した。

【0040】

実施例 4 ~ 6 及び比較例 4 ~ 6 ではスケールの異なる大型ミルを用いた実験について記載する。ボールミルは伊藤製作所株式会社製 30 L 回転ミルを使用し、常温にて 62 rpm でミリング反応を行った。

【0041】

実施例 4

10

20

30

40

50

Li_2S 485 g (70モル%)、 P_2S_5 1005 g (30モル%)を15 mm ϕ 、30 mm ϕ のジルコニアボール(以下、 ZrO_2 と略記する)を混合ボールのかさ密度が最大となるように各々18.1 kg、27.1 kg(容積で12 L相当)を充填した容量30 Lの直径300 mm ϕ ミル容器に入れ密閉した。この粉碎容器から所定の日数反応毎に粉末状生成物約10 gを採取し、生成物のイオン伝導度測定を行った。イオン伝導度の経時変化を表2、図2、図4にまとめた。生成物のイオン伝導度は、5日後に 1.02×10^{-4} の伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0042】

さらに、5日反応後の生成物を密閉容器に入れ、300℃、2時間の熱処理を行った。熱処理後のサンプルのX線回折測定($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5418$ Å)を行なった結果、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の結晶相に帰属される $2\theta = 17.8^\circ$ 、 18.2° 、 19.8° 、 21.8° 、 23.8° 、 25.9° 、 29.5° 、 30.0° にピークが観測された(図6)。イオン伝導度測定の結果、この熱処理後の粉末のイオン伝導度は 1.5×10^{-3} S/cmであった。

【0043】

実施例5

実施例4において、15 mm ϕ ZrO_2 8.8 kg、30 mm ϕ ZrO_2 35.4 kg(容積で12 L相当)を用いた以外、実施例4と同様にミリング反応を行った。6日後に 1.01×10^{-4} S/cmの伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0044】

実施例6

実施例4において、15 mm ϕ ZrO_2 31.6 kg、30 mm ϕ ZrO_2 13.5 kg(容積で12 L相当)を用いた以外、実施例4と同様にミリング反応を行った。8日後に 1.06×10^{-4} S/cmの伝導度に到達した。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0045】

比較例4

実施例4において、15 mm ϕ の ZrO_2 ボール43.2 kgを用いた以外、実施例4と同様にミリング反応を行った。

イオン伝導度の経時変化を表2、図2、図4にまとめた。単一の径を有するボールのみを用いた本条件では、イオン伝導度は低い水準で飽和してしまうことが判った。14日後反応品のXRDにおいて原料である Li_2S ピークが一部残留していることが判った。

【0046】

比較例5

実施例4において、20 mm ϕ の ZrO_2 ボール43.2 kgを用いた以外、実施例4と同様にミリング反応を行った。イオン伝導度の経時変化を表2、図2、図4にまとめた。生成物のイオン伝導度は、12日後は 9.38×10^{-5} S/cm、16日後では 1.10×10^{-4} S/cmの伝導度に到達することがわかった。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0047】

比較例6

実施例4において、30 mm ϕ の ZrO_2 ボール43.3 kgを用いた以外、実施例4と同様にミリング反応を行った。イオン伝導度の経時変化を表2、図2、図4にまとめた。生成物のイオン伝導度は、24日後に 1.08×10^{-4} S/cmの伝導度に到達することがわかった。また、XRDにおいて Li_2S ピークは殆ど消失し、ガラスとなっていることが判った。

【0048】

【表 1】

1 L回転ミルによる電解質合成

	ボール A 径:重量 ボール B 径:重量	合成時間 (日)	イオン伝導度 (S/cm)	XRD測定
実施例 1	10.35mm ϕ WC:1.53kg 21.98mm ϕ WC:2.30kg	4	6.51×10^{-5}	
		8	9.04×10^{-5}	ガラス状
		12	9.86×10^{-5}	
		16	9.80×10^{-5}	
実施例 2	10.35mm ϕ WC:0.76kg 21.98mm ϕ WC:3.03kg	4	3.71×10^{-5}	
		8	7.12×10^{-5}	
		12	1.02×10^{-4}	ガラス状
		16	1.04×10^{-4}	
実施例 3	10.35mm ϕ WC:2.64kg 21.98mm ϕ WC:1.13kg	4	3.12×10^{-5}	
		8	6.32×10^{-5}	
		12	9.21×10^{-5}	ガラス状
		16	9.55×10^{-5}	
比較例 1	10.35mm ϕ WC:3.63kg	8	3.35×10^{-5}	
		12	5.72×10^{-5}	
		16	4.40×10^{-5}	
		20	4.71×10^{-5}	ガラス状, Li ₂ S 残留
比較例 2	14.85mm ϕ WC:3.63kg	4	6.55×10^{-6}	
		8	4.14×10^{-5}	
		12	7.33×10^{-5}	
		16	9.90×10^{-5}	ガラス状
比較例 3	21.98mm ϕ WC:3.63kg	4	1.15×10^{-7}	
		8	7.19×10^{-7}	
		16	1.46×10^{-5}	
		24	1.05×10^{-4}	ガラス状
		32	1.29×10^{-4}	

10

20

30

【表 2】

30Lミルによる電解質合成

	ボールA径:重量 ボールB径:重量	合成時間 (日)	イオン伝導度 (S/cm)	XRD 測定
実施例 4	15mm ϕ ZrO ₂ :18.1kg 30mm ϕ ZrO ₂ :27.1kg	1	1.78×10^{-6}	
		2	3.13×10^{-6}	
		3	1.67×10^{-5}	
		4	4.07×10^{-5}	
		5	1.02×10^{-4}	ガラス
		6	1.35×10^{-4}	
実施例 5	15mm ϕ ZrO ₂ :8.8kg 30mm ϕ ZrO ₂ :35.4kg	2	3.54×10^{-5}	
		4	6.98×10^{-5}	
		6	1.01×10^{-4}	ガラス
		8	1.07×10^{-4}	
		10	1.11×10^{-4}	
		12	1.11×10^{-4}	
実施例 6	15mm ϕ ZrO ₂ :31.6kg 30mm ϕ ZrO ₂ :13.5kg	2	2.98×10^{-5}	
		4	5.94×10^{-5}	
		6	8.13×10^{-5}	
		8	1.06×10^{-4}	ガラス
		10	1.08×10^{-4}	
		12	1.09×10^{-4}	
比較例 4	15mm ϕ ZrO ₂ :43.2kg	4	1.72×10^{-5}	
		6	2.90×10^{-5}	
		8	5.84×10^{-5}	
		10	6.24×10^{-5}	
		12	5.86×10^{-5}	
		14	6.12×10^{-5}	ガラス状, Li ₂ S 残留
比較例 5	20mm ZrO ₂ :43.2kg	4	7.07×10^{-6}	
		8	1.72×10^{-5}	
		12	9.38×10^{-5}	
		16	1.10×10^{-4}	ガラス状
		20	1.13×10^{-4}	
比較例 6	30mm ϕ ZrO ₂ :43.2kg	8	8.04×10^{-6}	
		16	7.43×10^{-5}	
		24	1.08×10^{-4}	ガラス状
		32	1.48×10^{-4}	

【0050】

表 1 及び表 2 の結果から、径の異なる 2 種以上のボール群を用いた実施例では、単一の径のボールを用いた比較例に比べ、短時間でイオン伝導度の高いガラス状の硫化物系固体電解質が製造できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明によれば、高いイオン伝導度を有するリチウム二次電池用の硫化物系固体電解質を短時間のミリング反応で製造することができ、固体電解質の生産性、経済性等の向上を

図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】実施例1及び比較例1～3の1L回転ミルによる固体電解質合成におけるイオン伝導度の経時変化を示すグラフである。

【図2】実施例4及び比較例4～6の30L回転ミルによる固体電解質合成におけるイオン伝導度の経時変化を示すグラフである。

【図3】実施例1及び比較例1～3の1L回転ミル合成品のXRDチャートである。

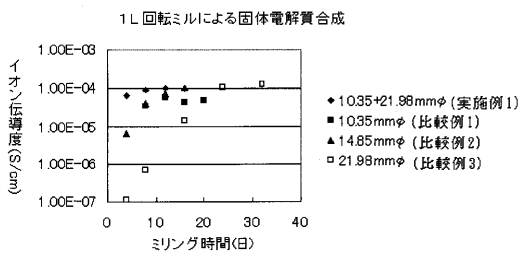
【図4】実施例4及び比較例4～6の30L回転ミル合成品のXRDチャートである。

【図5】実施例1の8日後の合成品を熱処理したもののXRDチャートである。

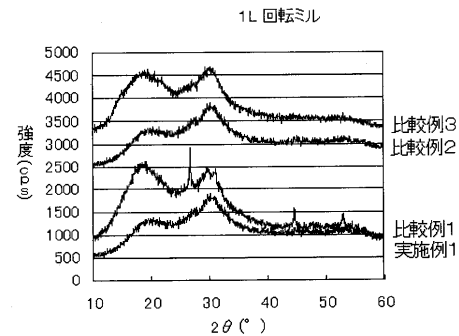
【図6】実施例4の5日後の合成品を熱処理したもののXRDチャートである。

10

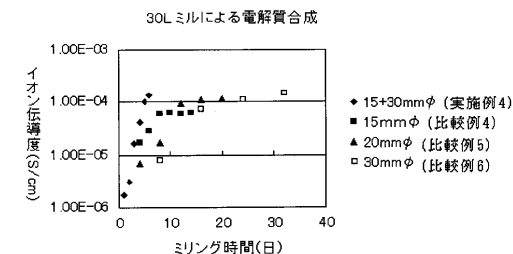
【図1】



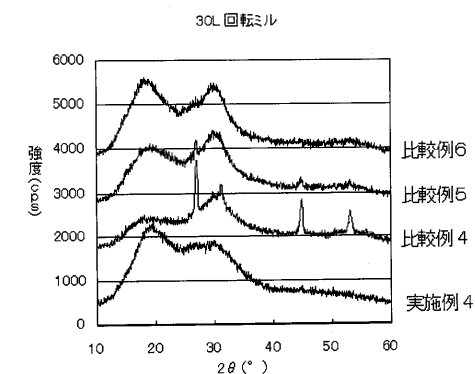
【図3】



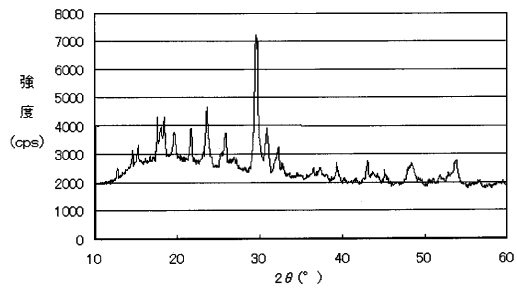
【図2】



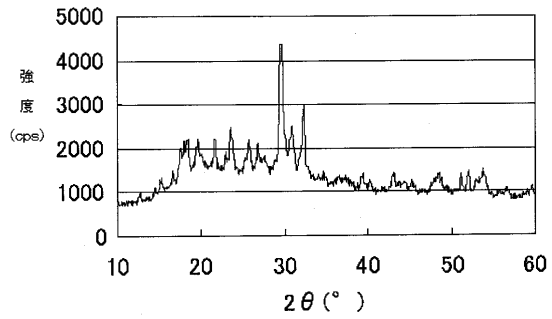
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 松崎 滋夫

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

Fターム(参考) 5H029 AJ14 AM12 CJ08 DJ16 HJ04