

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3744665号  
(P3744665)

(45) 発行日 平成18年2月15日(2006.2.15)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl.			F I		
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 B	1/06	A
CO 3 C	3/32	(2006.01)	CO 3 C	3/32	
CO 3 C	4/14	(2006.01)	CO 3 C	4/14	
HO 1 M	10/36	(2006.01)	HO 1 M	10/36	A

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-339169	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成9年12月9日(1997.12.9)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開平11-176236		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成11年7月2日(1999.7.2)	(73) 特許権者	598014814
審査請求日	平成13年7月23日(2001.7.23)		株式会社コンボン研究所
			愛知県名古屋市西区則武新町四丁目1番35号
		(74) 代理人	100081776
			弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	菅野 了次
			神戸市東灘区向洋町中5丁目5-534-718
		審査官	原 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン伝導性固体電解質および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $Li_2S - GeS_2 - X$  (ただし、 $X$ は  $Ga_2S_3$ 、 $ZnS$  の少なくとも一種を表す。) で表される複合化合物としてのリチウムイオン伝導性物質を含有することを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項2】

前記リチウムイオン伝導性物質は結晶質である請求項1記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項3】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $Li_2S : GeS_2 : X = (6 \sim 0.25) : (0 \text{ 超} \sim 1) : (0 \text{ 超} \sim 1)$  である請求項1記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。 10

【請求項4】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $Li_2S : GeS_2 : X = (2.2 \sim 2.3) : (0.5 \sim 0.8) : (0.1 \sim 0.25)$  である請求項1記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項5】

前記リチウムイオン伝導性物質は図1に示す  $1/2 Li_2S$ 、 $GeS_2$  および  $1/2 Ga_2S_3$  からなる三角座標の点A ( $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.3 : 0.8 : 0.1$ )、点B ( $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.5 : 0.4 : 0.3$ )、点C ( $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.3 : 0.4 : 0.3$ ) および点D ( $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.3 : 0.4 : 0.3$ ) 20

$2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.1 : 0.8 : 0.1$ ) で囲まれた組成をもつ請求項 1 記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 6】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.2 : 0.8 : 0.1$  である請求項 1 記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 7】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.225 : 0.75 : 0.125$  である請求項 1 記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 8】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.25 : 0.7 : 0.15$  である請求項 1 記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。 10

【請求項 9】

前記リチウムイオン伝導性物質は  $\text{Li}_{4-2y}\text{Ge}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}_4$  であり、前記  $y$  は  $0 < y < 0.1$  である請求項 1 記載のリチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 10】

一般式  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{X}$  (ただし、 $\text{X}$  は  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{ZnS}$  の少なくとも一種を表す。) で表される複合化合物としてのリチウムイオン伝導性物質からなる固体電解質と正極および負極からなることを特徴とする固体電解質リチウム電池。

【請求項 11】

前記正極は正極活物質と前記リチウムイオン伝導性物質との混合物からなり、前記負極は負極活物質と前記リチウムイオン伝導性物質との混合物とからなる請求項 10 記載の固体電解質リチウム電池。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質電池、コンデンサ、固体エレクトロクロミック表示素子等の固体電気化学素子の電解質として利用されるリチウムイオン伝導性物質および固体電解質リチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

次世代リチウム二次電池として、安全性が高い固体電解質リチウム電池の開発が進められている。固体電解質となる材料はできるだけ導電率が高く、化学的電気化学的に安定である必要がある。安定性で最も期待されている材料は結晶性固体電解質であるが、伝導性の高い結晶性物質はみいだされていない。 30

【0003】

これまでの固体電解質の研究は、高温で存在する高イオン導電体状態をいかに低温まで安定に存在させるか、その様な物質をいかに合成するかを試みる探索研究の歴史でもある。その探索は結晶質物質にはじまり、ガラス、ポリマー系に広がっている。

次世代の高エネルギー密度リチウム二次電池の開発において、導電率が高く、化学的電気化学的安定性にも優れる無機ガラス系電解質、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 系 (特開平 4 - 202024 号公報) および  $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{LiI}$ 系 (特開昭 59 - 15177 0 号公報) が報告されている。 40

【0004】

ガラス固体系電解質の利点は、合成が容易であること、物質設計が比較的容易であること、イオン伝導性が等方的であり実際の電解質に用いる場合に使用しやすいことなどがあげられる。ガラス生成時の冷却速度を制御するとガラス化範囲が広がり、リチウムイオン伝導に適した組成、構造を達成することが出来る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

結晶質固体電解質と非晶質固体電解質とは、その物質設計において基本とする発想の拠り 50

所が異なっているとされてきた。非晶質固体の物質設計の自由度は、結晶質固体よりはるかに大きい。しかし、結晶質固体において、イオン導電に適した構造がもし形成されるのであれば、非晶質固体電解質よりイオン伝導性、化学的、電気化学的安定性にはるかに優れた物質が存在しうる。

#### 【0006】

現在、最高のイオン導電率を室温で示す物質は結晶質の  $Rb_4Cu_{14}I_7Cl_{13}$  である。そのイオン導電率は対応するガラス系銀及び銅固体電解質より数桁以上優れ、しかも室温での導電率は液体のそれよりも大きい。この結晶質および非晶質の関係を考えると、 $SiS_4$  や  $PO_4$  四面体を基本構造とするガラス固体電解質が存在している以上、相当する結晶質固体電解質が存在すると考えることができる。そして、その結晶質物質が銀や銅イオン導電体との類推から、ガラス質物質よりさらに高いイオン伝導性を示すであろうと考えることも、当然である。

10

#### 【0007】

一方、セラミックスイオン導電体として有名な物質には、通常  $LISICON$  と呼ばれる酸化物がある。この物質では  $SiO_4$ 、 $PO_4$ 、 $ZnO_4$  四面体からなる骨格構造を形成し、その中をリチウムイオンが拡散する。このような酸化物の物質群は、鉱物として地球上に存在するためによく知られている。しかし  $SiS_4$  や  $PS_4$  四面体を基本構造とする結晶質物質は天然に存在することがないために、物質群として知られていない。そこで本発明者はこのような新規物質群を研究対象とした。

#### 【0008】

そして、 $SiS_4$  や  $PO_4$ 、 $PS_4$ 、 $PN_4$  四面体を基本構造とする結晶質物質の探索を行い、リチウムイオン拡散に適した物質系の構築と二次電池用固体電解質への応用を目指した。

20

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

発明者は、 $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2 - ZnS$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5$  三成分新物質探索を行い、探索した固体電解質の電気化学特性を明らかにした。そして、 $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$  系イオン導電体では、室温での導電率が  $6.49 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  の非常に高いイオン導電率を示すことを発見し、本発明に至ったものである。

30

#### 【0010】

すなわち、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、一般式  $Li_2S - GeS_2 - X$  (ただし、 $X$  は  $Ga_2S_3$ 、 $ZnS$  の少なくとも一種を表す。) で表される 複合化合物として のリチウムイオン伝導性物質を含有することを特徴とする。

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は従来のリチウムイオン固体電解質と組成の異なる新規物質である。そして本発明のリチウムイオン伝導性物質は結晶質であり、かつ特定の組成のもので、室温での導電率が  $6.49 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  という非常に高いイオン導電率を示す。

#### 【0011】

本発明の固体電解質リチウム電池は、前記したリチウムイオン伝導性物質を固体電解質として用いるもので、この固体電解質と正極および負極から構成される。電解質が高いイオン伝導性をもつ結晶性の固体であるため、高温安定性および安全性に優れたリチウム電池となり得る。

40

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は一般式  $Li_2S - GeS_2 - X$  で表される。ここで  $X$  は  $Ga_2S_3$ 、 $ZnS$  の少なくとも一種を表す。このリチウムイオン伝導性物質は結晶質とすることができる。

#### 【0013】

本願出願時までの研究では、このリチウムイオン伝導性物質として、 $Li_2S : GeS_2 :$

50

$X = (6 \sim 0.25) : (0 \text{ 超} \sim 1) : (0 \text{ 超} \sim 1)$  であるのが好ましい。さらに好ましくは、 $Li_2S : GeS_2 : X = (2.2 \sim 2.3) : (0.5 \sim 0.8) : (0.1 \sim 0.25)$  である。

Xとして $Ga_2S_3$ を採用した場合、このリチウムイオン伝導性固体電解質は、図1に示す $1/2 Li_2S$ 、 $GeS_2$ および $1/2 Ga_2S_3$ からなる三角座標の点A、点B、点Cおよび点Dで囲まれた組成をもつものとするのが好ましい。ここで点Aの組成は $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.3 : 0.8 : 0.1$ 、点Bの組成は $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.5 : 0.4 : 0.3$ 、点Cの組成は $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.3 : 0.4 : 0.3$ 、点Dの組成は $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3 = 2.1 : 0.8 : 0.1$ である。

#### 【0014】

図1の点A、点B、点Cおよび点Dで囲まれた組成域で新規の化合物が確認された。この新規化合物は斜方晶で、 $a = 7.943$ 、 $b = 13.779$ 、 $c = 6.160$ で全ての反射に指数をつけることができた。また、図1における三角座標の $Li_2S$ 過剰の領域では $Li_2S$ が、不足の下側の領域では $LiGaS_2$ が、また $GeS_2$ が過剰に存在する左側の領域では $Li_4GeS_4$ が、 $Ga_2S_3$ が過剰に存在する右側の領域では $Li_5GaS_4$ が存在した。新規の化合物は、点A、点B、点Cおよび点Dで囲まれた組成域で固溶域が存在することが明らかになった。なお、この固溶体は $Li_{4+x+d}(Ge_{1-x}Ga_x)_{1-d} \cdot S_4$ で表すことができる。ここで $x$ は $0.2 < x < 0.6$ である。

#### 【0015】

この一般式 $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 系のリチウムイオン伝導性固体電解質では、 $Li_2S : GeS_2 : Ga_2S_3$ が $2.2 : 0.8 : 0.1$ の組成のもの、 $2.225 : 0.75 : 0.125$ の組成のもの、および、 $2.25 : 0.7 : 0.15$ の組成のものが高いリチウムイオン伝導性を示した。

Xとして $ZnS$ を採用した場合、このリチウムイオン伝導性固体電解質は、 $Li_{4-2y}Ge_{1-y}Zn_yS_4$ で表すことができる。ここで $y$ は $0 < y < 0.1$ とするのが好ましい。 $Li_2S : GeS_2 : ZnS = 1 : 1 : 1$ で単一相からなる結晶が得られる。

#### 【0016】

本発明の固体電解質リチウム電池は前記したリチウムイオン伝導性物質を固体電解質として用いる電池である。この固体電解質リチウム電池の陽極および陰極としては $LiCOO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ カーボン、 $SnO_2$ 、 $In$ などを用いることができる。なお、正極は正極活物質とリチウムイオン伝導性物質との混合物で、負極は負極活物質とリチウムイオン伝導性物質との混合物で構成するのが望ましい。

#### 【0017】

##### 【実施例】

(a) リチウムイオン伝導性物質の合成

(実施例としての $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 系リチウムイオン伝導性物質の合成)

出発物質として $Li_2S$  (高純度化学研究所、99% up)、 $GeS_2$  (高純度化学研究所、99.99% up)、 $Ga_2S_3$  (高純度化学研究所、99.99%)を用いた。アルゴン置換ドライボックス中で適量を秤量し、アルミナ乳鉢と乳棒を用いて混合した。

#### 【0018】

合成は、粉末による合成とペレットによる合成の二種類を行った。粉末合成では粉末試料を炭素コーティングしたシリカチューブ (内径6.5mm、肉厚0.8mm) 中に真空封入した。ペレットによる合成では混合した試料を直径7.1mmのペレットに成型し、これを炭素コーティングしたシリカチューブ (内径3.5mm、肉厚0.8mm) に真空封入した。その後700～8時間反応を行った。炭素のコーティングはアセトン少量シリカチューブ内に入れ、950℃に保った電気炉で急熱することによって行った。

(実施例としての $Li_2S - GeS_2 - ZnS$ 系リチウムイオン伝導性物質の合成)

出発物質として $Li_2S$  (高純度化学研究所、99%)、 $GeS_2$  (高純度化学研究所、99.99%)、 $ZnS$  (ナカライテスク、99.9%)を用いた。合成方法は前記した $Li_2S - GeS_2 - Ga_2S_3$ 系リチウムイオン伝導性物質の合成と同様に合成した。

10

20

30

40

50

(参考例としての  $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$  系リチウムイオン伝導性物質の合成)

出発物質として  $\text{Li}_2\text{S}$  (高純度化学研究所、99%)、 $\text{SiS}_2$  (高純度化学研究所、99.99%)、 $\text{P}_2\text{S}_5$  (高純度化学研究所、98%) を用いた。合成方法は前記した  $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  系リチウムイオン伝導性物質の合成と同様にして合成した。

(b) 粉末 X 線回折測定

合成した試料の固定及び構造解析用のデータ収集には粉末 X 線回折測定を用いた。X 線回折装置は理学電器(株)のガイガーフレックス RAD-IA を使用した。アルゴン雰囲気下で測定するため、7  $\mu\text{m}$  の厚さのアルミニウム箔とパラフィルムで密封したステンレス製の特別なホルダーを使用した。データは管電圧 40 kV、管電流 150 mA、測定範囲  $10^\circ - 2110^\circ$ 、ステップ間隔  $0.04^\circ$  で各サンプリング位置で FT 測定を行うステップスキャン法によって収集した。構造解析にはプログラム RIETAN 97B を使用した。

10

(c) イオン導電率測定

イオン導電率の測定は交流インピーダンス法を用いた。測定にはソーラートロン社製のインピーダンス/ゲインフェーズアナライザ S11260 を使用した。試料は合成したペレットの表面を紙ヤスリで磨き、電極として金ペーストを塗布した。その後、真空中で 130  $^\circ\text{C}$  3 時間で金ペーストの有機溶媒を乾燥させ、シリカチューブ内(内径 8.5 mm、肉厚 0.8 mm) 中に真空封入し、焼き付けを行った。測定は  $\text{N}_2$  (99.999%) 雰囲気下で行った。データは印加電圧 10 mV、積算時間 7 秒、1 Hz から 10 MHz 或いは 0.1 Hz から 1 MHz の周波数範囲で 50 点を、室温から 300  $^\circ\text{C}$  の温度範囲で収集した。測定データの解析にはプログラム ZPlot を使用した。

20

(d) 分解電圧測定

分解電圧の測定には試料に 0 V から 10 V の電位範囲で定電位をかけ、その時の電流値を読み取ることで収集した。

(e) 全固体電池作成

正極は  $\text{LiCoO}_2$  0.1 g と合成した固体電解粉末 0.135 g、導電材としてアセテレンブラック 0.01 g を混合し、正極材とした。負極は粉末インジウム 0.1 g と合成したリチウムイオン伝導性物質 0.065 g を混合し、負極材とした。

【0019】

前記した正極材とリチウムイオン伝導性物質 0.7 g と負極材とを三層に積層して、全固体電池を作成した。

30

(f) 結果

(f-a)  $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  系リチウムイオン伝導性物質の合成と固定

図 1 に  $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  三成分系の三角座標図を示す。図 1 中、 $\bullet$  印が付されている位置が合成した物質の組成を示す。点 A、点 B、点 C および点 D で囲んだ領域の組成で合成した物質の X 線回折図形は、新規化合物による図形を示した。ここで点 A の組成は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2 : 3 : 0.8 : 0.1$ 、点 B の組成は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.5 : 0.4 : 0.3$ 、点 C の組成は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.3 : 0.4 : 0.3$ 、点 D の組成は  $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.1 : 0.8 : 0.1$  である。

40

【0020】

図 2 にこの X 線回折図形を示す。この回折図形の指数づけを図 3 に示す。この回折図形は、斜方晶、 $a = 7.943$ 、 $b = 13.779$ 、 $c = 6.160$  で指数をつけることができた。また、この新規物質には広い固溶領域が存在した。点 A、B、C および D で囲まれた領域の上側 ( $\text{Li}_2\text{S}$  過剰) では  $\text{Li}_2\text{S}$ 、下側 ( $\text{Li}_2\text{S}$  不足) では  $\text{LiGaS}_2$ 、左側 ( $\text{GeS}_2$  過剰) では  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$ 、右側 ( $\text{Ga}_2\text{S}_3$  過剰) では  $\text{Li}_5\text{GaS}_4$  が確認された。この固溶体は  $\text{Li}_{4+x+d}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1-d} \cdot \text{S}_4$  で表すことができ、 $0.2 < x < 0.6$  の固溶領域が確認できた。また x の減少に伴い a 軸、b 軸は減少した。

【0021】

図 4 に  $\text{Li}_{4+x+d}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{1-d} \cdot \text{S}_4$  で表わされ、x が 0.2、0.25、0.3

50

、0.4および0.5とした組成の各物質のイオン導電体の導電率の温度依存を示す。図4よりGeS<sub>2</sub>の増加にともない導電率は増加し、Li<sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> : Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 2.2 : 2.5 : 0.75 : 0.125の組成(Li<sub>4.34</sub>Ge<sub>0.73</sub>Ga<sub>0.24</sub>S<sub>4</sub>)で $\sigma = 6.49 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (室温)を示した。

#### 【0022】

図5に組成の変化に伴う室温での導電率と活性化エネルギーの変化を示す。室温での導電率はGeS<sub>2</sub>が増加するに従い高くなり、GeS<sub>2</sub> : Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 7.5 : 2.5で最大値を示している。逆に活性化エネルギーはGeS<sub>2</sub>が増加するに従い、小さくなりGeS<sub>2</sub> : Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 7.5 : 2.5で最小値が31.8 kJになり、150以上では18.2 kJで高イオン導電体に特有の非常に小さな活性化エネルギーを示した。

10

#### 【0023】

また、Li<sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> : Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 2.2 : 0.8 : 0.1に0~10Vの一定電位をかけたときに流れた電流値を測定した。電位を上げるに従って電流は徐々に増加したが、試料の分解に伴う急激な電流の増加は見られず、また流れている電流も非常に小さいことから10Vまで安定であると考えられる。

(f-b) Li<sub>2</sub>S - GeS<sub>2</sub> - Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>系リチウムイオン伝導性物質を固体電解質とした全固体電池

固体電解質としてLi<sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> : Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 2.25 : 0.7 : 0.15を使用した。全固体電池のインピーダンスCole-Coleプロットを図6に示す。二つの円弧が存在し、一つ目の円の容量が $1.88 \times 10^{-10} \text{ F}$ 、二つ目の円弧の容量が $10^{-5} \text{ F}$ であることから、一つ目の円弧が電解質抵抗で二つ目の円弧が電極部に起因する抵抗であると思われる。電解質部に関連する一つ目の円はきれいな半円であり、これより求めた抵抗の値は7kΩと小さい値を示した。(f-c) Li<sub>2</sub>S - GeS<sub>2</sub> - ZnS系リチウムイオン伝導性物質の合成と固定図7にLi<sub>2</sub>S - GeS<sub>2</sub> - ZnS系リチウムイオン伝導性物質のX線回折図形を示す。ZnSが増加するに従いLi<sub>2</sub>GeZnS<sub>4</sub>のピークが増加しLi<sub>2</sub>S : GeS<sub>2</sub> : ZnS = 1 : 1 : 1で単一相を得た。

20

#### 【0024】

また、空間群、原子座標に酸化物Li<sub>2</sub>GeZnO<sub>4</sub>の値を使用したLi<sub>2</sub>GeZnS<sub>4</sub>のリートベルト解析の結果、S = 2.277と信頼性に足る解析結果を得ることができ、硫化物と酸化物の構造が類似していることが明らかになった。

30

Li<sub>2</sub>GeZnS<sub>4</sub>はLiS<sub>4</sub>、GeS<sub>4</sub>、ZnS<sub>4</sub>の四面体がc軸方向に頂点共有をする骨格構造を持つ。四面体の向きが一定方向を向いており、低温相 - Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の構造と同形である。

(f-d) Li<sub>2</sub>S - SiS<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系リチウムイオン伝導性物質の合成と固定合成した試料のX線回折の結果、Li<sub>2</sub>S : SiS<sub>2</sub> : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> = 2.0 : 0.8 : 0.1付近で新規固溶体を見出すことができた。

#### 【0025】

##### 【発明の効果】

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は結晶性とすることができかつリチウムイオン伝導性が高い。このリチウムイオン伝導性固体電解質は固体電解質リチウム電池の固体電解質として高温安定性、安全性に優れている。

40

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】Li<sub>2</sub>S - GeS<sub>2</sub> - Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>三成分系の三角座標図である。

【図2】図1に示す点A、点B、点Cおよび点Dで囲んだ領域の組成で合成した物質のX線回折図形を示す。

【図3】図2に示す回折図形の指数づけを示す図である。

【図4】実施例のLi<sub>4+x+d</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>1-d</sub>·S<sub>4</sub>で表わされる物質のイオン導電体の導電率の温度依存を示す線図である。

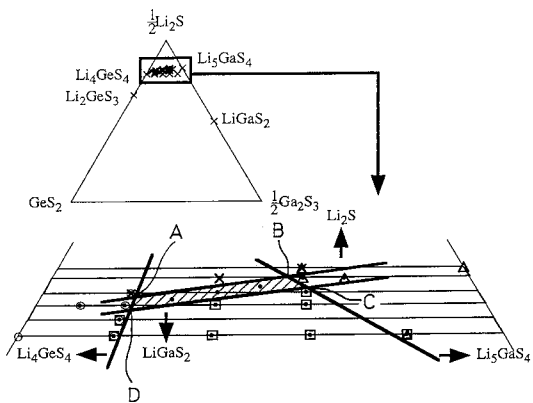
【図5】実施例のLi<sub>4+x+d</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>1-d</sub>·S<sub>4</sub>で表わされる物質の導電率と活性化エネルギーを示す。

50

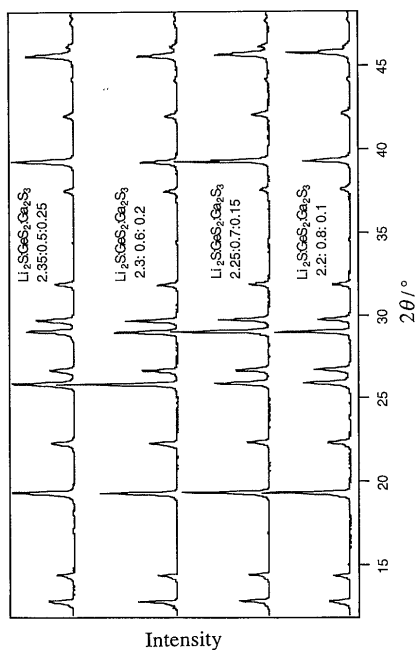
【図6】固体電解質として $\text{Li}_2\text{S} : \text{GeS}_2 : \text{Ga}_2\text{S}_3 = 2.25 : 0.7 : 0.15$ を使用した全固体電池のインピーダンスcole-coleプロットを示す。

【図7】 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{ZnS}$ 系リチウムイオン伝導性物質のX線回折図形を示す。

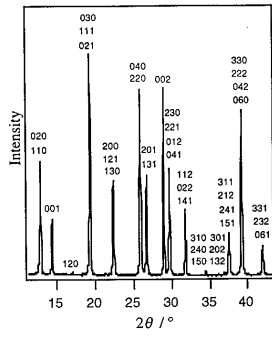
【図1】



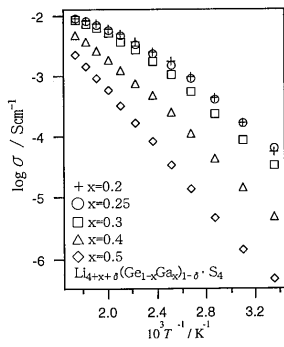
【図2】



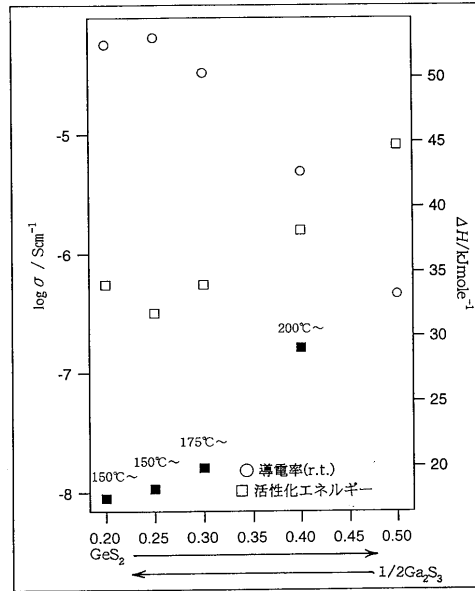
【 図 3 】



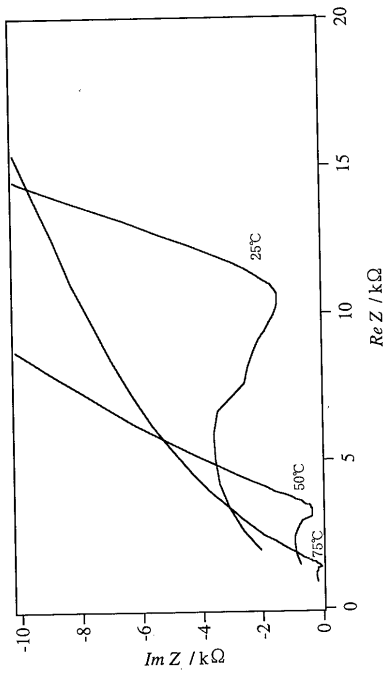
【 図 4 】



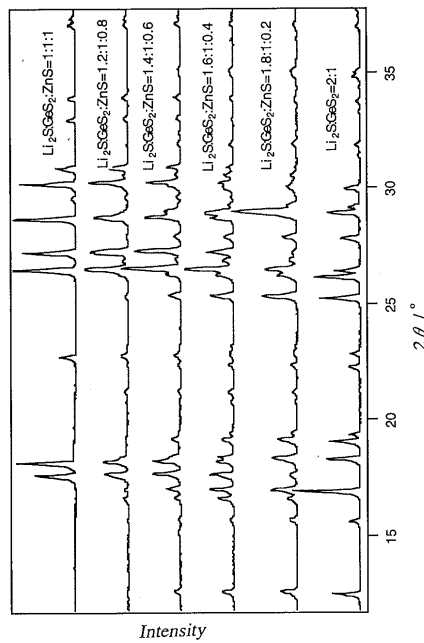
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-283156(JP,A)  
特開平06-279049(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/06-1/10

C03C 3/32,4/14

H01M 10/36