(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B1)　(11)特許番号

特許第4948659号
(P4948659)

(45)発行日　平成24年6月6日(2012.6.6)　(24)登録日　平成24年3月16日(2012.3.16)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| H01M 10/0562 | (2010.01) | H01M | 10/00 | 107 |
| H01M 10/052 | (2010.01) | H01M | 10/00 | 102 |
| H01B 13/00 | (2006.01) | H01B | 13/00 | Z |
| C01B 17/22 | (2006.01) | C01B | 17/22 | |

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2011-87953(P2011-87953)
(22)出願日　平成23年4月12日(2011.4.12)
審査請求日　平成23年7月20日(2011.7.20)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都品川区大崎１丁目１１番１号
(74)代理人　110000707
特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
(72)発明者　宮下　徳彦
埼玉県上尾市原市１３３３－２　三井金属鉱業株式会社　総合研究所内

審査官　守安　太郎

(56)参考文献　特開２００９－１７６４８４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４１２６６６６（ＵＳ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウムの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
リチウムイオン電池の固体電解質材料として用いるリチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法であって、炭酸リチウム粉末と、硫黄（Ｓ）を含有するガスとを乾式にて接触させると共に、前記炭酸リチウムを加熱することにより、硫化リチウム粉末を得る硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法において、
炭酸リチウム粉末を粉砕して炭酸リチウム粉末の粒径を小さくする工程を有し、このようにして粒径を小さくした炭酸リチウム粉末を用いることにより、得られる硫化リチウム粉末の粒径を小さくすることを特徴とする微粒硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法。
【請求項２】
炭酸リチウム粉末を粉砕して炭酸リチウム粉末の粒径を小さくする工程において、目的とする微粒硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）の１／３～２／３の平均粒径（$D_{50}$）の炭酸リチウム粉末を得、当該炭酸リチウム粉末を用いて硫化リチウム粉末を得ることを特徴とする請求項１記載の微粒硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法。
【請求項３】
炭酸リチウム粉末を粉砕して炭酸リチウム粉末の粒径を小さくする工程において、平均粒径（$D_{50}$）８μｍ～１２μｍの炭酸リチウム粉末を得、当該炭酸リチウム粉末を用いることにより、平均粒径（$D_{50}$）２０μｍ以下の硫化リチウム粉末を得ることを特徴とする請求項１記載の微粒硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法。
【請求項４】

炭酸リチウム粉末を粉砕して炭酸リチウム粉末の粒径を小さくする工程において、平均粒径（$D_{50}$）４μｍ～６μｍ炭酸リチウム粉末を得、当該炭酸リチウム粉末を用いることにより、平均粒径（$D_{50}$）１０μｍ以下の硫化リチウム粉末を得ることを特徴とする請求項１記載の微粒硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法。

【請求項５】

炭酸リチウム粉末を粉砕して炭酸リチウム粉末の粒径を小さくする工程において、平均粒径（$D_{50}$）０．８μｍ～１．２μｍ炭酸リチウム粉末を得、当該炭酸リチウム粉末を用いることにより、平均粒径（$D_{50}$）２μｍ以下の硫化リチウム粉末を得ることを特徴とする請求項１記載の微粒硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、リチウムイオン電池の固体電解質として好適に用いることができる硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

リチウムイオン電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池であり、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車（ＥＶ）やハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ）などに搭載される大型電池へも応用されている。

【０００３】

この種のリチウムイオン電池は、正極、負極、及びこの両電極に挟まれたイオン伝導層から構成され、当該イオン伝導層には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルムからなるセパレータに非水系の電解液を満たしたものが一般的に用いられている。

ところが、このように電解質として、可燃性の有機溶剤を溶媒とする有機電解液が使用されているため、揮発や漏出を防ぐための構造・材料面での改善が必要であったほか、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善も必要であった。

これに対し、硫化リチウム（$Li_2S$）などを原料として用いた固体電解質を用いて、電池を全固体化してなる全固体型リチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化を図ることができ、製造コストや生産性に優れたものとすることができる。

【０００４】

固体電解質の材料として好適な硫化リチウム（$Li_2S$）は、天然鉱産物としては産出しないため、合成する必要がある。

この種の硫化リチウムの製造方法としては、従来、例えば１）不活性ガス雰囲気あるいは真空下で、硫酸リチウムを庶糖、澱粉などの有機物で加熱還元する方法や、２）不活性ガス雰囲気あるいは真空下で、硫酸リチウムをカーボンブラックや黒鉛粉末で加熱還元する方法、３）硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中で加熱分解する方法、４）金属リチウムと硫化水素や硫黄蒸気とを常圧や加圧下で加熱し直接反応させる方法などが知られている。

【０００５】

例えば特許文献１には、硫化リチウムの新たな合成法として、水酸化リチウムとガス状硫黄源との反応によって硫化リチウムを合成する硫化リチウムの製造方法であって、水酸化リチウムを粒子の直径が０．１ｍｍから１．５ｍｍの粉体とし、反応時の加熱温度を１３０℃以上、４４５℃以下とすることを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提案されている。

【０００６】

また、特許文献２には、水酸化リチウムと炭化水素系有機溶媒からなるスラリー中に、硫化水素ガスを吹き込み、水酸化リチウムと硫化水素を反応させ、反応により生じる水を、スラリーから除去しながら反応を継続し、系内の水分が実質的に無くなった後、硫化水素の吹き込みを止め、不活性ガスを吹き込むことを特徴とする硫化リチウムの製造方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平０９－２７８４２３号公報

【特許文献２】特開２０１０－１６３３５６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

有機溶媒を用いる湿式法による合成法では、有機溶媒の除去工程が必要となるばかりか、圧力容器が必要となるため、合成装置が大型化してコスト高となってしまう。この点、乾式法による合成であれば、設備コストを抑えることができる。

しかし、乾式法においては、従来提案されていたようにＬｉ原料として水酸化リチウムを用いた場合、水酸化リチウムは吸湿性が高いため、凝集し易くて取り扱いが難しいばかりか、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）の微粉化を図ることが難しいという課題を抱えていた。

【０００９】

そこで本発明は、乾式方法で硫化リチウム（$Li_2S$）を製造する方法において、より容易かつ低コストで硫化リチウム（$Li_2S$）を製造することができ、しかも、リチウムイオン電池の固体電解質として優れた性能を発揮し得るように、硫化リチウム（$Li_2S$）の微粉化を図ることができる、新たな硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法を提案せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は、リチウムイオン電池の固体電解質材料として用いるリチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法であって、炭酸リチウム粉末と、硫黄（Ｓ）を含有するガスとを乾式にて接触させると共に、前記炭酸リチウムを加熱することにより、硫化リチウム粉末を得ることを特徴とするリチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法を提案する。

【００１１】

本発明が提案する製造方法によれば、乾式状態で硫化リチウム（$Li_2S$）を製造することができるため、より容易かつ低コストで製造することができる。しかも、Ｌｉ原料としての炭酸リチウムは、発火性も吸湿性もないため、取り扱いが容易であるばかりか、炭酸リチウム粉末を微粒化することによって、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）を微粒化することができるから、リチウムイオン電池の固体電解質としての反応性をより一層高めることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下に本発明の実施形態について詳細に述べるが、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

【００１３】

＜本硫化リチウム製法＞

本実施形態に係る硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法（以下「本硫化リチウム製法」と称する）は、炭酸リチウム粉末と、硫黄（Ｓ）を含有するガス（「Ｓ含有ガス」と称する）とを乾式にて接触させると共に、前記炭酸リチウムを加熱することにより、硫化リチウム粉末を得ることを特徴とする方法である。

【００１４】
（原料）
炭酸リチウム粉末は、水酸化リチウムなどのような吸湿性がなく、粒径を調整することができ、特に粒径を小さくすることができるなど、他のリチウム塩の粉末に比べて有利な特徴を有している。
【００１５】
炭酸リチウムをＳ含有ガスと効率よく反応させるため、粉末形態における炭酸リチウムの粒子径を微粒化するのが好ましい。原料としての炭酸リチウム粉末の粒径を調整することで、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）の粒径を調整することができる。すなわち、炭酸リチウム粉末を微粒化することで、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）の微粒化を図ることができる。例えば炭酸リチウム粉末の平均粒径（$D_{50}$）を１μｍ程度とすれば、得られる硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を１．５μｍ～３μｍ程度とすることができる。
このように硫化リチウム（$Li_2S$）の微粒化を図ることができれば、固体電解質の反応性を高めることができる。特に硫化リチウム（$Li_2S$）の平均粒径（$D_{50}$）を２０μｍ以下とすることにより、硫化リチウム（$Li_2S$）の反応性を高めることができる。
平均粒径（$D_{50}$）が２０μｍ以下の微粒硫化リチウムを得るためには、目的とする微粒硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）の１／３～２／３の平均粒径の炭酸リチウムを用いればよく、より好ましくは２／５～３／５の平均粒径（$D_{50}$）の炭酸リチウムを用いるのがよい。より具体的には、例えば平均粒径（$D_{50}$）が８μｍ～１２μｍの炭酸リチウム粉末を用いれば、硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を２０μｍ以下とすることができ、炭酸リチウム粉末の平均粒径（$D_{50}$）を４μｍ～６μｍとすれば、硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を１０μｍ以下とすることができ、炭酸リチウム粉末の平均粒径（$D_{50}$）を０．８μｍ～１．２μｍとすれば、硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を２μｍ以下とすることができる。
【００１６】
Ｓ含有ガスとしては、硫化水素ガス（$H_2S$）や二硫化炭素ガス（$CS_2$）、或いは固体硫黄（Ｓ）を沸点以上まで加熱して気化させた硫黄ガスなどを挙げることができる。
なお、炭酸リチウムは分解すると酸化リチウム（$Li_2O$）となるため、Ｓ含有ガスと反応させる場合、Ｓ含有ガスとともに水素（Ｈ）や炭素（Ｃ）などの還元性ガスと混合させることで、酸化リチウム（$Li_2O$）が還元するため、酸素を含まない高純度な硫化リチウムを得ることができる。他方、Ｓ含有ガスとして硫化水素ガス（$H_2S$）や二硫化炭素ガス（$CS_2$）を用いる場合は、ガス成分として水素（Ｈ）や炭素（Ｃ）を含むため、酸素を含まない高純度な硫化リチウムを製造するにはより一層好ましい。
【００１７】
（接触方法）
炭酸リチウムとＳ含有ガスとの反応は乾式反応（固気反応）である。つまり、水等の溶媒を用いることなく、固体の炭酸リチウムとガスとを乾式状態で接触させて反応させる方法である。
【００１８】
反応式としては、Ｓ含有ガスとして$H_2S$含有ガスを用いた場合、次のようになる。
$Li_2CO_3+H_2S \rightarrow Li_2S+H_2O\uparrow+CO_2\uparrow$
また、Ｓ含有ガスとして$CS_2$ガスを用いた場合の反応式は、次のようになる。
$Li_2CO_3+1/2CS_2 \rightarrow Li_2S+3/2CO_2\uparrow$
【００１９】
炭酸リチウムを加熱しつつＳ含有ガスを供給すると、炭酸リチウムは分解しながらＳ含有ガスと反応する。この反応において、炭酸リチウム粉末の加熱は、炭酸リチウムが分解する温度以上で、かつ、炭酸リチウムが溶融しない温度領域に加熱するのが好ましい。
炭酸リチウムは通常７００℃以上で分解するが、Ｓ含有ガス、特に$CS_2$や$H_2S$が炭酸リチウムと接触することで分解反応を促進して分解温度を低下させるため、５００℃以

上、好ましくは６００℃以上であれば分解すると考えることができる。
他方、炭酸リチウムの融点は７２３℃であり、８００℃以上では溶解してしまうため、炭酸リチウム粉末の加熱は、５００℃～７５０℃、特に６００℃以上、或いは７２０℃以下の温度領域に加熱するのが好ましい。
【００２０】
上記反応を促進する有効な手段としては、炭酸リチウムの粒径を小さくして表面積を大きくしたり、反応生成物、上記反応式で言えば$H_2O$や$CO_2$を系外に送り出したりする方法を挙げることができる。
【００２１】
反応装置としては、連続式、バッチ式でも流動式でもよい。
【００２２】
供給するＳ含有ガスの濃度は、１０～１００ｖｏｌ％とするのが好ましい。なお、Ｓ含有ガスの濃度が１００ｖｏｌ％というのは、Ｓ含有ガスのみからなるガス、すなわち純ガスの意味であり、１００ｖｏｌ％未満の場合は、Ｓ含有ガスと、Ａｒや窒素等の不活性ガスや水素などの還元性ガスとの混合ガスの意味である。Ｓ含有ガスの濃度が１０ｖｏｌ％以上であれば、炭酸リチウムとの接触反応が十分に起こり、硫化リチウムを生成させることができ、炭酸リチウムの残存を防止することができる。よって、かかる観点から、Ｓ含有ガス濃度は１０ｖｏｌ％～１００ｖｏｌ％とするのがさらに好ましく、特に５０ｖｏｌ％～１００ｖｏｌ％とするのがさらに好ましい。
【００２３】
なお、未反応の$H_2S$や$CS_2$ガスは、有毒ガスであるため、排気ガスをバーナーなどで完全燃焼させた後、水酸化ナトリウム溶液で中和させて硫化ナトリウムなどとして処理するのが好ましい。
【００２４】
＜本硫化リチウムの用途＞
本硫化リチウム製法によれば、乾式方法で硫化リチウム（$Li_2S$）を製造することができるため、より容易かつ低コストで製造することができる。しかも、Ｌｉ原料としての炭酸リチウムは、発火性も吸湿性もないため、取り扱いが容易であるばかりか、炭酸リチウム粉末の粒径を調整することによって、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）の粒径を調整することもできる。特に、炭酸リチウム粉末の粒径を微粒化することで硫化リチウム（$Li_2S$）を微粒化することができ、微粒化した反応性が高い微粒硫化リチウム（$Li_2S$）を製造することができ、このような微粒硫化リチウム（$Li_2S$）を用いることにより、リチウムイオン電池の硫化物系固体電解質の作製をより一層容易とすることができる。
【００２５】
硫化リチウム（$Li_2S$）をリチウムイオン電池の硫化物系固体電解質として用いる場合、例えば硫化リチウムと五硫化二リン($P_2S_5$)、或いはその他の硫化物と、メカニカルミリング反応させて、例えば$Li_7P_3S_{11}$や$LiPS_4$などの固体電解質を作製することができる。この際、本硫化リチウム製法で得られる微粒化した硫化リチウム（$Li_2S$）を用いることにより、メカニカルミリング反応の時間を短縮化することができる。また、反応性が高いため，低温で目的とする生成相を作成することができる。
【００２６】
なお、固体電解質を作製するために、硫化リチウム（$Li_2S$）と反応させる物質としては、特に限定するものではない。例えば上記の五硫化二リン($P_2S_5$)のほか、硫化ケイ素（$SiS_2$）、硫化ゲルマニウム（$GeS_2$）などを挙げることができる。
【００２７】
＜用語の解説＞
本発明において「固体電解質」とは、固体状態のままイオン、例えば$Li^+$が移動し得る物質全般を意味する。
本発明において「Ｘ～Ｙ」（Ｘ、Ｙは任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「Ｘ以上Ｙ以下」の意と共に、「好ましくはＸより大きい」或いは「好ましくはＹよ

り小さい」の意も包含する。
また、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）或いは「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と記載した場合、「Ｘより大きいことが好ましい」或いは「Ｙより小さいことが好ましい」旨の意図を包含する。
【実施例】
【００２８】
以下、実施例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明はこれらに限定されて解釈されるものではない。
【００２９】
（炭酸リチウム及び硫化リチウムの粒径の測定方法）
炭酸リチウム及び硫化リチウムの粒度分布は、５００～５，０００倍のＦＥ－ＳＥＭ画像を用い、画像解析式粒度分布測定ソフトウェア(マウンテック社、Ｍａｃ－Ｖｉｅｗ、Ｖｅｒ．４）を用いた。粒度分布を測定するために用いた粒子数は約１，０００個程度であり、ソフトウェアの解析処理により得られたＨｅｙｗｏｏｄ径（投影面積円相当径）を採用し、この解析結果より体積基準による平均粒径（$D_{50}$）及び$D_{90}$を求めた。
【００３０】
＜実施例1＞
アルミナボート内に炭酸リチウム粉末（$D_{50}$＝４．１μｍ、$D_{90}$＝８．４μｍ）２ｇを充填し、ガス置換が可能な管状炉内に前記アルミナボートを装填した。そして、電気炉内を、Ｓ含有ガス（$H_2S$ガス、濃度１００ｖｏｌ％）で完全に置換させた後、電気炉の温度を加熱して７００℃、４時間を保持し、その後、自然冷却して電気炉内から試料（$L_2S$）を取り出した。
【００３１】
＜実施例２＞
実施例1で用いた炭酸リチウム粉末を、ビーズミルで粉砕処理を行なって微粒化した炭酸リチウム粉末（$D_{50}$＝０．９μｍ、$D_{90}$＝２．２μｍ）２ｇを、アルミナボート内に充填し、ガス置換が可能な管状炉内に前記アルミナボートを装填した。そして、電気炉内を、Ｓ含有ガス（$H_2S$ガス、濃度１００ｖｏｌ％）で完全に置換させた後、電気炉の温度を加熱して７００℃、４時間を保持し、その後、自然冷却して電気炉内から試料（$L_2S$）を取り出した。
【００３２】
＜実施例３＞
電気炉内加熱保持温度を、炭酸リチウムの分解温度よりも低い４８０℃とした以外は、実施例１と同様に行って試料（$L_2S$）を得た。
【００３３】
＜実施例４＞
電気炉内加熱保持温度を、炭酸リチウムの融点よりも高い８００℃とした以外は、実施例１と同様に行って試料（$L_2S$）を得た。
【００３４】
＜実施例５～７＞
電気炉内加熱保持温度を、表１に示した温度とした以外は、実施例１と同様に行って試料（$L_2S$）を得た。
【００３５】
＜実施例８＞
電気炉内のＳ含有ガスを、Ｓ含有ガス（$H_2S$ガス）と不活性ガス（Ａｒガス）との混合ガス（$H_2S$ガス濃度９０ｖｏｌ％、Ａｒガス濃度１０ｖｏｌ％）に変更した以外は、実施例２と同様に行って試料（$L_2S$）を得た。
【００３６】
＜実施例９＞
電気炉内のＳ含有ガスを、Ｓ含有ガス（$H_2S$ガス）と還元性ガス（$H_2$ガス）との混

合ガス（$H_2S$ガス濃度９０ｖｏｌ％、$H_2$ガス濃度１０ｖｏｌ％）に変更した以外は、実施例２と同様に行って試料（$L_2S$）を得た。

【００３７】

実施例１～９で得られた試料について、生成相をＸ線回折法で測定し、Ｌｉ／Ｓモル比及び純度をＩＣＰ発光分析法で測定し、炭素濃度を燃焼－赤外線吸収法で測定した。その結果を表１に示す。

【００３８】

【表１】

| 実施例 | 製造条件 | 硫化リチウム | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 加熱温度[℃] | 生成相(XRD) | Li/Sモル比 | 純度[%] | 炭素濃度[ppm] | 粒径[μm] | |
| | | | | | | D50 | D90 |
| 実施例１ | 700 | $Li_2S$(単一相) | 2.00 | 99.2 | 980 | 8.3 | 14.1 |
| 実施例２ | 700 | $Li_2S$(単一相) | 2.01 | 99.4 | 720 | 1.8 | 2.6 |
| 実施例３ | 480 | $Li_2S$+$Li_2CO_3$ | 2.15 | 96.2 | 8400 | 5.2 | 9.7 |
| 実施例４ | 800 | $Li_2S$(単一相) | 1.98 | 99.6 | 720 | 20.3 | 53.2 |
| 実施例５ | 540 | $Li_2S$(単一相) | 2.08 | 97.9 | 2600 | 5.8 | 10.4 |
| 実施例６ | 610 | $Li_2S$(単一相) | 2.05 | 98.4 | 1530 | 6.4 | 11.8 |
| 実施例７ | 720 | $Li_2S$(単一相) | 2.00 | 99.5 | 910 | 9.3 | 16.4 |
| 実施例８ | 700 | $Li_2S$(単一相) | 1.99 | 99.5 | 735 | 1.9 | 2.8 |
| 実施例９ | 700 | $Li_2S$(単一相) | 2.03 | 99.4 | 710 | 1.8 | 2.5 |

【００３９】

得られた硫化リチウム粉末の生成相は、実施例１、２及び実施例４～９では、硫化リチウム（$Li_2S$）に帰属されるピークのみが確認され、硫化リチウムの単一相になっていることが分かった。一方、実施例３では、硫化リチウムのピーク以外に未反応の炭酸リチウムのピークも確認された。

また、得られた硫化リチウムのＬｉ／Ｓモル比は、実施例１、２及び実施例４～９では、ほぼ化学量論組成となっていることが分かった。また、純度に関しても、実施例１、２、４、７、８及び９では９９％以上であることが確認された。更にこれらの実施例では、未反応の炭酸リチウム量を示す炭素濃度は１，５００ｐｐｍ未満となっており、ほとんど残存していないことが確認された。

その一方、実施例３では、Ｌｉ過剰組成となっており、硫化水素との反応がまだ不完全であることが確認された。また炭素濃度も８，４００ｐｐｍと非常に高く、Ｘ線回折測定結果でも示したように未反応の炭酸リチウムが多く残存していることが確認された。

【００４０】

更に得られた硫化リチウムの粒子径は、実施例１及び２のように原料である炭酸リチウムの粒子径を調整すると、得られる硫化リチウム（$Li_2S$）の調整することができることが分かった。具体的には、炭酸リチウム粉末の平均粒径（Ｄ５０）を５μｍ以下とすることにより、硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を１０μｍ以下とするのができ、炭酸リチウム粉末の平均粒径（$D_{50}$）を１μｍ以下と微粒化することにより、硫化リチウムの平均粒径（$D_{50}$）を２μｍ以下と微粒化することができることが分かった。ただし、実施例４のように炭酸リチウムが溶融する温度以上で加熱すると、得られる硫化リチウムの粒子は粗大化してしまうため、粒径を調整することができなくなってしまう。従って、炭酸リチウムが溶融しない温度領域に加熱するのが好ましいことが分かった。

【００４１】

以上の結果から、炭酸リチウム粉末の加熱は、炭酸リチウムが分解する温度以上で、かつ、炭酸リチウムが溶融しない温度領域に加熱するのが好ましい。具体的には、５００℃～７５０℃、特に６００℃以上、或いは７２０℃以下の温度領域に加熱するのが良いこと

が分かった。

【００４２】

＜固体電解質の製造＞

実施例１で得た試料（$Li_2S$）１．６３ｇと、$P_2S_5$（アルドリッチ社製）３．３７ｇとを、φ５ｍｍのジルコニアボール９０ｇとともに、約８０ｍｌのジルコニア製容器に入れ、上蓋と容器との間に真空グリースを塗布した後、密閉した。この際、上記計量、密閉作業は全て、十分に乾燥されたＡｒガス（露点－６０℃以上）で置換されたグローブボックス内で実施した。

【００４３】

この反応生成物のＸ線回折測定を行なった結果、メカニカルミリング処理８時間及び１６時間の試料では原料である硫化リチウム（$Li_2S$）のピークが僅かに観測されたが、２４時間処理した試料では、$Li_2S$やその他のピークは確認されず、得られた試料はアモルファス状態になっていることが確認された。

【００４４】

さらに、上記２４時間のメカニカルミリング処理後、反応物をグローブボックスで３００℃、１時間の加熱処理を施した。加熱処理後の反応物のＸ線回折測定を行ったところ、$Li_7P_3S_{11}$に帰属されるピークのみ確認された。

またさらに、上記加熱処理後の反応物をグローブボックス内で２００ＭＰａの圧力にて一軸加圧成形してペレットを作製し、更にペレット上下両面に電極としてのカーボンペーストを塗布した後、１８０℃で３０分熱処理を行い、イオン導電率測定用サンプルを作製した。イオン導電率測定は交流インピーダンス法にて行った。その結果、作製した反応物のイオン導電率は室温で、$9.8\times10^{-4}$Ｓ／ｃｍであった。

【００４５】

上記実施例２で得た試料（$Li_2S$）を、上記と同様に８時間、１６時間又は２４時間メカニカルミリング処理し、反応生成物（白黄色の粉体）を得た。

この反応生成物のＸ線回折測定を行なった結果、メカニカルミリング処理８時間の試料では、原料である硫化リチウム（$Li_2S$）のピークが僅かに観測されたが、１６及び２４時間処理した試料では、硫化リチウム（$Li_2S$）やその他のピークは確認されず、得られた試料はアモルファス状態になっていることが確認された。

【００４６】

さらに、上記メカニカルミリング１６時間処理後の生成物を、上記同様に３００℃で１時間の加熱処理を施したところ、反応物のＸ線回折測定では$Li_7P_3S_{11}$に帰属されるピークのみ確認された。またイオン導電率は室温で、$1.1\times10^{-3}$Ｓ／ｃｍであった。

【００４７】

以上のことから、本発明の硫化リチウムの製造方法によれば、より容易かつ低コストで硫化リチウム（$Li_2S$）を製造することができ、しかも、リチウムイオン電池の固体電解質として優れた性能を発揮できるよう、原料となる硫化リチウム（$Li_2S$）の粒径を調整することができることが分かった。

【要約】

【課題】より容易かつ低コストで硫化リチウムを製造でき、硫化リチウムの微粉化を図ることができる、新たな乾式法による硫化リチウムの製法を提案する。

【解決手段】リチウムイオン電池の固体電解質材料として用いるリチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法であって、炭酸リチウム粉末と、硫黄（Ｓ）を含有するガスとを乾式にて接触させると共に、前記炭酸リチウムを加熱することにより、硫化リチウム粉末を得ることを特徴とするリチウムイオン電池固体電解質材料用硫化リチウム（$Li_2S$）の製造方法を提案する。

【選択図】なし

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
H01M　10／0562
C01B　17／22
H01B　13／00
H01M　10／052