

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/106232 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 17/22, H01B 1/06, H01M 10/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007177

(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004)

(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2003-154071 2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003) 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 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): 川合博之 (KAWAI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

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 番 1 号 Tokyo (JP).

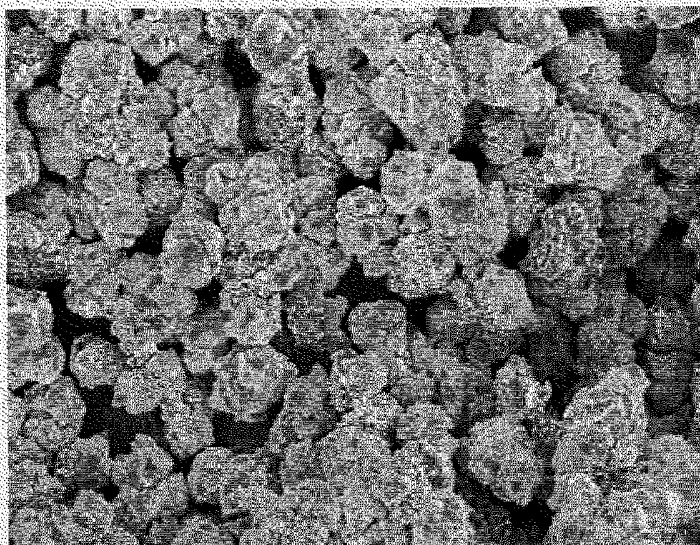
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ユーロシア (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, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

/ 続葉有 /

(54) Title: LITHIUM SULFIDE POWDER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND INORGANIC SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 硫化リチウム粉体、その製造方法および無機固体電解質



(57) Abstract: Disclosed are a lithium sulfide powder which can be used for inorganic solid electrolytes and a method for producing such a lithium sulfide powder. An inorganic solid electrolyte using such a lithium sulfide powder is also disclosed which is excellent in electrochemical characteristics such as ionic conductivity and decomposition voltage. The lithium sulfide powder is characterized in that the relative intensity ratio $\{(b/a) \times 100\}$ between the diffraction peak (a) of the (111) surface of lithium sulfide and the diffraction peak (b) of the (101) surface of lithium hydroxide is not more than 3 in an X-ray diffraction analysis, and in that the SiO₂ content is not more than 50 ppm.

/ 続葉有 /



WO 2004/106232 A1



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。

(57) 要約: 本発明は、無機固体電解質の用途にも使用することができる硫化リチウム粉体、その製造方法及びこれを用いたイオン伝導度及び分解電圧等の電気化学的特性に優れた無機固体電解質を提供する。本発明に係る硫化リチウム粉体は、X線回折分析したときに、硫化リチウムの(111面)の回折ピーク(a)と水酸化リチウムの(101面)の回折ピーク(b)の相対強度比 $\{(b/a) \times 100\}$ が3以下で、且つSiO₂の含有量が50ppm以下ある特性を有することを特徴とする硫化リチウム粉体である。

明 細 書

硫化リチウム粉体、その製造方法および無機固体電解質

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリスルフィドポリマーの製造原料、電子材料、特に無機固体電解質の製造原料として有用な硫化リチウム粉体、その製造方法、該硫化リチウム粉体を用いた無機固体電解質に関するものである。

背景技術

- [0002] 現在、携帯電話やノートパソコンの電源として大量に使用されているリチウムイオン電池の電解質として、有機溶媒に六フッ化リチウムなどのリチウム塩を溶解した有機電解液が使用されている。この有機電解液は可燃性であり、何らかの原因による昇温、衝撃により発火、爆発等の危険性を有している。また、有機電解液を含むリチウムイオン二次電池では、充放電を繰り返すうちに、リチウム金属表面にデンドライト状リチウム金属が成長して、これが電極間の内部短絡の原因となり、爆発等を引き起こすことが指摘されている。
- [0003] このような有機電解液を使用したリチウムイオン電池の安全性の向上は積年の願いであり、この問題を解決する手段として、無機固体電解質を使用した全固体型のリチウムイオン電池が提案されている。現在提案されている無機固体電解質としては、例えば $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系などが提案されている。
- これらの無機固体電解質にとって、最も重要な品質特性は、固体電解質としてのイオン伝導度が $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ よりも大きいことが求められる。
- [0004] 従来の硫化リチウムの製造方法としては、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水酸化リチウムを生成させ、次いでこの反応液を脱硫化水素化して硫化リチウムを生成させる方法、或いは、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、直接硫化リチウムを生成させる方法（特許文献1参照。）、水酸化リチウム、非プロトン性有機溶媒および必要に応じて共沸化合物からなる溶液中に、硫化水素ガスを吹き込み、加熱しながら脱水および脱硫

化水素し、系内の残留水分が実質なくなった後、硫化水素ガスの吹き込みを中止し、加熱しながらさらに不活性ガスを吹き込み、脱硫化水素化する硫化リチウムの製造方法(特許文献2参照。)、水酸化リチウムと、硫化水素や水素を含む硫黄蒸気との反応によって硫化リチウムを合成するときに、水酸化リチウムとして粒子の直径が0.1 mmから1.5mmの粉体を用い、反応時の加熱温度を水酸化リチウムの融点以下である130° C以上、445° C以下として硫化リチウムを製造する方法(特許文献3参照。)等が提案されている。

- [0005] しかしながら、特許文献1及び特許文献2により水酸化リチウムを原料として得られる硫化リチウムは、その使用用途としてポリスルフィドポリマー等の用途を主眼にし、また、特許文献3では、無機固体電解質での使用を主眼としているが、この硫化リチウムを用いた無機固体電解質においてもイオン伝導度が不足し、また、分解電圧が低下する等の電気化学的特性に問題が生じやすい。

特許文献1:特開平7-330312号公報

特許文献2:特開2000-247609号公報

特許文献3:特開平9-278423号公報

発明の開示

- [0006] 本発明者らは、上記実情に鑑み、無機固体電解質の用途にも使用することができる硫化リチウムについて鋭意研究を重ねた結果、特定の精製工程を経た水酸化リチウムを原料として用いると、得られる硫化リチウムの SiO_2 含有量を特定値まで低減でき、更に、該水酸化リチウムと硫化水素の反応を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら不活性ガス雰囲気下で150～190°Cで反応を行うか、或いは該水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら100～150°Cで第1の反応を行い、次いで150～190°Cで不活性ガス雰囲気中で第2の反応を行うかして硫化リチウムを得た後、次いで、洗浄、乾燥工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行って得られる硫化リチウム粉体は、未反応原料の水酸化リチウムだけでなく、洗浄及び乾燥で副生する水酸化リチウムが特定値以下まで低減されたものとなり、更に、該硫化リチウムを用いた無機固体電解質はイオン伝導度及び分解電圧等の電気化学的特性が優れたものとなることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の目的は、無機固体電解質の用途にも使用することができる硫化リチウム粉体、その製造方法及びこれを用いたイオン伝導度及び分解電圧等の電気化学的特性に優れた無機固体電解質を提供することにある。

[0007] 本発明が提供する第1の発明は、X線回折分析したときに、硫化リチウムの(111面)の回折ピーク(a)と水酸化リチウムの(101面)の回折ピーク(b)の相対強度比 $\{(b/a) \times 100\}$ が3以下で、且つ SiO_2 の含有量が50ppm以下ある特性を有することを特徴とする硫化リチウム粉体である。

かかる硫化リチウム粉体は、X線回折分析法により求められる(111)面の回折ピークの半値幅が0.15度以下であること、また、平均粒径が10～80 μm であることが好ましく、また、AlとCaの金属元素の含有量が総量で50ppm以下であることが特に好ましい。

[0008] また、本発明が提供する第2の発明は、水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る第1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら150～200℃で反応させて硫化リチウムを得る第2A工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、前記第2A工程を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程～第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行うことを特徴とする硫化リチウム粉体の製造方法である。

[0009] また、本発明が提供する第3の発明は、水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る第1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら100～150℃で第1の反応を行い、次いで150～200℃で第2の反応を行って硫化リチウムを得る第2B工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、少なくとも前記第2B工程の第2の反応を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程～第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行うことを特徴とする硫化リチウム粉体の製造方法である。

かかる第2の発明と第3の発明の硫化リチウム粉体の製造方法において前記第1工程の精密濾過は、孔径1 μm 以下の濾過材により行うことが好ましい。

また、前記第1工程は、精密濾過後、更に晶析を行う工程を含むことが特に好ましい。

[0010] また、本発明が提供する第4の発明は、前記第1の発明の硫化リチウム粉体を含むことを特徴とする無機固体電解質である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

本発明の硫化リチウム粉体は、該硫化リチウム粉体を線源としてCu-K α 線を用いてX線回折分析したときに、硫化リチウムの $2\theta = 26.98^\circ$ 付近(111面)の回折ピーク(a)と水酸化リチウムに由来する $2\theta = 32.48^\circ$ 付近の(101面)の回折ピーク(b)の相対強度比 $\{(b/a) \times 100\}$ が3以下、好ましくは2以下であり、更に、本発明に係る硫化リチウム粉体は、前記特性に加えてSiO₂の含有量が50ppm以下、好ましくは30ppm以下であることにその大きな特徴がある。

[0012] 硫化リチウムに含まれる不純物としての水酸化リチウムは固体電解質のイオン伝導性を低下させ、更に水酸化リチウムに含まれる水酸基により固体電解質の分解電圧を低下させる。また、このような水酸化リチウムを含有した固体電解質を用いると電極活物質との間でリチウムイオンとプロトンの交換反応が生じてしまうため、所望の電池性能が得られなくなる。一方、硫化リチウムに含まれる不純物としてのSiO₂は無機固体電解質のガラス状組成物の主骨格に入り込み、その結果イオン伝導性を低下させ、また、無機固体電解質に不要な電子伝導性を生じさせる。

[0013] 本発明に係る硫化リチウム粉体は不純物としての水酸化リチウム及びSiO₂が上記範囲内であり、実質的にこれらの不純物を含有しないため、該硫化リチウム粉体を用いた無機固体電解質に、優れたイオン伝導性と分解電圧を付与し、更に無機固体電解質とした場合に電子伝導性が低く抑えられ、優れた電気化学的特性を付与することができる。

なお、本発明において、硫化リチウム粉体中のSiO₂含有量はICP発光分析法により求められるものである。

[0014] また、本発明にかかる硫化リチウム粉体は上記特性に加えて線源としてCu-K α 線を用いてX線回折分析したときに、硫化リチウムの $2\theta = 26.98^\circ$ 付近の(111面)の

回折ピークの半値幅が0.15度以下、好ましくは0.05〜0.15度であり、工業的に入手可能な硫化リチウムに比べて結晶性が優れていることも特徴の一つであり、このような結晶性の優れた硫化リチウムを用いることで、該硫化リチウムを含む無機固体電解質のイオン伝導性を更に向上させることができる。

[0015] 更に、本発明の硫化リチウム粉体は走査型電子顕微鏡写真(SEM)から求められる平均粒径が10〜80 μm 、好ましくは20〜60 μm であり、工業的に入手可能な硫化リチウムに比べて微細な結晶であり反応性に優れていることも特徴の一つである。

[0016] また、本発明に係る硫化リチウム粉体は、例えば、原料の水酸化リチウムには後述するようにAl及びCaの酸化物、水酸化物等が多く含まれており、これらの不純物は硫化水素と反応せずに電気絶縁性の不純物として残存することから、上記特性に加えて、電気絶縁性のAl及びCaの化合物をAlとCa金属として総量で50ppm以下、好ましくは30ppm以下であると、該硫化リチウムを含む無機固体電解質のイオン伝導性を更に向上させることができることから特に好ましい。

[0017] 次いで、本発明の硫化リチウム粉体の製造方法について説明する。

本発明の硫化リチウム粉体は、以下の2つの方法により製造することができる。

1. 水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る第1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら150〜190℃で反応させて硫化リチウムを得る第2A工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、前記第2A工程を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程〜第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行う方法。

2. 水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら100〜150℃で第1の反応を行い、次いで150〜190℃で第2の反応を行って硫化リチウムを得る第2B工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、少なくとも前記第2B工程の第2の反応を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程〜第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行う方法。

[0018] なお、前記の2つの製法では、第1工程及び第3工程ー第4工程は同じ条件下に行う工程である関係上、第1工程、第3工程及び第4工程は2つの製法間で区別せず以下に説明する。

[0019] (第1工程)

第1工程は、水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過を行って主として SiO_2 の含有量を50ppm以下、好ましくは30ppm以下まで低減させた精製水酸化リチウムを得る工程である。

[0020] 工業的に入手可能な水酸化リチウム(以下、「粗製水酸化リチウム」と呼ぶ。)は、主としてリチウム含有鉱石を炭酸化して粗製炭酸リチウムとし、この粗製炭酸リチウムと消石灰との反応により得られているため、このような水酸化リチウムには、必然的に不純物として SiO_2 が100ppm以上、更にはAl及びCaの酸化物、水酸化物等の電気絶縁性の化合物がAl金属として100ppm以上及びCa金属として50ppm以上含有されている。

[0021] 従って、第1工程を実施することで SiO_2 の含有量を当該範囲とすることができる他、Alの酸化物、水酸化物等の電気絶縁性のAl化合物の含有量をAl金属として50ppm以下、好ましくは30ppm以下まで低減させることができる。

[0022] 精密濾過の操作は具体的には、まず、前記粗製水酸化リチウムを水に溶解した水酸化リチウム溶液を調製する。水溶液中の粗製水酸化リチウムの濃度は、飽和溶解度以下であれば特に制限はないが、水酸化リチウムの溶解度は溶解させる温度に強く依存することから、例えば、80℃の温度で溶解させるにはLiOHとして1〜12重量%、好ましくは9〜12重量%とすることが好ましい。

[0023] なお、粗製水酸化リチウムを溶解する水は、少なくとも逆浸透膜、限外ろ過膜、イオン交換膜等を通過させて、Na、K、Ca、Cl、 SO_4 等のイオン性不純物を除去した純水を用いることが、溶解する水に由来する不純物の混入を防止できる点で特に好ましい。なお、逆浸透膜、限外ろ過膜又はイオン交換樹脂に通水される被処理水としては、例えば、工業用水、市水、河川水などの原水を凝集ろ過装置及び活性炭等からなる前処理装置で処理し、原水中の懸濁物及び有機物の大半を除去したもの、あるいは、更に、イオン交換樹脂を用いる純水装置で処理されたものなどが用いられる。

- [0024] 逆浸透膜は、市販の膜モジュールを用いることができ、操作条件等は特に制限はなく常法に従えばよい。具体的には、逆浸透膜の分画分子量は400～100000、好ましくは1000～10000であり、材質としては、例えば、酢酸セルロース系、ポリアミド系、架橋ポリアミン系、架橋ポリエーテル系、ポリスルホン、スルホン化ポリスルホン、ポリビニールアルコール等が適宜使用される。膜の形状は平板型、スパイラル型、中空糸型、チューブラー、ブリーフ型など何れであつてもよい。
- [0025] 限外濾過膜は、市販の膜モジュールを用いることができ、操作条件等は特に制限はなく常法に従えばよい。具体的には、限外濾過膜の分画分子量は400～100000、好ましくは1000～10000であり、材質としては、再生セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアクリルニトリル、ポリビニールアルコール、焼結金属、セラミック、カーボン等が適宜使用される。膜の形状は平板型、スパイラル型、チューブラー型、中空糸型、ブリーツ型などの何れであつてもよい。
- [0026] 次いで、前記で調製した所定の濃度の粗製水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過し、 SiO_2 、更には Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等のAl化合物の不純物成分を含有する不溶分を除去する。
- [0027] 前記精密濾過は精密濾過膜等の濾過材を用いて実施することができる。用いることができる精密濾過膜は、表面濾過作用を有するスクリーンフィルター、内部濾過作用を有するデプスフィルター等が挙げられるが、本発明において表面濾過作用を有するスクリーンフィルターが効率よく不溶分を除去することができる点で特に好ましい。精密濾過膜の公称孔径は1 μm 以下、好ましくは0.1～0.5 μm であり、精密濾過膜の材質は、特に制限されるものではないが、例えばコロジオン、セロファン、アセチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニリデンフロライド等の有機系の膜、あるいは黒鉛、セラミックス、多孔質ガラス等の無機系の膜が挙げられる。また、実験室規模であればPTFEメンブランフィルター等の濾過材が使用できる。スクリーンフィルターの形式は特に制限されるものではないが、カートリッジ式が操作性が容易である点で特に好ましい。これらの精密濾過は、市販の精密濾過装置を用いて、この精密濾過装置に前記で調製した所定の濃度の粗製水酸化リチウム水溶液を導入することにより実施することができる。この精密

濾過操作は、減圧または加圧下でおこなうこともできるが、特に制限されるものではなく、通常は、前記で調製した所定の濃度の粗製水酸化リチウム水溶液を送液ポンプにて、温度0～100℃、好ましくは20～80℃で、1～30ml/min、好ましくは5～15 ml/minの流速で精密濾過装置に導入し0.1～0.5MPa、好ましくは0.2～0.3 MPaの圧力で処理することが好ましい。なお、精密濾過による濾過操作は、水溶液から水酸化リチウムが析出しない温度で濾過操作を行うことが好ましい。

[0028] 上記した精密濾過処理により、多くの場合、 SiO_2 の含有量を50ppm以下、好ましくは30ppm以下、更にはAlの含有量を50ppm以下、好ましくは30ppm以下まで低減された精製水酸化リチウムが得られるが、本発明では、更にAl含有量、特にCaの酸化物、水酸化物等の電気絶縁性の不純物の含有量を低減させるため、晶析操作を行うことが好ましい。

[0029] 具体的な晶析操作は、前記の精密濾過を行った水酸化リチウムを含有する水溶液から冷却により水酸化リチウムを析出させる方法又は前記の精密濾過を行った水酸化リチウムを含有する水溶液を加熱して一定量の水分を蒸発させて水酸化リチウムを析出させる方法により行うことができるが、本発明において、後者の加熱して水酸化リチウムを析出させる方法が精製水酸化リチウムの回収効率が良い点で特に好ましい。

[0030] 加熱して水酸化リチウムを析出させる晶析操作は、前記の精密濾過を行った水酸化リチウムをLiOHとして1～12重量%、好ましくは9～12重量%を含有する水溶液を温度80℃以上、好ましくは90～100℃に加温し、水を10～70重量%、好ましくは30～60重量%蒸発除去することにより実施する。この晶析操作において、当該範囲内で水を除去することにより不純物を効率的に除去した精製水酸化リチウムを得ることができる。なお、この加熱による晶析操作は、減圧下に行ってもよい。

[0031] かくして晶析を行った精製水酸化リチウムは、 SiO_2 の含有量が50ppm以下、好ましくは30ppm以下で、電気絶縁性のAlの酸化物、水酸化物等のAl化合物の含有量がAl金属として25ppm以下、好ましくは15ppm以下、電気絶縁性のCaの酸化物、水酸化物等のCa化合物の含有量がCa金属として25ppm以下、好ましくは15ppm以下で、尚且つ、Al金属とCa金属を総量で50ppm以下、好ましくは30ppm以下ま

で低減された水酸化リチウムである。

[0032] (第2A工程・第2B工程)

水酸化リチウムと硫化水素との反応は、下記反応式(1)及び(2)

[化1]



に従って、硫化リチウムの他、水および硫化水素を副生する。副生する水は生成する硫化リチウムを分解する一つの要因となり、また、上記した反応は平衡反応であることから本発明において水を反応系から除去することで、硫化リチウムの分解を抑制し、また、効率よく反応を行うことができる。

[0033] 第2A工程は前記第1工程で得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら不活性ガス雰囲気下で150～200℃で反応させ硫化リチウムを生成させる工程である。本発明においてこの第2A工程を選択することにより前記第1工程で得られた精製水酸化リチウムと硫化水素から硫化リチウムを一気に製造することができる。

[0034] 一方、第2B工程は前記第1工程で得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら100～150℃で第1の反応を行い、次いで不活性ガス雰囲気下150～200℃で第2の反応を行って硫化リチウムを生成させる工程である。この第2B工程を選択することにより前記第1工程で得られた精製水酸化リチウムと硫化水素から前記反応式(1)に従って水硫化リチウムを得た後、次いで前記反応式(2)に従って脱硫化水素化して硫化リチウムを段階的に得ることができる。

[0035] なお、生成する硫化リチウム自体は非常に不安定な化合物であり、空気に接触すると空気中の水分と反応し加水分解して水酸化リチウムと硫化水素が生成し、この水酸化リチウムは、上記したとおり、該硫化リチウムを無機固体電解質の製造原料として用いる上でイオン伝導性を低下させる一つの要因となる。従って、本発明において前

記第2A工程と、前記第2B工程での第2の反応は、少なくとも不活性ガス雰囲気下で行うことが1つの重要な要件となる。

- [0036] 用いることができ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高純度品を用いることが好ましく、また、水分との接触をさけるため露点 -50°C 以下、好ましくは -60°C 以下のものを用いることが特に好ましい。
- [0037] 第2A工程及び第2B工程の第1の反応では少なくとも副生する水を反応系外に留去しながら反応を行う。副生する水を反応系外に留去する方法としては、反応容器上部にコンデンサーを設置した反応装置を用い後述する反応温度で反応を行えばよい。この場合、前記不活性ガスは、反応中も常に反応容器に不活性ガスを供給することにより反応系内を常に不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。
- [0038] 第2A工程及び第2B工程の操作は、まず、非プロトン性溶媒に所定量の精製水酸化リチウムを添加し精製水酸化リチウムを含む非プロトン性溶媒の懸濁液を調製し、次いで硫化水素を反応系内に導入する。
- [0039] 用いることができる非プロトン性溶媒としては、例えばアミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等を、単独溶媒として、または、混合溶媒として使用することができる。
- [0040] 前記アミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミドなどを挙げることができる。また、前記ラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3,4,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペ

リドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。また、前記尿素化合物としては、例えば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。また、前記有機イオウ化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、例えば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

- [0041] これら各種の非プロトン性溶媒は、1種又は2種以上で用いることができ、これらの中、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)が沸点が高く、また、中間生成物の水硫化リチウムを溶解する一方で硫化リチウムを溶解しないことから目的生成物に水硫化リチウムの混入がなく硫化リチウムを容易に回収することができる点で特に好ましい。
- [0042] 非プロトン性溶媒に対する精製水酸化リチウムの配合量は、特に制限はないが非プロトン性溶媒1Lに対して10モルを越えると、均一な反応が行えないため硫化水素との反応性が低下し、また、相当量の硫化水素が必要となることから非プロトン性溶媒1Lに対して10モル以下とすることが好ましい。
- [0043] もう一方の原料の硫化水素は、不純物含有量が少ない高純度のものを用いることが好ましく、特に純度99.9Vol%以上で、水分含有量が2mg/L以下のものを使用することが好ましい。通常、硫化水素そのものは金属に対して腐食性はないが、水分を含んだ硫化水素は金属に対して腐食性を示し、また、この生成される腐食物は反応系に混入する恐れがある。従って、使用する硫化水素は水分含有量が少なく、また、硫化水素を反応系に供給する配管材料としてガラス等の金属以外の材質、又は配管内面を鏡面研磨した金属材料を用いて腐食による反応液の汚染を防止することが好ましい。
- [0044] 前記第2A工程での反応条件は反応温度を150～200℃、好ましくは150～190℃で行うことが1つの重要な要件となる。この理由は、150℃未満では水硫化リチウムが生成し直接硫化リチウムが得られなくなり、一方、200℃を越えると溶媒の沸点を

超える場合があるからである。第2A工程での硫化水素の導入量は、水酸化リチウム(LiOH)に対するモル比で1以上であればよいが、1.5〜4であると原料である水酸化リチウムの残存量を著しく減少させることができることから特に好ましい。硫化水素の添加速度は特に制限はないが、安定した品質のものを得る上で除々に一定速度で反応系内に導入することが好ましい。なお、硫化水素の反応系内への導入のときの温度は、室温下でもよいが上記反応温度まで加温した状態で反応系内に導入することが水酸化リチウムに水和している水分と、反応で生成する水分を速やかに系外に留去することができる点で好ましい。第2A工程での反応は、未反応の水酸化リチウムが残存しないように十分に時間をかけて行う必要があり、また、反応時間は原料仕込み量や濃度等の反応条件により異なるが、多くの場合1時間以上、好ましくは2時間以上とすることが望ましい。

- [0045] 一方、前記第2B工程では100〜150℃、好ましくは110〜150℃で第1の反応を行い、次いで150〜200℃、好ましくは150〜190℃で第2の反応を行うことが1つの重要な要件となる。第1の反応で反応温度を上記範囲とする理由は100℃未満では反応速度が著しく低下し、生成する水を反応系から留去することが困難になり、一方、150℃を越えると硫化リチウムが生成されるためである。また、第2の反応で反応温度を上記範囲とする理由は150℃未満では硫化リチウムが生成されなくなり、一方200℃を越えると溶媒の沸点を越える場合があるからである。第2B工程での硫化水素の導入量は、水酸化リチウム(LiOH)に対するモル比で1以上であればよいが、1.5〜4であると原料である水酸化リチウムの残存量を著しく減少させることができることから特に好ましい。硫化水素の添加速度は特に制限はないが、安定した品質のものを得る上で除々に一定速度で反応系内に導入することが好ましい。なお、硫化水素の反応系内への導入のときの温度は、室温下でもよいが上記第1の反応の反応温度まで加温した状態で反応系内に導入することが水酸化リチウムに水和している水分と、反応で生成する水分を速やかに系外に留去することができる点で好ましい。第1の反応及び第2の反応は、未反応の水酸化リチウムや水硫化リチウムが残存しないように十分に時間をかけて反応を行う必要があり、反応時間は原料仕込み量や濃度等の反応条件により異なるが多くの場合1時間以上、好ましくは2時間以上とすることが望

ましい。

[0046] なお、第2B工程の第1の反応での雰囲気は、水硫化リチウムが比較的安定な化合物であることから、特に制限されるものではないが第1の反応終了後、引き続き第2の反応を行うことができることから不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。また、第1の反応終了後、未反応の水酸化リチウムを固液分離して反応系から除去した後、第2の反応を引続き行ってもよい。

[0047] 前記第2A工程又は第2B工程の反応終了後、前記の不活性ガスを用いて、不活性ガス雰囲気下として常法により固液分離し、次いで、後述する第3工程で洗浄、次いで第4工程で乾燥を行って製品とする。

[0048] なお、固液分離後の濾過液は、蒸留等の精製手段を施すことにより第2A工程又は第2B工程で用いる反応溶媒の非プロトン性溶媒として再使用することができる。

[0049] (第3工程・第4工程)

第3工程は、前記第2A工程又は第2B工程で得られた硫化リチウムを有機溶媒で洗浄し、水硫化リチウム等の不純物を除去し、次いで、第4工程で乾燥を行って製品とする。

[0050] 本発明において、かかる第3工程及び第4工程は不活性ガス雰囲気下又は真空中で行って、空気中の水分との接触による硫化リチウムの分解を抑制することが一つの重要な要件となる。従って、第3工程及び第4工程では操作に用いる容器内を十分に不活性ガスで置換するか又は真空として洗浄及び乾燥を行う。

[0051] 第3工程及び第4工程で用いる不活性ガスとして例えば、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高純度品を用いることが好ましく、また、水分の接触をさけるため露点 -50°C 以下、好ましくは -60°C 以下のものを用いることが特に好ましい。

[0052] 第3工程での洗浄方法としては、リパルプ法で行うことが洗浄効率が高く効果的に洗浄を行うことができることから特に好ましい。

[0053] 洗浄に用いる有機溶媒としては、反応時に使用した溶媒に親和性を示し、硫化リチウムに対して不活性な有機溶媒を用いればよく、上記した非プロトン性溶媒の他、例えばアセトン等の1種又は2種以上で用いることができる。また、かかる有機溶媒は、

硫化リチウムの水による分解を避けるため水分含有量が1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは50ppm以下となるまで脱水を行うか又は市販の水分含有量が1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、特に好ましくは50ppm以下のものを用いることが特に好ましい。なお、有機溶媒を脱水する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、特開平07-235309号公報或いは特開平07-235310号公報に従って、有機溶媒をゼオライト層に接触させることにより容易に脱水することができる。

[0054] 洗浄終了後、第4工程で、乾燥を行って製品とする。乾燥方法は溶媒が除去できる方法で、尚且つ不活性ガス雰囲気下または真空中で行う方法であれば特に制限されるものではなく、また、乾燥温度は洗浄時に用いた溶媒の揮発温度以上であればよい。

[0055] 乾燥終了後、所望により粉砕、分級、包装等を行って製品とする。なお、必要に応じて行われる粉砕は、乾燥して得られる硫化リチウム粉体がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、硫化リチウム粉体の粒子自体は上記特定の平均粒径を有するものである。即ち、得られる硫化リチウム粉体は、走査型電子顕微鏡写真(SEM)から求められる平均粒径が10〜80 μm 、好ましくは20〜60 μm である。

[0056] なお、本発明の硫化リチウム粉体における前記第2A工程〜第4工程又は第2B工程〜第4工程の一連の工程、及び必要により行われる粉砕、分級及び包装の操作は不活性ガスで置換した或いは真空としたグローブボックス中等で行えば、空気中の水分との接触を効果的に遮断して一連の操作を容易に行うことができることから特に好ましい。

[0057] 本発明にかかる硫化リチウム粉体は、X線回折的には硫化リチウムの単相を示し、不純物としての水酸化リチウム及び SiO_2 を実質的に含有しないものである。更に、本発明の好ましい実施形態により得られる硫化リチウム粉体は、上記特性に加え、微細で、結晶性に優れ、また、Al及びCaからなる電気絶縁性の不純物も実質的に含有しないものである。

[0058] このような硫化リチウム粉体はポリスルフィドポリマー等の製造原料は勿論、電子材料、特に無機固体電解質の製造原料として好適に用いることができる。

[0059] 次いで、本発明の無機固体電解質について説明する。

本発明の無機固体電解質は少なくとも前記硫化リチウム粉体を含有するものである。無機固体電解質中の硫化リチウム粉体の含有量は特に制限されるものでないが、20モル%以上、好ましくは40モル%以上含有することが好ましく、また、本発明の無機固体電解質は結晶質又は非晶質であつてもよい。

[0060] 本発明の無機固体電解質を構成する他の化合物としては、例えば、硫化リン(P_2S_5)、ヨウ化リチウム(LiI)、硫化硼素(B_2S_3)、硫化ケイ素(SiS_2)、硫化ゲルマニウム(GeS_2)、硫化ガリウム(Ga_2S_3)、硫化アルミニウム(Al_2S_3)、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、酸化リチウム(Li_2O)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、酸化リン(P_2O_5)、硼酸リチウム(Li_3BO_3)、 $Li_3PO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_4SiO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_4GeO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_3BO_3N_{3-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 3$)から選ばれる少なくとも1種又は2種以上が挙げられるが、特にこれらに制限されず、本発明において、特に好ましい無機固体電解質の一例を示すと、例えば、 Li_2S 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-X$ (式中、 X はLiI、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上)、 $Li_2S-P_2S_3$ 、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-Ga_2S_3$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 等が挙げられる。

[0061] 更に、本発明の無機固体電解質が非晶質(ガラス)の場合は、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、酸化リチウム(Li_2O)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、酸化リン(P_2O_5)、硼酸リチウム(Li_3BO_3)等の酸素を含む化合物、 $Li_3PO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_4SiO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_4GeO_4N_{4-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 4$)、 $Li_3BO_3N_{3-x}N_{2x/3}$ (x は $0 < x < 3$)等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンの移動をスムーズにし、更にイオン伝導性を向上させることができる。

[0062] 本発明に係る無機固体電解質は、広く公知の方法により製造することができ、その一例を示せば、硫化リチウム粉体と無機固体電解質を構成する他の化合物を混合し、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、加熱、熔融した後、急冷することによって製造することができる。

[0063] 急冷する方法としては、例えば、水冷、液体窒素急冷、双ローラー急冷、スプラット急冷方法等の常用の方法を用いることができる。

[0064] 本発明に係る無機固体電解質は、粉碎して、或いはシート状に成形し、例えば、少なくとも正極と負極と固体電解質から構成される全固体リチウム電池の固体電解質、あるいは、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水の有機電解液からなるリチウム二次電池において、負極に使用するリチウム金属又はリチウム合金の被覆材として使用することができる。

実施例

[0065] 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に限定されるものではない。

なお、本発明の実施例において、粗製水酸化リチウムとして市販の水酸化リチウム1水塩を使用した。

この水酸化リチウム試料中の不純物含有量を表1に示す。

なお、この不純物量は、ICP発光分析法、ICP質量分析法及び比濁法によって求めた値である。

[0066] [表1]

表 1

粗製水酸化リチウムの純度 (%)	99.9%
SiO ₂ 含有量 (ppm)	110
Ca含有量 (ppm)	60
Al含有量 (ppm)	120
その他の特性	
Na含有量 (ppm)	22
K含有量 (ppm)	20
Mg含有量 (ppm)	18
Sr含有量 (ppm)	14
Fe含有量 (ppm)	14
Zn含有量 (ppm)	19
Mn含有量 (ppm)	N. D.
Ni含有量 (ppm)	N. D.
Cu含有量 (ppm)	N. D.
Y含有量 (ppm)	N. D.
Ce含有量 (ppm)	N. D.
Yb含有量 (ppm)	N. D.

注) 表1中のMn、Ni、Cu、Y、Ce、YbのN. D. は検出限界0.04ppm以下を示す。

[0067] 実施例1

(第1工程)

上記した粗製水酸化リチウム1水塩1062gを純水5000gに50℃で溶解し水溶液を調製した。なお、純水はイオン交換樹脂を備えた純水製造装置で処理した水を限外濾過モジュール(旭化学工業社製、分画分子量6000)で処理したものであり、以下の実施例で使用した純水も当該純水と同じ処理をしたものである。

次いで、上記で調製した粗製水酸化リチウムを溶解した水溶液を40℃で孔径0.5 μ mのPTFE製メンブランフィルターを使用して濾過を行った。

濾過後の濾過液を一部採取し、減圧下に乾燥を行って得られた水酸化リチウム試料中の不純物含有量を表2に示す。

[0068] [表2]

表 2

精製水酸化リチウムの純度 (%)	99.9%
SiO ₂ 含有量 (ppm)	10
Ca含有量 (ppm)	55
Al含有量 (ppm)	20
その他の特性	
Na含有量 (ppm)	21
K含有量 (ppm)	20
Mg含有量 (ppm)	18
Sr含有量 (ppm)	14
Fe含有量 (ppm)	14
Zn含有量 (ppm)	19
Mn含有量 (ppm)	N. D.
Ni含有量 (ppm)	N. D.
Cu含有量 (ppm)	N. D.
Y含有量 (ppm)	N. D.
Ce含有量 (ppm)	N. D.
Yb含有量 (ppm)	N. D.

注) 表2中のMn、Ni、Cu、Y、Ce、YbのN. D. は検出限界0.04ppm以下を示す。

[0069] 次いで、95℃に加温し、減圧下に水分を抑制しながら4時間晶析を行った。なお、回収した水分は3300gであった。冷却後、常法により固液分離して析出した水酸化リ

チウムを回収し、減圧下に乾燥を行って精製水酸化リチウムを得た。

得られた精製水酸化リチウム試料中の不純物含有量及びレーザー回折法により求めた平均粒径を表3に示す。

[0070] [表3]

表 3

精製水酸化リチウムの純度 (%)	99.99%
SiO ₂ 含有量 (ppm)	7.3
Ca含有量 (ppm)	7.1
Al含有量 (ppm)	2.2
その他の特性	
Na含有量 (ppm)	2
K含有量 (ppm)	3
Mg含有量 (ppm)	0.06
Sr含有量 (ppm)	0.1
Fe含有量 (ppm)	N. D.
Zn含有量 (ppm)	0.4
Mn含有量 (ppm)	N. D.
Ni含有量 (ppm)	N. D.
Cu含有量 (ppm)	N. D.
Y含有量 (ppm)	N. D.
Ce含有量 (ppm)	N. D.
Yb含有量 (ppm)	N. D.
平均粒径 (μm)	280

注) 表3中のFe、Mn、Ni、Cu、Y、Ce、YbのN. D. は検出限界0.04ppm以下を示す。

[0071] <第2工程・第3工程・第4工程>

攪拌機及びコンデンサーを備えたフラスコを設置し、第1工程で得られた精製水酸化リチウム1水塩167.9g(4モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)1Lを仕込んだ。

次いで、前記フラスコをアルゴンガス気流下で175℃まで昇温した。次に、配管内面を鏡面研磨したステンレス製の配管を用いて反応液に硫化水素ガスを攪拌下に400ml/minの供給速度で7時間かけて239g(7モル)を吹き込み、吹き込み終了後、更に175℃で2時間反応を行った。なお、反応中は水が副生したが、コンデンサー

により凝縮し系外に抜きだし、また、反応中もアルゴンガスを反応容器のフラスコに供給し続けた。

また、アルゴンガスは純度99.998%以上、露点 -60°C 以下の日本酸素社製のものを用い、硫化水素ガスは純度99.99%、のジャパンファインプロダクツ社製のものを用いた。

反応終了後、前記のアルゴンガスを用いてアルゴンガスで置換したグローブボックス中で濾過、洗浄及び乾燥を行って硫化リチウム粉体83.6g(収率91%)を得た。

なお、洗浄はアセトン(水分含有量50ppm以下、関東化学社製)500mlを用いてリパルプ法で3回行い、乾燥は、ヒーターをグローブボックス中に設置し 110°C で2時間行った。

[0072] 実施例2

<第1工程>

第1工程は実施例1と同じ操作条件で実施した。

<第2工程>

攪拌機及びコンデンサーを備えたフラスコを設置し、第1工程で得られた精製水酸化リチウム1水塩210g(5モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)1Lを仕込んだ。

次いで、前記フラスコをアルゴンガスで置換し、 180°C まで昇温した。次に、配管内面を鏡面研磨したステンレス製の配管を用いて反応液に硫化水素ガスを攪拌下に400L/minの供給速度で8時間かけて273g(8モル)を吹き込み、吹き込み終了後、更に 180°C で2時間反応を行った。なお、反応中は水が副生したが、コンデンサーにより凝縮し系外に抜きだし、また、反応中もアルゴンガスを反応容器のフラスコに供給し続けた。

また、アルゴンガスは純度99.998%、露点 -60°C 以下の日本酸素社製のものを用い、硫化水素ガスは純度99.99%、のジャパンファインプロダクツ社製のものを用いた。

反応終了後、前記のアルゴンガスを用い、このアルゴンガスで置換したグローブボックス中で濾過、洗浄及び乾燥を行って硫化リチウム粉体102g(収率89%)を得た。

なお、洗浄はアセトン(水分含有量50ppm以下、関東化学社製)500mlを用いてリ

パルプ法で3回行い、乾燥は、ヒーターをグローブボックス中に設置し110℃で2時間行った。

[0073] 実施例3

<第1工程>

第1工程は実施例1と同じ操作条件で実施した。

<第2工程>

攪拌機及びコンデンサーを備えたフラスコを設置し、第1工程で得られた精製水酸化リチウム水和物84g(2モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)0.5Lを仕込んだ。

次いで、前記フラスコをアルゴンガスで置換し、110℃まで昇温した。次に、ステンレス製の配管を用いて反応液に硫化水素ガスを攪拌下に300L/minの供給速度で4時間かけて103g(3モル)を吹き込んだ。生成した水はコンデンサーにより凝縮し系外に抜き出した。吹き込み終了後、170℃まで昇温し、6時間反応を行った。また、アルゴンガスは純度99.998%、露点-60℃以下の日本酸素(株)社製のものを用い、硫化水素ガスは純度99.99%、のジャパンファインプロダクツ(株)社製のものを用いた。

反応終了後、アルゴンガスで置換したグローブボックス中で濾過、洗浄及び乾燥を行って硫化リチウム40g(収率87%)を得た。

なお、洗浄はアセトン400mlを用いてリパルプ法で行い、乾燥は、110℃で2時間行った。

[0074] 比較例1

水酸化リチウムとして前記第1工程を行う前の粗製水酸化リチウムを用いて、実施例1と同様な操作で硫化リチウム粉体82.7g(収率90%)を合成した。

[0075] 比較例2

前記第1工程〜第2工程を実施例1と同様に実施し、グローブボックスを大気雰囲気(湿度52%)とし第3工程の洗浄及び乾燥を実施例1と同様に実施し硫化リチウム粉体82g(収率89%)を合成した。

[0076] <硫化リチウムの物性評価>

実施例1〜3及び比較例1〜2で得られた硫化リチウム粉体及び市販の硫化リチウム粉体(比較例3)について、硫化リチウム粉体中のLiとSのモル比、不純物含有量、平均粒径及びX線回折分析を行い、その結果を表4に示した。

なお、LiとSのモル比は、Liを原子吸光法、Sをヨウ素滴定法で測定した値より求め、不純物含有量は、ICP発光分析法、ICP質量分析法及び比濁法によって求めた値である。また、平均粒径は走査型電子顕微鏡写真(SEM)により求めた。

X線回折分析は、線源としてCu-K α 線を用いて、硫化リチウム粉体の $2\theta = 26.9^\circ$ 付近(111面)の回折ピーク(a)に対する水酸化リチウムに由来する $2\theta = 32.4^\circ$ 付近(101面)の回折ピーク(b)の相対強度比 $\{(b/a) \times 100\}$ 及び硫化リチウム粉体の(111)面の回折ピークの半値幅をシェラーの式から求めた。

実施例1で得られた硫化リチウム粉体のX線回折図を図1に、市販の硫化リチウム粉体のX線回折図を図2に示し、また、実施例1で得られた硫化リチウム粉体の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を図3に示した。

なお、X線回折はアルゴン雰囲気中で測定した。

[0077] [表4]

表 4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Li/S のモル比	2.00	1.99	2.00	2.01	2.01	2.01
SiO ₂ 含有量 (ppm)	3	3	3	150	4	94
Ca 含有量 (ppm)	10	11	10	70	9	20
Al 含有量 (ppm)	6	5	6	150	4	105
相対強度比{(b/a)×100}	0.8	0.9	0.5	0.9	4	9
(111面) の半値幅 (°)	0.118	0.120	0.119	0.120	0.15	0.20
平均粒径 (μm)	40	40	40	40	40	500
その他の特性						
Na 含有量 (ppm)	17	20	18	80	13	20
K 含有量 (ppm)	15	18	17	60	16	51
Mg 含有量 (ppm)	1	1	1	20	1	15
Sr 含有量 (ppm)	0.2	0.2	0.2	15	0.2	10
Fe 含有量 (ppm)	0.5	0.8	0.6	20	0.5	0.8
Zn 含有量 (ppm)	0.8	0.8	0.8	20	0.6	0.5
Mn 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Ni 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Cu 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Y 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Ce 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Yb 含有量 (ppm)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

注)表4中のMn、Ni、Cu、Y、Ce、YbのN. D. は検出限界0. 1ppm以下を示す。

[0078] (無機固体電解質)

実施例4〜6及び比較例4〜6

実施例1〜3および比較例1〜3の硫化リチウム粉体及び硫化ケイ素(ABCR GmbH KG社製)をモル比で60:40となるように秤量し混合した。この混合物をグラッシーカーボン製坩堝に充填し、アルゴンガス気流中で1000℃で2時間熔融した。その後、融液を液体窒素中に滴下することにより固体電解質を得た。

なお、アルゴンガスは純度99. 998%以上、露点−60℃以下の日本酸素社製のものを用いた。

このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、下記のイオン伝導度の測定ならびに電気化学的安定性を調べるための電位−電流特性の測定を行った。固体電解質のイオン伝導度は、得られたリボン状の形態を有する固体電解質の両端に電極としてカーボンペーストを塗布し、交流インピーダンス法により測定した。また、電位−電流特性を測定するための測定セルは、固体電解質ガラスを粉砕した粉末を3トン/cm²でプレスして、直径10mm、厚さ3mmのペレットとし、このペレットの一方の端面に可逆電極として金属リチウム箔を、反対側の端面にイオンブロッキング電極として白金板をそれぞれ圧接して構成した。この測定セルを用い、8V(vs. Li⁺/Li)まで掃引速度5mV/secで電位掃引し、電位−電流挙動を記録した。

その結果、得られたイオン伝導度(25℃)と8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表5に示す。

[0079] [表5]

表 5

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
硫化リチウムの種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
イオン伝導度 ($\times 10^3 \text{ S/cm}$)	1.11	1.02	1.09	0.39	0.41	0.44
酸化電流値 ($\mu \text{ A}$)	0.20	0.22	0.21	1.01	0.77	0.83

[0080] 表5の結果より、本発明の硫化リチウムを用いて作成された無機固体電解質は、比較例のものと比べて高いイオン伝導度を示し、また、比較例のものは本発明の無機固体電解質と比べて高い酸化電流値を示しており、電子伝導性あるいは固体電解質の酸化物分解反応が生じていることを示唆した。

[0081] 実施例7～9及び比較例7～9

実施例1～3および比較例1～3の硫化リチウム粉体、硫化ケイ素(ABCR GmbH KG社製)及びリン酸リチウム(日本化学工業社製)をモル比で63:36:1となるように秤量し混合した。この混合物をグラッシーカーボン製坩堝に充填し、アルゴンガス気流中で1000℃で2時間熔融した。次いで、この熔融物を双ローラーで超急冷することにより固体電解質を得た。

このようにして得た固体電解質の電気化学特性を評価するため、実施例3～4と同様にイオン伝導度及び電位-電流特性の測定を行った。

その結果、得られたイオン伝導度(25℃)と8Vまで電位掃引した際に流れた酸化電流値を表6に示す。

[0082] [表6]

表 6

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 7	比較例 8	比較例 9
硫化リチウムの種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
イオン伝導度 ($\times 10^{-8} \text{ S/cm}$)	1.8	1.4	1.5	0.39	0.41	0.44
酸化電流値 ($\mu \text{ A}$)	0.24	0.30	0.25	1.61	0.89	0.91

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の硫化リチウム粉体は、ポリスルフィドポリマーの製造原料、電子材料、特に本発明の硫化リチウム粉体を用いた無機固体電解質は高いイオン伝導性を示し、また、固体電解質の酸化分解反応が生じにくく、優れた電気化学特性を示すことから、本発明の硫化リチウム粉体は無機固体電解質の製造原料として利用できる。

図面の簡単な説明

[0084] [図1]実施例1で得られた硫化リチウム粉体のX線回折図。

[図2]市販品(比較例3)の硫化リチウム粉体のX線回折図。

[図3]実施例1で得られた硫化リチウムの走査型電子顕微鏡写真(SEM)(倍率; $\times 300$)

符号の説明

[0085] (a)は硫化リチウムの(111)面の回折ピーク。

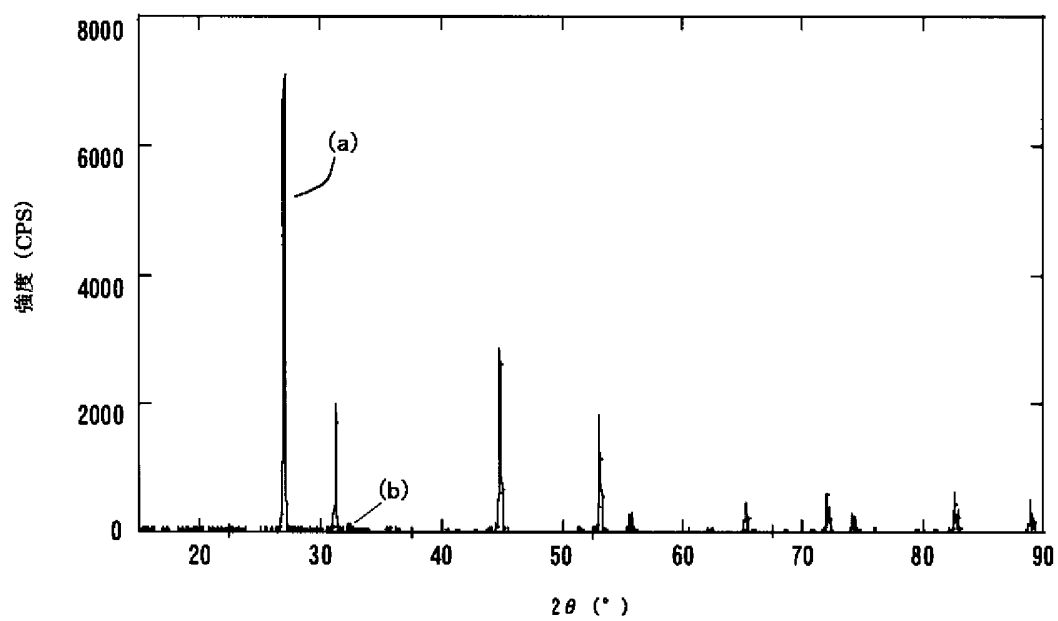
(b)は水酸化リチウムの(101)面の回折ピーク。

請求の範囲

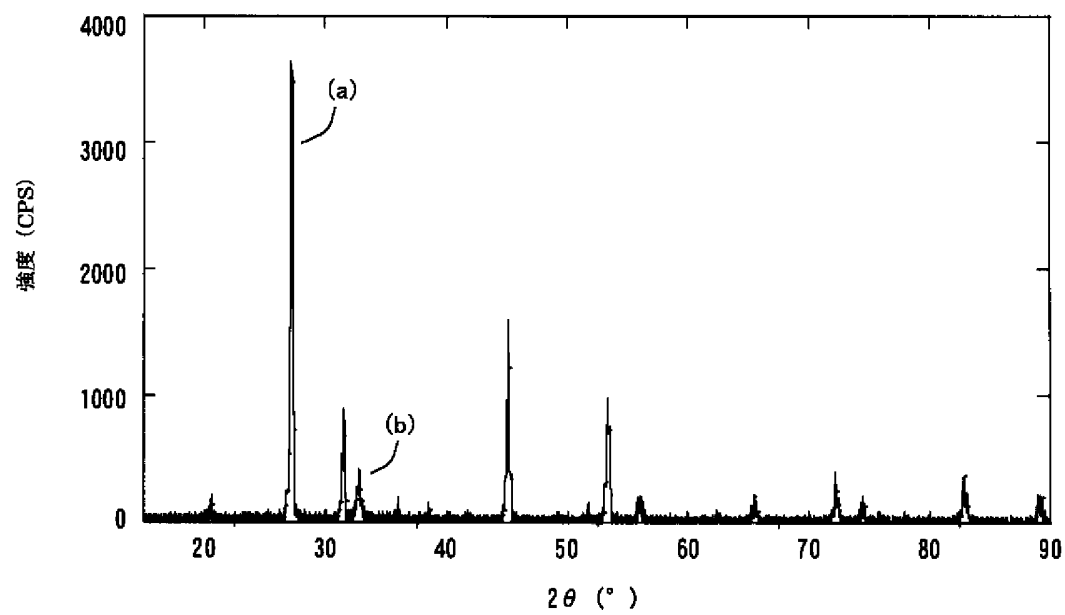
- [1] X線回折分析したときに、硫化リチウムの(111面)の回折ピーク(a)と水酸化リチウムの(101面)の回折ピーク(b)の相対強度比 $\{(b/a) \times 100\}$ が3以下で、且つSiO₂の含有量が50ppm以下ある特性を有することを特徴とする硫化リチウム粉体。
- [2] X線回折分析法により求められる(111面)の回折ピークの半値幅が0.15度以下である請求項1記載の硫化リチウム粉体。
- [3] 平均粒径が10～80 μ mである請求項1又は2記載の硫化リチウム粉体。
- [4] AlとCaの金属元素の含有量が総量で50ppm以下である請求項1乃至3記載の硫化リチウム粉体。
- [5] 水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る第1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら150～200℃で反応を行って硫化リチウムを得る第2A工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、前記第2A工程を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程～第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行うことを特徴とする硫化リチウム粉体の製造方法。
- [6] 水酸化リチウムを含む水溶液を精密濾過して精製水酸化リチウムを得る第1工程、次いで得られた精製水酸化リチウムと硫化水素を非プロトン性溶媒中で生成する水を留去しながら100～150℃で第1の反応を行い、次いで150～200℃で第2の反応を行って硫化リチウムを得る第2B工程、次いで該硫化リチウムを有機溶媒で洗浄する第3工程、次いで洗浄を行った硫化リチウムを乾燥する第4工程を含み、少なくとも前記第2B工程の第2の反応を不活性ガス雰囲気下で行い、前記第3工程～第4工程を不活性ガス雰囲気下又は真空中で行うことを特徴とする硫化リチウム粉体の製造方法。
- [7] 前記第1工程の精密濾過は、孔径1 μ m以下の濾過材により行う請求項5又は6記載の硫化リチウム粉体の製造方法。
- [8] 前記1工程は、精密濾過後、更に晶析を行う工程を含む請求項5又は6記載の硫化リチウム粉体の製造方法。

- [9] 請求項1乃至4記載の何れか1項に記載の硫化リチウム粉体を含むことを特徴とする無機固体電解質。

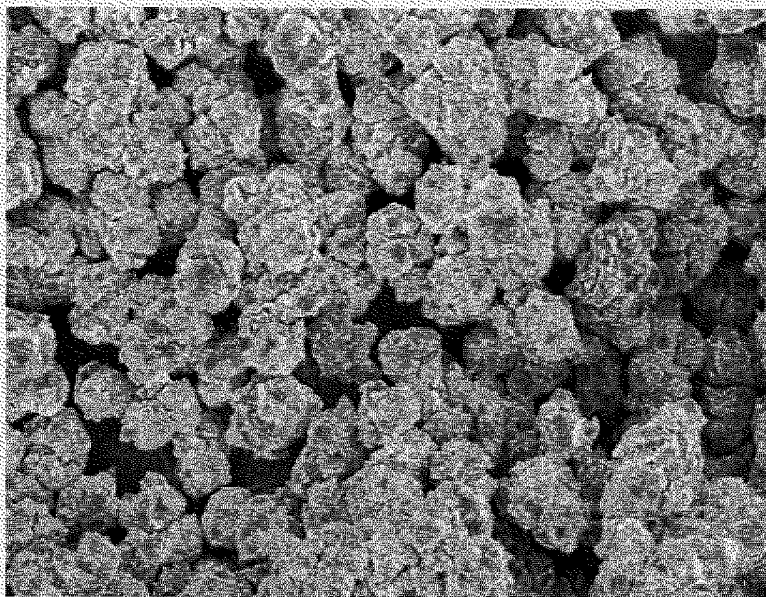
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B17/22, H01B1/06, H01M10/36

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)

Int.Cl⁷ C01B17/22, H01B1/06, H01M10/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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.
X Y1	JP 10-130005 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1-4 9
Y2	JP 2002-109955 A (Osaka-Fu), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims; examples (Family: none)	9
X	JP 9-278423 A (Furukawa Kikai Kinzoku Kabushiki Kaisha), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0022]; comparative example & EP 502159 A	1-4, 9

☒ 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
10 August, 2004 (10.08.04)Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007177

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 10-130005 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C01B17/22 H01B1/06 H01M10/36

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 (IPC))
Int. Cl⁷ C01B17/22 H01B1/06 H01M10/36

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004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
X Y 1	JP 10-130005 A(出光石油化学株式会社)1998. 5. 19 特許請求の範囲, 【0028】, 実施例(ファミリーなし)	1-4 9
Y 2	JP 2002-109955 A(大阪府)2002. 4. 12 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	9
X	JP 9-278423 A(古河機械金属株式会社)1997. 10. 28 特許請求の範囲, 【0001】, 【0022】, 比較例&EP 502159 A	1-4, 9

☒ 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
10. 08. 2004

国際調査報告の発送日
24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)
大工原 大二

4 G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 10-130005 A(出光石油化学株式会社)1998. 5. 19 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1 - 9