

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6777989号
(P6777989)

(45) 発行日 令和2年10月28日 (2020. 10. 28)

(24) 登録日 令和2年10月13日 (2020. 10. 13)

(51) Int. Cl.	F I
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 10/0562
H O 1 M 10/052 (2010. 01)	H O 1 M 10/052
H O 1 B 1/06 (2006. 01)	H O 1 B 1/06 A
C O 1 B 25/14 (2006. 01)	C O 1 B 25/14

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-242013 (P2015-242013)	(73) 特許権者	591251636
(22) 出願日	平成27年12月11日 (2015. 12. 11)		現代自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2017-10922 (P2017-10922A)		HYUNDAI MOTOR COMPAN Y
(43) 公開日	平成29年1月12日 (2017. 1. 12)		大韓民国ソウル特別市瑞草区獻陵路12
審査請求日	平成30年9月14日 (2018. 9. 14)		12, Heolleung-ro, Seocho-gu, Seoul, Republic of Korea
(31) 優先権主張番号	10-2015-0085033	(73) 特許権者	504459146
(32) 優先日	平成27年6月16日 (2015. 6. 16)		韓国科学技術研究院
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		大韓民国ソウル市城北區下月谷洞39-1
		(74) 代理人	110000051
			特許業務法人共生国際特許事務所
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の製造方法、これによって製造されたリチウムイオン伝導性硫化物、これを含む固体電解質、及び全固体バッテリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 1) 硫化物系原料と硫化リチウム (Li_2S) の混合物を用意する段階、
- 2) 前記混合物を T1 の温度条件である零下300 ないし零下1 でミーリング (Milling) する第1ミーリング段階、
- 3) 前記2) 段階の粉碎物を T2 の温度条件である1 ないし25 でミーリングする第2ミーリング段階、及び
- 4) 前記3) 段階の粉碎物を熱処理する段階を含む全固体バッテリーの固体電解質として使われるリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 2】

前記第1ミーリング段階の温度条件 T1 と、前記第2ミーリング段階の温度条件 T2 とは、 $T1 < T2$ を満たすことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 3】

前記第1ミーリング段階は、液化窒素 (LN_2)、液化水素 (LH_2)、液化酸素 (LO_2)、液化炭酸ガス (LCO_2) またはドライアイス (Dry Ice) を使って T1 温度条件を調整することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 4】

前記第1ミーリング段階は2回ないし4回繰り返して行われることを特徴とする請求項

10

20

1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 5】

前記第 2 ミーリング段階の回転数は 400 ないし 800 RPM で、4 時間ないし 12 時間行われることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 6】

前記硫化物系原料は五硫化二リン (P_2S_5) であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理する段階は 200 ないし 400 で、1 分ないし 100 時間行われることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法。

【請求項 8】

Li_2S と P_2S_5 を含む全固体バッテリーの固体電解質として使われ、
X 線回折分析時に角度 2θ が 16° ないし 20° の範囲に 2 つのピークが表れ、前記 2 つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、又は同じであり、

X 線回折分析時に角度 2θ が 21° ないし 27° の範囲に 4 つのピークが表れ、前記 4 つのピークの強度の差が 5 % 以内であり、

X 線回折分析時に角度 2θ が 28° ないし 31° の範囲に 2 つのピークが表れ、前記 2 つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、又は同じであることを特徴とするリチウムイオン伝導性硫化物。

【請求項 9】

ラマン (Raman) 分光分析時に 415 cm^{-1} ないし 425 cm^{-1} の間に表れるピークの強度が、 400 cm^{-1} ないし 410 cm^{-1} の間に表れるピークの強度より大きいことを特徴とする請求項 8 に記載のリチウムイオン伝導性硫化物。

【請求項 10】

請求項 8 のリチウムイオン伝導性硫化物を含むことを特徴とする固体電解質。

【請求項 11】

請求項 10 の固体電解質を含むことを特徴とする全固体バッテリー。

【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の製造方法、これによって製造されたリチウムイオン伝導性硫化物、これを含む固体電解質、及び全固体バッテリーに係り、より詳しくは、低温にして原料物質の脆性を高めた状態でミーリング (Milling) することで、微細化した粒子分布と、従来と差別される結晶構造及び混合特性を有するリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法、これによって製造されたリチウムイオン伝導性硫化物、これを含む固体電解質、及び全固体バッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池は自動車、電力保管システムなどの大型機器から携帯電話、カムコーダー、ノートパソコンなどの小型機器まで広く使われている。

二次電池の適用分野が広まるにつれ、電池の安全性の向上及び高性能化に対する要求が高まっている。

二次電池の一つであるリチウム二次電池は、ニッケル - マンガン電池やニッケル - カドミウム電池に比べてエネルギー密度が高く、単位面積当たり用量が大きいという長所がある。

【0003】

しかし、従来のリチウム二次電池に使われる電解質は、そのほとんどが有機溶媒などの液体電解質であり、電解質の液漏れ、あるいはこれによる火事の危険性などの安全性の問題が絶えずに提起されてきた。

10

20

30

40

50

このため、最近では安全性を高めるために、電解質として有機液体電解質ではなく無機固体電解質を利用する全固体電池に対する関心が高まっている。

固体電解質は不燃又は難燃の性質を持つため、液体電解質に比べて安全性が高い。固体電解質は酸化物系固体電解質と硫化物系固体電解質に分けられるが、硫化物系固体電解質は酸化物系固体電解質に比べて高いリチウムイオン伝導度を有し、広い電圧範囲内で安定に作動することができるため、硫化物系固体電解質が主に使用されている。

【0004】

しかし、現在までに開発された全固体電池用の硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度は、液体電解質と比べると相変わらず低い状態にある。

特許文献1及び2は、遊星ミルを利用した高エネルギーミールリング法で原料物質を粉碎して製造した硫化物系固体電解質を開示している。両発明のいずれもリチウムイオン伝導度の向上した硫化物系固体電解質の提供を目的にしたものであったが、その製造方法には限界があった。

硫化物系化合物は、軟性が高いため高い熱が発生するミールリング法では、原料物質が均一に混合されず、十分に微粒化できない問題等があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-134937号公報

【特許文献2】特開2002-109955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、全固体バッテリーの固体電解質として使われるリチウムイオン伝導性硫化物を製造するにあたって原料物質を均一に混合し、微粒化することができる製造方法を提供することにある。

また、他の目的とするところは、この方法によって製造されたリチウムイオン伝導性硫化物、これを含む固体電解質、及び全固体バッテリーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するためになされた本発明のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法は、硫化物系原料と硫化リチウム (Li_2S) の混合物を用意する段階、混合物をT1の温度条件でミールリング (Milling) する第1ミールリング段階、第1ミールリング段階の粉碎物をT2の温度条件でミールリングする第2ミールリング段階、及び第2ミールリング段階の粉碎物を熱処理する段階を含むことを特徴とする。

【0008】

第1ミールリング段階の温度条件、T1と第2ミールリング段階の温度条件、T2とは、 $T1 < T2$ を満たすことが好ましい。

第1ミールリング段階の温度条件、T1は零下300 ないし零下1 であることが好ましい。

【0009】

第1ミールリング段階は、液化窒素 (LN_2)、液化水素 (LH_2)、液化酸素 (LO_2)、液化炭酸ガス (LCO_2) またはドライアイス (Dry Ice) を用いてT1の温度条件に調整することを特徴とする。

第1ミールリング段階は2回ないし4回繰り返して行うことが好ましい。

【0010】

第2ミールリング段階の温度条件、T2は1 ないし25 であることが好ましい。

第2ミールリング段階の回転数は400 ないし800 RPMで、4時間ないし12時間行われることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

硫化物系原料は五硫化二リン (P_2S_5) であることがよい。

熱処理する段階は 200 ないし 400 で、1 分ないし 100 時間行うことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

本発明によるリチウムイオン伝導性硫化物は、X 線回折分析時に角度 2θ が 16° ないし 20° の範囲に 2 つのピークが表れ、2 つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、又は同じであることが好ましい。

本発明によるリチウムイオン伝導性硫化物は、X 線回折分析時に角度 2θ が 21° ないし 27° の範囲に 4 つのピークが表れ、4 つのピークの強度の差が 5 % 以内であることを特徴とする。

10

【 0 0 1 3 】

本発明によるリチウムイオン伝導性硫化物は、X 線回折分析時に角度 2θ が 28° ないし 31° の範囲に 2 つのピークが表れ、2 つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、又は同じであることが好ましい。

本発明によるリチウムイオン伝導性硫化物は、ラマン (Raman) 分光分析時、 415 cm^{-1} ないし 425 cm^{-1} の間に表れるピークの強度が、 400 cm^{-1} ないし 410 cm^{-1} の間に表れるピークの強度より大きいことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、本発明のリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法は、硫化物系原料と硫化リチウムが均一に混合され、微粒子化が可能であるため、リチウムイオン伝導度が向上した硫化物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($Li_7P_3S_{11}$) の走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 写真であり、(a) が実施例、(b) が比較例を示す。

30

【図 2】実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($Li_7P_3S_{11}$) の X 線回折 (XRD) 分析結果を示す図である。

【図 3】実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($Li_7P_3S_{11}$) のラマン分光の分析結果を示す図である。

【図 4】実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($Li_7P_3S_{11}$) のリチウムイオン伝導度の測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

本明細書で「含む」とは、特に記載しない限り他の構成要素をさらに含むことを意味する。また、本発明において「軟性が高い」と言うことは、材料に弾性限界を超える力を加えた時、破壊されるより変形しやすいことを意味し、「脆性が高い」と言うことは、材料に力を加えた時、割れたり破壊されやすいことを意味する。

40

【 0 0 1 7 】

本発明は全固体バッテリーの硫化物系固体電解質として使うことができるリチウムイオン伝導性硫化物を製造するに当たり、遊星ミルによる高エネルギーミリング段階を行う前に低温のミリング段階を経ることを特徴とする。軟性素材の硫化物を低温に冷却することで脆性を向上することができる。

これにより、リチウムイオン伝導性硫化物は、従来の固体電解質と区別される微細構造を持つことが操作型電子顕微鏡 (SEM) 写真で観察された。即ち、本発明のリチウムイ

50

オン伝導性硫化物は、微粒子化された粒子で構成された凝集体を成し、針状及び板状型試料が著しく発見される。結果的に、これはリチウムイオン伝導度の向上するものと結論づけられる。

【0018】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明であるリチウムイオン伝導性硫化物の製造方法は、硫化物系原料と硫化リチウム (Li_2S) の混合物を用意する段階、混合物を T_1 の温度条件でミールリング (Milling) する第1ミールリング段階、第1ミールリング段階の粉碎物を T_2 の温度条件でミールリングする第2ミールリング段階、及び第2ミールリング段階の粉碎物を熱処理する段階を含む。

10

硫化物系原料は、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 P_4S_3 、 P_4S_5 、 P_4S_7 、 P_4S_{10} 等の硫化リン、好ましくは五硫化二リン (P_2S_5) を使用することができる。

また、硫化物系原料は置換元素をさらに含むことができ、置換元素はボロン (B)、炭素 (C)、窒素 (N)、アルミニウム (Al)、珪素 (Si)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、砒素 (As)、セレンウム (Se)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、インジウム (In)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、テルル (Te)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi) 等を挙げることができる。

【0019】

硫化リチウムは、副反応を抑制するために不純物が少ないものを使うことが好ましい。硫化リチウムは、日本特許第7-330312号公開公報 (JP7-330312A) の方法で合成することができ、また、PCT特許WO2005/040039号公開公報の方法で精製することができる。

20

第1ミールリング段階は硫化物系原料と硫化リチウムの混合物を低温粉碎する段階である。混合物は硫化物系の化合物なので、それ自体の軟性が高い。さらに、粉碎過程で熱が発生するので、混合物の軟性はより高くなる。したがって、これを単純粉碎しても、混合物は粉碎されず、融合した塊となって伸びるだけである。

【0020】

本発明は混合物を低温で粉碎することを最大の特徴とする。混合物に脆性を与えた状態で粉碎するため、微粒子化して均一に混合することができる。これによって、本発明の最終物質であるリチウムイオン伝導性硫化物は従来の固体電解質とは違う独特なイオン分布及び結晶構造を形成する。

30

第1ミールリング段階は T_1 の温度条件で行うことができる。 T_1 は零下300 ないし零下1 であることが好ましい。温度範囲内に制御すると混合物の脆性を充分高めることができ、製造方法の経済性を確保することができる。零下300 以下の温度条件では、装備や場所等の制約が多くなり、零下1 より高い温度条件では混合物の脆性を充分高めることができない。

【0021】

T_1 の温度を確保するために、液化窒素 (LN_2)、液化水素 (LH_2)、液化酸素 (LO_2)、液化炭酸ガス (LCO_2)、またはドライアイス (Dry Ice) を含んだ常用冷媒を使うことができる。一例として、零下60 以下の超低温液化ガスを連続に攪拌機内に噴射して急速冷却することが好ましい。

40

第1ミールリング段階は、 T_1 の温度で1分ないし100時間行うことが好ましい。

第1ミールリング段階は、1回または2回以上繰り返して行われることが好ましく、混合物の脆性を充分に向上しつつ経済性を確保するために、1回当たり17分ずつ、2回ないし4回を行うことがさらに好ましい。

【0022】

第1ミールリングは、 T_1 の温度条件で振動ミル (vibration mixer mill) またはSPEXミルのいずれか一つを使って行うことができる。

振動ミルまたはSPEXミルは、混合物を入れたバイアル (Vial) を冷媒と併せて

50

バス (B a t h) でミーリングする装置である。そのため、急冷条件を作り易いだけでなく、温度をずっと低温で維持することができる。また、混合物がバイアルに入られているので、冷媒によって混合物が汚染されることを防ぐことができる。

【 0 0 2 3 】

振動ミルはバイアルまたは粉碎容器内部にセットした粉碎ボール (B a l l) が高い振動数で左右の直線運動をして混合物を粉碎する。粉碎ボールと粉碎容器の間で摩擦力及び衝突力が発生するので、混合物を効果的に粉碎することができる。

粉碎ボールの振動数は 1 0 H z ないし 1 0 0 H z であることが好ましい。振動数が上記の範囲に属するとき、混合物を効率よく十分に混合及び粉碎することができる。振動数が 1 0 0 H z を超えても、振動数の増加による効果が表れないので、無駄な電力が消費されることになる。

10

S P E X ミルは、バイアルまたは粉碎容器内部の粉碎ボールが高い振動数で左右直線運動及び回転運動をすることで混合物を粉碎する。粉碎ボールと粉碎容器の間で摩擦力及び衝突力が大きく発生するので、混合物を効果的に粉碎することができる。

【 0 0 2 4 】

第 2 ミーリング段階は、第 1 ミーリング段階を経た粉碎物を高エネルギーミーリング工程によってミーリング及びガラス質化する段階である。

第 2 ミーリング段階は、T 2 の温度条件で行うことが好ましい。T 2 は 1 ないし 2 5 に制御することがよい。但し、ミーリング過程で発生する熱によって温度が上昇することがある。温度が高すぎると粉碎効率が悪化するので、常温付近の温度を保つように制御することが望ましい。

20

第 2 ミーリング段階は、電動ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミルなどのボールミル (B a l l M i l l)、螺旋形、リボン形態、スクリー形、高速流動形等の容器固定形態の混合粉碎機、円筒形、双子円筒形、水平円筒形、V 形、二重円錐形等の複合形混合粉碎機で行うことができる。せん断力 (s h e a r f o r c e) による追加粉碎効果が発生することができるという点ではボールミルが望ましい。

中でも遊星ボールミル (P l a n e t a r y b a l l m i l l) は、ポートの自転回転及び台盤の公転回転によって高い衝撃エネルギーを発生するので、ガラス質化には特別有利である。

第 2 ミーリング段階は、遊星ボールミルを使って回転数 4 0 0 ないし 8 0 0 R P M で 4 ないし 1 2 時間行うことが好ましい。遊星ボールミルで使うビード (B e a d) は、強化アルミナビードまたはアルミナビードを使用することができるが、ジルコニアビード (z i r c o n i a b e a d) を使用することがより好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

ジルコニアビードの直径 (ϕ) は、0 . 0 5 m m ないし 2 0 m m であることが好ましく、より好ましくは 1 m m ないし 1 0 m m である。直径が 0 . 0 5 m m 未満であるとビードの取り扱いが容易ではなく、その上ビードによって汚染が発生する恐れがあり、2 0 m m を超えると第 1 ミーリング段階で粉碎された粉碎物をさらに粉碎することが難しくなる恐れがある。

熱処理する段階は、2 0 0 ないし 4 0 0 で 1 分ないし 1 0 0 時間行ってリチウムイオン伝導性硫化物を完成する段階である。

40

熱処理温度が 2 0 0 未満か又は、熱処理時間が 1 分未満であると、リチウムイオン伝導性硫化物が結晶構造を形成しにくくなる恐れがあり、4 0 0 を超過するか、又は 1 0 0 時間を超過すると、リチウムイオン伝導性硫化物のリチウムイオン伝導性が低くなる恐れがある。

【 0 0 2 6 】

本発明の製造方法によって製造された、 $L i_2 S$ と $P_2 S_5$ を含むリチウムイオン伝導性硫化物は、全固体バッテリーの固体電解質として使用することができる。

全固体バッテリーは正極、負極、及び正極と負極との間に介在する固体電解質層を含み、本発明の製造方法によって製造された、リチウムイオン伝導性硫化物は固体電解質層と

50

して使用することができる。

リチウムイオン伝導性硫化物は、固体電解質層 100 体積%を基準として、50 ないし 100 体積%の割合で含まれることが好ましく、100 体積%で含まれることが全固体バッテリーの出力を向上する点でより好ましい。

固体電解質層はリチウムイオン伝導性硫化物を圧縮成形する方法で形成されることが好ましい。固体電解質層の厚さは 0.1 μm ないし 1000 μm であることが好ましく、0.1 μm ないし 300 μm であることがより好ましい。

【0027】

正極は正極活物質を含むことができる。正極活物質は、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な層状系、スピネル系、オリビン系酸化物、または硫化物系酸化物を使用することができる。例えば、リチウムコバルトオキシド、リチウムニッケルコバルトマンガンオキシドのようなリチウムマンガン複合酸化物、リン酸鉄リチウム、硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2)、硫化鉄 (FeS または FeS_2)、硫化銅 (CuS) 及び硫化ニッケル (Ni_3S_2) などを使用することができる。

10

負極は負極活物質を含むことができる。負極活物質は、珪素系、スズ系、リチウム金属系または炭素材料を使うことができ、好ましくは炭素材料を使うことができる。炭素材料としては、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂か焼炭素、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 (MCMCB)、フルフリルアルコール樹脂か焼炭素、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を挙げることができ、より好ましくは人造黒鉛を使用することができる。

20

【0028】

全固体バッテリーは両電極で集電を担当する集電体を含むことができる。正極集電体は、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンまたはカーボンを使用することができ、負極集電体は、SUS、銅、ニッケルまたはカーボンなどを使用することができる。

正極集電体及び負極集電体の厚さや形状は電池の用途などによって適切に選択することができる。

全固体バッテリーの形象としては、コイン形、ラミネート形、円筒形及び角形等であることができる。全固体バッテリーの製造方法は特に限定されないが、リチウムイオン伝導性硫化物、正極を構成する材料及び負極を構成する材料を順次プレスして発電要素を製作し、発電要素をケースに収納してコーキング (C o k i n g) する方法を使うことができる。

30

【0029】

以下、本発明を実施例を示してより詳しく説明する。しかし、これらの実施例は本発明を説明するために例示するためのものであって、本発明の範囲がこの実施例によって限定されるものではない。

【0030】

<実施例> 本発明による $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}[(\text{Li}_2\text{S})_{0.7}(\text{P}_2\text{S}_5)_{0.3}]$ の製造

1) 硫化リチウム (Aldrich 社、 Li_2S 、純度: 99.9%) 及び五硫化二リン [Aldrich 社、 P_2S_5 、純度: 99.9%] を $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70$: 30 のモル比で混合した混合物を用意した。

40

2) 混合物を粉碎媒体が入ったミーリング容器に封入した。ミーリング容器を液体窒素 (LN_2) が入ったバス (bath) に 10 分間浸して急速冷凍した。ミーリング容器を振動ミル (vibration mill) に装着し、30 Hz の条件で 17 分間ミーリングした。これを 3 回繰り返し、混合及び粉碎された粉末を回収した。

3) 第 1 ミーリング段階を経た粉末をジルコニア (ZrO_2) ビードが入った遊星ミル容器に封入した。650 rpm の条件で 8 時間粉碎した。

4) 第 2 ミーリング段階で得たガラス質粉末を 260 ° で 2 時間熱処理し、結晶化されたリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) を得た。

【0031】

50

<比較例> 単純粉碎による $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の製造

実施例と比べて第1ミールリング段階を経ずに、硫化リチウムと五硫化二リンの混合物を直接第2ミールリング段階を行った点を除いて、実施例と同一な方法でリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) を製造した。

【0032】

<実験例1> SEM測定

図1は、実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) の走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 写真であり、(a) は実施例、(b) は比較例を示した。

図1に示したとおり、実施例の低温粉碎を行って製造したリチウムイオン伝導性硫化物の主粒子 (primary particle) は、そのサイズが、比較例より微粒化された状態でクラスター (cluster) を形成していることが分かる。

また、実施例のリチウムイオン伝導性硫化物の結晶相の形態がより針状または板状型を成していることが確認できる。

これは低温粉碎段階 (第1ミールリング段階) を経ることでリチウムイオン伝導性硫化物が細粉化され、これにより結晶構造が変化したことを意味する。

【0033】

<実験例2> XRD分析

図2は、実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) のX線回折 (XRD) 分析結果である。

図2に示したとおり、実施例と比較例の結果では大きい差を示している。具体的には、角度 2θ が 16° ないし 20° の範囲、角度 2θ が 21° ないし 27° の範囲、角度 2θ が 28° ないし 31° の範囲で主ピークの強度比 (peak ratio) が相違している。

実施例では角度 2θ が 16° ないし 20° の範囲に2つのピークが表れ、2つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、または同等である。

また、角度 2θ が 21° ないし 27° の範囲に表れる4つの主要ピークの強度差が5%以内で、各ピークの強度が同等の値を有する。

また、角度 2θ が 28° ないし 31° の範囲に2つのピークが表れ、2つのピークのうち、小さい 2θ 値に表れるピークの強度が、大きい 2θ 値に表れるピークの強度より小さいか、または同じである。

各化合物が固有のXRDパターンを示すということは、実施例と比較例のリチウムイオン伝導性硫化物は結晶構造が全く違うことを示している。

【0034】

<実験例3> ラマン分光分析

図3は、実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) のラマン分光の分析結果である。

ラマン分光分析は一般的に固体、粉体などの状態を把握するために用いられる。

比較例は 400 cm^{-1} の近くで特徴的な非対称ピークが検出された。ピークが非対称という点で、複素成分の混合ピークであることが分かる。具体的に、 425 cm^{-1} 、 410 cm^{-1} 、 390 cm^{-1} のピークはそれぞれ PS_{43}^- 、 $\text{P}_2\text{S}_{74}^-$ 、 P_2S_6 に帰属させることができる (M. Tachez, J. P. Malugani, R. Mercier and G. Robert; Solid State Ionics Vol. 14, P. 181 (1984))。

比較例は最大強度のピークが 400 cm^{-1} ないし 410 cm^{-1} の範囲に表れたのに対して、実施例では最大強度のピークが 415 cm^{-1} ないし 425 cm^{-1} に表れた。

したがって、実施例のリチウムイオン伝導性硫化物は比較例と差別化された結晶構造を持つことを確認することができた。

【0035】

10

20

30

40

50

< 実験例 4 > リチウムイオン伝導度の測定

図4は、実施例及び比較例で製造したリチウムイオン伝導性硫化物 ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) のリチウムイオン伝導度の測定結果である。

リチウムイオン伝導度の測定は、リチウムイオン伝導性硫化物を250℃で100 MPaの圧力をかけて測定用成型体(直径6 mm、厚さ0.6 mm)を作り、成型体を常温で交流インピーダンス測定する方法で行った。

比較例は $2.35 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のリチウムイオン伝導度を示すことに対して、実施例は $3.34 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と測定された。

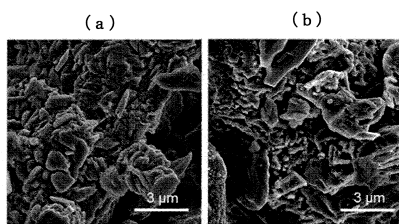
従って、低温粉碎段階を経てリチウムイオン伝導性硫化物を製造すると、リチウムイオン伝導度が約42%向上する。これは低温粉碎段階によってリチウムイオン伝導性硫化物がより微粒子化され、均一に分布された結晶構造を持つためである。

10

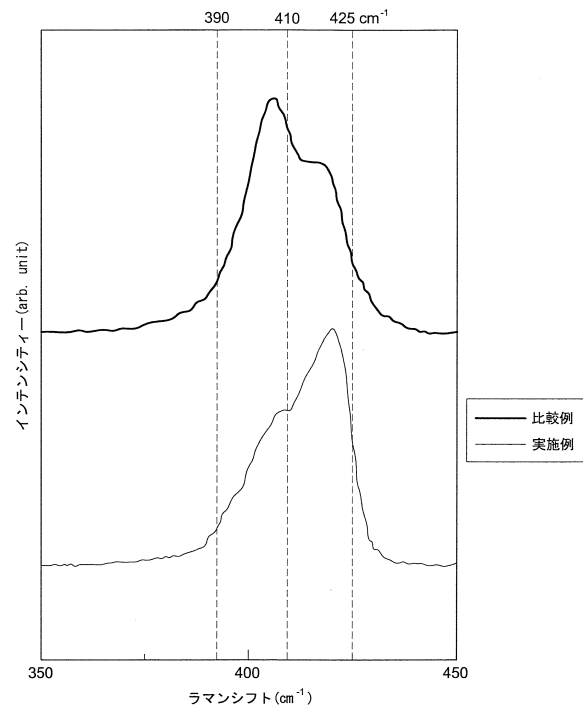
【0036】

以上、本発明の実施例について詳しく説明したが、本発明の権利範囲は前述の実施例に限定されることなく、特許請求の範囲で定義している本発明の基本概念を利用した当業者の多様な変形及び改良形態も本発明の権利範囲に含まれる。

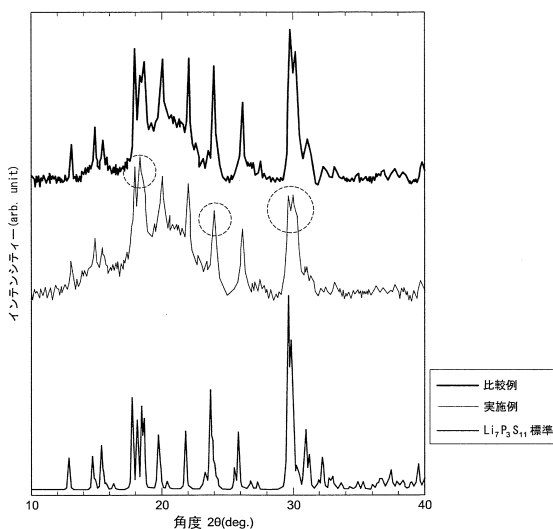
【図1】



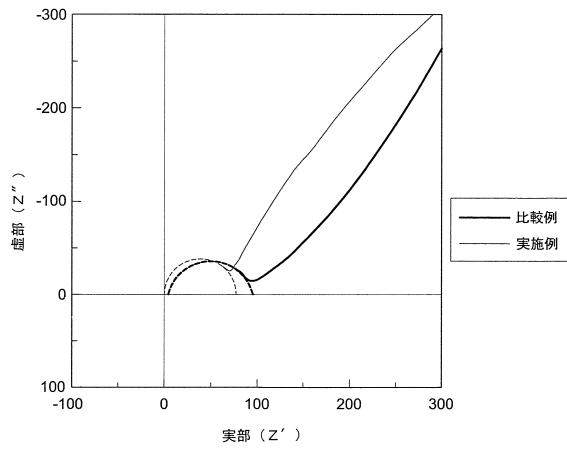
【図3】



【図2】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 張, 容 準
大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 九美路 100, 1002-201
- (72)発明者 成, 柱 詠
大韓民国 京畿道 水原市 靈通区 ドンスウォン路 448, 106-1104
- (72)発明者 李, 庸 誠
大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 ドンパンギョ路 122, 209-1003
- (72)発明者 李, 豪 澤
大韓民国 ソウル市 瑞草区 ソチョジュンアン路 200, 14-205
- (72)発明者 金, ヒョン 哲
大韓民国 ソウル市 城北区 ファラン路 14ギル, 5
- (72)発明者 李, 鍾 鎬
大韓民国 ソウル市 城北区 ファラン路 14ギル, 5
- (72)発明者 鄭, フン 基
大韓民国 ソウル市 城北区 ファラン路 14ギル, 5
- (72)発明者 趙, 秀 英
大韓民国 ソウル市 城北区 ファラン路 14ギル, 5

審査官 北嶋 賢二

- (56)参考文献 特開2013-055036(JP, A)
特開昭62-240589(JP, A)
特開2008-004459(JP, A)
特開2014-102987(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00
H01B 1/06
H01M 10/052
H01M 10/0562
C01B 25/14