

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5311169号
(P5311169)

(45) 発行日 平成25年10月9日(2013.10.9)

(24) 登録日 平成25年7月12日(2013.7.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-240783 (P2005-240783)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成17年8月23日 (2005.8.23)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2006-222063 (P2006-222063A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年8月24日 (2006.8.24)	(73) 特許権者	301023238
審査請求日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		独立行政法人物質・材料研究機構
(31) 優先権主張番号	特願2005-4511 (P2005-4511)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(32) 優先日	平成17年1月11日 (2005.1.11)	(74) 代理人	100078732
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 大谷 保
		(72) 発明者	清野 美勝
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	高田 和典
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		審査官	瀧 恭子
			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、その製造方法及び該固体電解質を用いたリチウム二次電池用固体電解質並びに該二次電池用固体電解質を用いた全固体リチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫化リチウム (Li_2S)、三硫化二硼素 (B_2S_3) 及び Li_aMO_b で表される化合物のみからなる原料混合物を用いて製造され、該硫化リチウム (Li_2S) と三硫化二硼素 (B_2S_3) と Li_aMO_b で表される化合物とのモル比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ であるリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

〔但し、Mは燐(P)、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、硫黄(S)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)から選ばれる元素を示し、a及びbは独立に1~10の数を示し、Xは0.5~0.9の数を示し、Yは0.5~30モル%を示す。〕

【請求項2】

前記原料混合物から製造された硫化物系ガラスを、100~350 で熱処理することにより製造される請求項1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

【請求項3】

構成成分として、リチウム(Li)、ホウ素(B)、硫黄(S)及び酸素(O)元素を含有し、X線回折($CuK \alpha = 0.15418 \text{ nm}$)において、 $2\theta = 19.540 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $28.640 \pm 0.3 \text{ deg}$ 及び $29.940 \pm 0.3 \text{ deg}$ に回折ピークを有する請求項1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法であって、硫化リチウム (Li_2S)、三硫化二硼素 (B_2S_3) 及び Li_aMO_b で表される化合物のみからなる原料混合物を用いて製造され、該硫化リチウム (Li_2S) と三硫化二硼素 (B_2S_3) と Li_aMO_b で表される化合物とのモル比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ である硫化物系ガラスを 100 ~ 350 で熱処理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用硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

〔但し、M は燐 (P)、珪素 (Si)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、硫黄 (S)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、インジウム (In) から選ばれる元素を示し、a 及び b は独立に 1 ~ 10 の数を示し、X は 0.5 ~ 0.9 の数を示し、Y は 0.5 ~ 30 モル% を示す。〕

10

【請求項 5】

一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物が、珪酸リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウムから選ばれる請求項 4 に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の製造方法により得られたリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラスを用いてなる全固体リチウム電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、構成成分としてリチウム、ホウ素、硫黄及び酸素元素を含有し、特定の硫黄と酸素元素の比率を有するリチウムイオン伝導性固体電解質、構成成分としてリチウム、ホウ素、硫黄及び酸素元素を含有し、特定の X 線回折ピークを有するリチウムイオン伝導性固体電解質、硫化リチウム (Li_2S) : 三硫化二硼素 (B_2S_3) : Li_aMO_b で表わされる化合物のモル% 比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ で表わされる組成を有するリチウムイオン伝導性固体電解質、該組成の硫化物ガラス〔但し、M は燐、珪素、アルミニウム、ホウ素、硫黄、ゲルマニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる元素を示し、a 及び b は独立に 1 ~ 10 の数を示し、X は 0.5 ~ 0.9 の数を示し、Y は 0.5 ~ 30 モル% を示す。〕を 100 ~ 350 で熱処理する固体電解質の製造方法、該製造方法により得られたリチウムイオン伝導性固体電解質、これらの固体電解質を用いたリチウム二次電池用固体電解質並びに該二次電池用固体電解質を用いてなる全固体リチウム電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、携帯情報端末、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、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などに用いられる高性能リチウム二次電池などの需要が増加している。

40

ここで、二次電池とは、充電・放電ができる電池をいう。

また、使用される用途が広がるにつれ、二次電池の更なる安全性の向上及び高性能化が要求されるようになった。

無機固体電解質は、その性質上不燃性であり、通常使用される有機系電解質と比較して安全性の高い材料である。

しかしながら、有機系電解質に比べ電気化学的性能が若干劣るため、無機固体電解質の性能を更に向上させる必要がある。

【0003】

従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど有機系電解質に限ら

50

れていた。

しかし、従来の有機系電解質は、有機溶媒を含むため可燃性である。

従って、有機溶媒を含むイオン伝導性材料を電池の電解質として用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

また、かかる有機系電解質は、液体であるため、リチウムイオンが伝導するだけでなく、対アニオンが伝導するため、リチウムイオン輸率が1以下である。

このような問題に対し、従来より硫化物系固体電解質の研究が種々なされている。

例えば、1980年代に、高イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性固体電解質として、 10^{-3} S/cm のイオン伝導性を有する硫化物ガラス、例えば、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などが見出されている。

10

しかし、これらの固体電解質はイオン伝導度を向上させるために、沃化リチウム(LiI)をドーピングしていることから、電気化学的酸化を受け易く、3V以上で作動する全固体リチウム電池を構成することは困難であった。

また、上記固体電解質の原料として使用される5硫化2燐(P_2S_5)には毒性の問題があり、工業的には困難が伴う。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、このような状況下、室温においても高いリチウムイオン伝導度を示し、酸化され難く、毒性の問題も少ないリチウムイオン伝導性固体電解質、該固体電解質の製造方法、該製造方法により得られた固体電解質及び該固体電解質を用いたリチウム二次電池用固体電解質並びに該二次電池用固体電解質を用いてなる全固体リチウム電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、硫化リチウム、三硫化二硼素及び一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物からなる原料混合物を熔融反応後、急冷することにより、高イオン伝導性のリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0006】

すなわち、本発明は、

1. 構成成分として、リチウム(Li)、ホウ素(B)、硫黄(S)及び酸素(O)元素を含有し、硫黄と酸素元素の比率(O/S)が、0.01~1.43であることを特徴とするリチウムイオン伝導性固体電解質。

2. 硫化リチウム(Li_2S):三硫化二硼素(B_2S_3): Li_aMO_b で表わされる化合物のモル%比が、 $X(100-Y):(1-X)(100-Y):Y$ で表わされる組成を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。

[但し、Mは燐(P)、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、硫黄(S)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)から選ばれる元素を示し、a及びbは独立に1~10の数を示し、Xは0.5~0.9の数を示し、Yは0.5~30モル%を示す。]

40

3. 構成成分として、リチウム(Li)、ホウ素(B)、硫黄(S)及び酸素(O)元素を含有し、X線回折($\text{CuK} \alpha$: $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)において、 $2\theta = 19.540 \pm 0.3 \text{ deg}$ 、 $28.640 \pm 0.3 \text{ deg}$ 及び $29.940 \pm 0.3 \text{ deg}$ に回折ピークを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。

4. 硫化リチウム(Li_2S):三硫化二硼素(B_2S_3): Li_aMO_b で表わされる化合物のモル%比が、 $X(100-Y):(1-X)(100-Y):Y$ で表わされる組成の硫化物系ガラスを100~350℃で熱処理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の製造方法。

50

〔但し、Mは燐(P)、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、硫黄(S)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)から選ばれる元素を示し、a及びbは独立に1~10の数を示し、Xは0.5~0.9の数を示し、Yは0.5~30モル%を示す。〕

5. 一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物が、珪酸リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウムから選ばれる上記4に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

6. 三硫化二硼素の代わりに、相当するモル比の硼素と硫黄元素の混合物を用いる上記4又は5に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質の製造方法。

7. 上記4~6のいずれかに記載の製造方法により得られたリチウムイオン伝導性固体電解質。

10

8. 上記1~3又は7のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いてなるリチウム二次電池用固体電解質。

9. 上記8に記載のリチウム二次電池用固体電解質を用いてなる全固体リチウム電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、少なくとも10V以上の分解電圧を有し、無機固体であるため不燃性であり、リチウムイオン輸率が1という特性を保持しつつ、室温において $10^{-3} S/cm$ 台の極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。

従って、リチウム電池の固体電解質材料として極めて適している。

20

また、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質を使用した全固体リチウム電池は、エネルギー密度が高く、安全性及び充放電サイクル特性に優れている上、使用する原料には高い毒性がない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

すなわち、本発明は、

1. 硫化リチウム (Li_2S)、三硫化二硼素 (B_2S_3) 及び Li_aMO_b で表わされる化合物のみからなる原料混合物を用いて製造され、該硫化リチウム (Li_2S) と三硫化二硼素 (B_2S_3) と Li_aMO_b で表される化合物とのモル比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ であるリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス

30

〔但し、Mは燐(P)、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、硫黄(S)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)から選ばれる元素を示し、a及びbは独立に1~10の数を示し、Xは0.5~0.9の数を示し、Yは0.5~30モル%を示す。〕

2. 前記原料混合物から製造された硫化物系ガラスを、100~350 で熱処理することにより製造される上記1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

3. 構成成分として、リチウム(Li)、ホウ素(B)、硫黄(S)及び酸素(O)元素を含有し、X線回折 ($CuK\alpha$: $\lambda = 0.15418\text{ nm}$) において、 $2\theta = 19.540 \pm 0.3\text{ deg}$ 、 $28.640 \pm 0.3\text{ deg}$ 及び $29.940 \pm 0.3\text{ deg}$ に回折ピークを有する上記1に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス

40

4. 上記1~3のいずれかに記載の硫化物系結晶化ガラスの製造方法であって、硫化リチウム (Li_2S)、三硫化二硼素 (B_2S_3) 及び Li_aMO_b で表わされる化合物のみからなる原料混合物を用いて製造され、該硫化リチウム (Li_2S) と三硫化二硼素 (B_2S_3) と Li_aMO_b で表される化合物とのモル比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ である硫化物系ガラスを100~350 で熱処理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用硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

〔但し、Mは燐(P)、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、硫黄(S)

50

)、ゲルマニウム (Ge)、ガリウム (Ga)、インジウム (In) から選ばれる元素を示し、a 及び b は独立に 1 ~ 10 の数を示し、X は 0.5 ~ 0.9 の数を示し、Y は 0.5 ~ 30 モル%を示す。]

5. 一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物が、珪酸リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウムから選ばれる上記 4 に記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラスの製造方法。

6. 上記 4 又は 5 に記載の製造方法により得られたリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラス。

7. 上記 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウムイオン伝導性固体電解質用硫化物系結晶化ガラスを用いてなる全固体リチウム電池。

を提供するものである。

【0009】

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、硫化リチウム：三硫化二硼素又は三硫化二硼素に相当するモル比の硼素と硫黄元素の混合物： Li_aMO_b で表わされる化合物のモル%比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ からなる原料混合物を熔融反応後、急冷することにより製造することができる。

M, a, b, X 及び Y は、前記と同じである。

【0010】

また、本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、硫化リチウム：三硫化二硼素又は三硫化二硼素に相当するモル比の硼素と硫黄元素の混合物： Li_aMO_b で表わされる化合物のモル%比が、 $X(100 - Y) : (1 - X)(100 - Y) : Y$ からなる原料混合物を熔融反応後、急冷し、更に 100 ~ 350 で熱処理することにより製造することもできる。

【0011】

本発明で用いられる硫化リチウムは、特に制限はないが高純度であるほうが好ましい。

また、三硫化二硼素、硼素及び硫黄も、特に制限はないが高純度であるほうが好ましい。

更に、一般式 Li_aMO_b (但し、M は 燐、珪素、アルミニウム、ホウ素、硫黄、ゲルマニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる元素を示し、a 及び b は独立に 1 ~ 10 の数を示す。) で表わされる化合物も、特に制限はないが高純度であるほうが好ましい。

一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物としては、珪酸リチウム (Li_4SiO_4)、ホウ酸リチウム ($LiBO_2$) 及びリン酸リチウム (Li_3PO_4) を好ましく挙げるができる。

上記 M がケイ素以外の、燐、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる元素である化合物は、珪酸リチウム、ホウ酸リチウム及びリン酸リチウムと同様な結晶構造をとるものであれば特に制限はない。

これらの化合物としては、例えば、 $LiAlO_2$ 、 Li_3BO_3 、 Li_2SO_4 などが挙げられる。

本発明で用いられる三硫化二硼素、硼素、硫黄及び一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物は、高純度である限り市販品を使用することができる。

【0012】

本発明においては、原料混合物中の一般式 Li_aMO_b で表わされる化合物の含有量は、0.5 ~ 30 モル%、好ましくは 1 ~ 20 モル%、より好ましくは 1 ~ 15 モル%である。

また、硫化リチウムの含有量は、好ましくは 50 ~ 99 モル%、より好ましくは 55 ~ 85 モル%、更に好ましくは 60 ~ 80 モル%であり、そして残部は三硫化二硼素、又は三硫化二硼素に相当するモル比の硼素と硫黄元素の混合物である。

上記混合物の熔融反応温度は、通常 400 ~ 1000、好ましくは 600 ~ 1000、更に好ましくは 700 ~ 1000 であり、熔融反応時間は、通常 0.1 ~ 12 時間、好ましくは 0.5 ~ 10 時間である。

10

20

30

40

50

上記溶融反応物の急冷温度は、通常10以下、好ましくは0以下であり、その冷却速度は0.01~10000 K/sec程度、好ましくは1~10000 K/secである。

このようにして得られた溶融反応物(硫化物系ガラス)は、ガラス質(完全非晶質)であり、通常、イオン伝導度は $0.5 \sim 10 \times 10^{-4}$ (S/cm)である。

【0013】

本発明のリチウムイオン伝導性固体電解質は、上記溶融反応物(硫化物ガラス)を熱処理することにより製造することもできる。

熱処理は、100~350、好ましくは150~340、更に好ましくは180~330であり、熱処理時間は、熱処理温度に左右されるが、通常0.01~240時間、好ましくは0.1~24時間である。

この熱処理により、一部又は完全に結晶化した固体電解質を得ることができる。

このようにして得られた固体電解質は、通常、 $3.0 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-3}$ (S/cm)のイオン伝導度を示す。

【0014】

本発明で用いられる硫化リチウムの製造方法としては、不純物が低減できる方法であれば特に制限はない。

例えば、以下の方法で製造された硫化リチウムを精製することにより得ることもできる。

以下の製造方法の中では、特にa又はbの方法が好ましい。

a. 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0~150で反応させて水酸化リチウムを生成し、次いでこの反応液を150~200で脱硫化水素化する方法(特開平7-330312号公報)。

b. 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150~200で反応させ、直接硫化リチウムを生成する方法(特開平7-330312号公報)。

c. 水酸化リチウムとガス状硫黄源を130~445の温度で反応させる方法(特開平9-283156号公報)。

【0015】

上記のようにして得られた硫化リチウムの精製方法としては、特に制限はない。

好ましい精製法としては、例えば、特願2003-363403号などが挙げられる。

具体的には、上記のようにして得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100以上の温度で洗浄する。

有機溶媒を100以上の温度で用いる理由は、硫化リチウム製造時に用いる有機溶媒がN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である場合に生成する不純物N-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)が、有機溶媒に可溶化する温度が100だからであり、LMABを洗浄用の有機溶媒に溶解させて、硫化リチウムから除去するためである。

洗浄に用いる有機溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、更に、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。

洗浄に好ましく用いられる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物などの非プロトン性の極性有機化合物が挙げられ、単独溶媒又は混合溶媒として好適に使用することができる。

これら非プロトン性の極性有機溶媒のうち、上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、上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

10

20

30

40

50

ム、N-シクロヘキシルカプロラクタムなどの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。

上記有機硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニレンスルホン、1-メチル-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挙げることができる。

10

これら各種の非プロトン性有機化合物は、それぞれ一種単独で、又は二種以上を混合して、更には本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、上記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

上記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのは、N-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、又、洗浄の回数も特に限定されないが、2回以上であることが好ましい。

洗浄は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で行うことが好ましい。

20

洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用した非プロトン性有機溶媒の沸点以上の温度で、窒素などの不活性ガス気流下、常圧又は減圧下で、5分以上、好ましくは約2~3時間以上乾燥することにより、本発明で用いられる高純度硫化リチウムを得ることができる。

【0016】

上記のように優れた特性を有する本発明の固体電解質を用いることにより、長期安定性に優れた全固体リチウム電池が得られる。

本発明における全固体リチウム電池の負極活物質としては、炭素、インジウム、リチウム、LiAl、LiWO₂、LiMoO₂、LiTiS₂などが挙げられ、インジウムが好ましい。

また、正極活物質としてはLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などの金属酸リチウム塩及びMnO₂、V₂O₅などが挙げられ、LiCoO₂が好ましい。

30

本発明の方法によって得られたリチウムイオン伝導性固体電解質を用いて全固体リチウム電池を製造する方法は、従来公知の方法を用いることができる。

例えば、電池ケース内に、封口板、絶縁パッキング、極板群、正極板、正極リード、負極板、負極リード、固体電解質、絶縁リングにより構成する全固体リチウム電池において、固体電解質をシート状に成形して、組み込んで使用することができる。

全固体リチウム電池の形状としては、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車などに用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【実施例】

【0017】

40

次に、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】

参考例1

(1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の態様(2工程法)の方法にしたがって製造した。

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)3326.4g(33.6モル)及び水酸化リチウム287.4g(12モル)を仕込み、300rpmで130℃に昇温した。

50

昇温後、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 cm³/分)昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。

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。

脱硫化水素反応が終了後(約80分間)、反応を終了し、硫化リチウムを得た。

【0019】

(2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500 mLのスラリー反応溶液(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NMP 100 mLを加え、105 で約1時間攪拌した。

この温度のままNMPをデカンテーションした。

更に、NMP 100 mLを加え、105 で約1時間攪拌し、この温度のまま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、230 で減圧下3時間乾燥し、高純度硫化リチウムを得た。

【0020】

実施例1及び参考例2

参考例1の高純度硫化リチウム(Li₂S) 0.2903 g(0.00632モル)、三硫化二硼素(B₂S₃) 0.3204 g(0.00272モル)及び珪酸リチウム(Li₄SiO₄) 0.0562 g(0.00047モル)を乳鉢でよく混合した後、ペレット化し、カーボンコートを施した石英ガラス管中に入れ、真空封入した。

次に、縦型反応炉にいれ、4時間かけて800 に昇温して、この温度で2時間溶融反応を行なった。

反応終了後、石英管を氷水中に投入し急冷した。

石英管を開管し、得られた溶融反応物(硫化物系ガラス)の粉末試料についてX線回折を行った結果、硫化リチウム、三硫化二硼素及び珪酸リチウムのピークが消失し、ガラス化が進行していることが確認された。

この粉末試料を215 で30分間熱処理した。

得られた熱処理物(硫化物系結晶化ガラス)の粉末試料についてX線回折を行った結果、一部結晶化が進行していることが確認された(図1参照)。

また、熱処理物の粉末試料について、交流インピーダンス法により電気伝導度の測定を行ったところ、室温でのイオン伝導度は10.1 × 10⁻⁴ S/cmであった。

同様にして、溶融反応物(熱処理前)の粉末試料について、X線回折を行なった(図1参照)。

また、電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は3.5 × 10⁻⁴ S/cmであった。

得られた結果を表1に示す。なお、表1において、未処理とは熱処理前を意味する。

【0021】

実施例2及び参考例3

珪酸リチウムを0.0336 g(0.00028モル)に代えた以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

【0022】

実施例3及び参考例4

珪酸リチウムを0.0456 g(0.00038モル)に代えた以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0023】

実施例4及び参考例5

珪酸リチウムを0.0692 g (0.00058モル)に代えた以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

【0024】

実施例5及び参考例6

珪酸リチウムを0.0815 g (0.000688モル)に代えた以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。なお、表1における未処理とは、熱処理前を意味する。

10

【0025】

実施例6

実施例1で合成した熱処理物(硫化物系結晶ガラス)を用いて、走査速度を10 mV / secとし、-0.5 ~ 1.0 Vの範囲でサイクリックボルタムグラムを測定した。

結果を図2に示す。

なお、縦軸は電流 / A、横軸は電位 (V vs Li⁺ / Li) を示す。

【0026】

実施例7

実施例4で合成した熱処理物(硫化物系結晶ガラス)、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO₂)、負極活物質としてインジウム (In) を用い、以下のようにしてリチウム電池を作製し、その電池特性を評価した。

20

上記負極活物質 (56.6 mg) と正極活物質 (11.9 mg) を用い、これらの間に上記熱処理物 (165.5 mg) を介し3層のペレット状に成型し、測定セルとした。

この測定セルについて、充放電の上限電圧を3.7 V、下限電圧を2 Vとし、電流密度を12.7 μA · cm⁻²として充放電を調べた。

得られた結果を図3に示す。

なお、縦軸はセル電圧 / V、横軸はコバルト酸リチウム 1 g に対する容量 / mAh · g⁻¹を示す。

【0027】

比較例1及び参考例7

珪酸リチウムを添加しない以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

30

【0028】

比較例2及び参考例8

珪酸リチウムを添加せず、高純度硫化リチウムを0.3489 g (0.00759モル)、三硫化二硼素を0.3396 g (0.00288モル)とした以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

【0029】

比較例3及び参考例9

珪酸リチウムを添加せず、高純度硫化リチウムを0.2651 g (0.00577モル)、三硫化二硼素を0.3349 g (0.00284モル)とした以外は、実施例1及び参考例2と同様に反応及び操作を行なった。

得られた結果を表1に示す。

40

【0030】

【表 1】

表 1

	熱処理	組成 (モル%)			イオン伝導度 ($\times 10^{-4} \text{S/cm}$)
		Li_2S	B_2S_3	Li_4SiO_4	
参考例 2	未処理	66.4	28.6	5	3.5
実施例 1	熱処理	66.4	28.6	5	10.1
参考例 3	未処理	67.8	29.2	3	3.4
実施例 2	熱処理	67.8	29.2	3	4.4
参考例 4	未処理	67.1	28.9	4	2.4
実施例 3	熱処理	67.1	28.9	4	5.1
参考例 5	未処理	65.7	28.3	6	4.0
実施例 4	熱処理	65.7	28.3	6	6.9
参考例 6	未処理	65.0	28.0	7	2.6
実施例 5	熱処理	65.0	28.0	7	4.1
参考例 7	未処理	70.0	30.0		2.1
比較例 1	熱処理	70.0	30.0		0.033
参考例 8	未処理	72.5	27.5		2.4
比較例 2	熱処理	72.5	27.5		0.026
参考例 9	未処理	67.0	33.0		2.3
比較例 3	熱処理	67.0	30.0		0.030

【0031】

参考例 10

参考例 1 の高純度硫化リチウム (Li_2S) 0.2903 g (0.00632 モル)、三硫化二硼素 (B_2S_3) 0.3204 g (0.00272 モル)、ホウ酸リチウム (LiBO_2) 0.0338 g (0.00068 モル) を乳鉢でよく混合した後、ペレット化し、カーボンコートを施した石英ガラス管に入れ、真空封入した。

次に、縦型反応炉にいれ、4 時間かけて 800 に昇温して、この温度で 2 時間溶融反応を行なった。

反応終了後、石英管を氷水中に投入し急冷した。

石英管を開管し、得られた溶融反応物 (硫化物系ガラス) の粉末試料について X 線回折を行った結果、明瞭な回折線は観測されず、試料がガラス化していることが確認された。

この溶融反応物の粉末試料について、交流インピーダンス法により電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は $6.7 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ であった。

得られた結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、未処理とは熱処理前を意味する。

【0032】

参考例 11

ホウ酸リチウムを 0.0443 g (0.00089 モル) に代えた以外は、参考例 10 と同様に反応及び操作を行なった。

得られた溶融反応物 (硫化物系ガラス) の粉末試料について X 線回折を行った結果、明

10

20

30

40

50

瞭な回折線は観測されず、試料がガラス化していることが確認された。

この溶融反応物の粉末試料について、電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は $9.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

実施例 8 及び参考例 1 2

ホウ酸リチウムをリン酸リチウム (Li_3PO_4) に代え、使用量を 0.0534 g (0.000475 mol) とした以外は、参考例 1 0 と同様に反応及び操作を行なった。

得られた溶融反応物 (硫化物系ガラス; 熱処理前) の粉末試料について X 線回折を行った結果、明瞭な回折線は観測されず、試料がガラス化していることが確認された。

この溶融反応物の粉末試料について、電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は $8.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

この溶融反応物 (熱処理前) の粉末試料を 230°C で 30 分間熱処理した。

得られた熱処理物 (硫化物系結晶化ガラス) の粉末試料について、電気伝導度の測定を行ったところ、室温でのイオン伝導度は $22.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 4 】

実施例 9 及び参考例 1 3

ホウ酸リチウムをリン酸リチウム (Li_3PO_4) に代え、使用量を 0.0787 g (0.00068 mol) とした以外は、参考例 1 0 と同様に反応及び操作を行なった。

得られた溶融反応物 (硫化物系ガラス; 熱処理前) の粉末試料について X 線回折を行った結果、明瞭な回折線は観測されず、試料がガラス化していることが確認された。

この溶融反応物の粉末試料について、電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は $8.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

この溶融反応物 (熱処理前) の粉末試料を 230°C で 30 分間熱処理した。

得られた熱処理物 (硫化物系結晶化ガラス) の粉末試料について、電気伝導度の測定を行ったところ、室温でのイオン伝導度は $24.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

得られた結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 5 】

実施例 1 0 及び参考例 1 4

ホウ酸リチウムをリン酸リチウム (Li_3PO_4) に代え、使用量を 0.0324 g (0.00028 mol) とした以外は、参考例 1 0 と同様に反応及び操作を行なった。

得られた溶融反応物 (硫化物系ガラス; 熱処理前) の粉末試料について X 線回折を行った結果、明瞭な回折線は観測されず、試料がガラス化していることが確認された。

この溶融反応物の粉末試料について、電気伝導度を測定したところ、室温でのイオン伝導度は $6.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

この溶融反応物 (熱処理前) の粉末試料を 230°C で 30 分間熱処理した。

得られた熱処理物 (硫化物系結晶化ガラス) の粉末試料について、電気伝導度の測定を行ったところ、室温でのイオン伝導度は $19.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

得られた結果を表 2 に示す。なお、表 2 における未処理とは、熱処理前を意味する。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	熱処理	組成 (モル%)				イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)
		Li ₂ S	B ₂ S ₃	LiBO ₂	Li ₃ PO ₄	
参考例10	未処理	65.0	28.0	7.0		6.7
参考例11	未処理	63.7	27.3	9.0		9.5
参考例12	未処理	67.8	29.2		3.0	8.1
実施例8	熱処理	67.8	29.2		3.0	22.0
参考例13	未処理	66.4	28.6		5.0	8.0
実施例9	熱処理	66.4	28.6		5.0	24.0
参考例14	未処理	65.0	28.0		7.0	6.1
実施例10	熱処理	65.0	28.0		7.0	19.0

10

20

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の方法により得られたリチウムイオン伝導性固体電解質は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを電力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの全固体リチウム電池として用いることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0038】

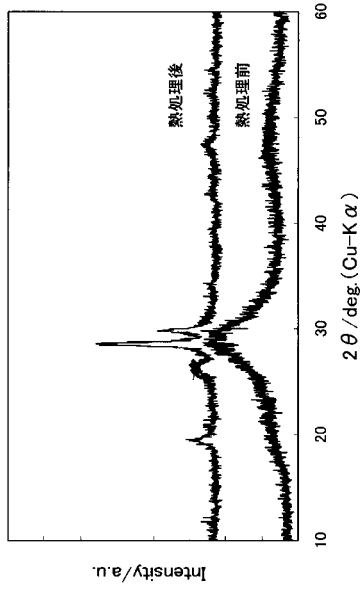
【図1】実施例1で得られた熔融反応物（熱処理前）及び熱処理物の粉末試料のX線回折パターンを示す図である。

30

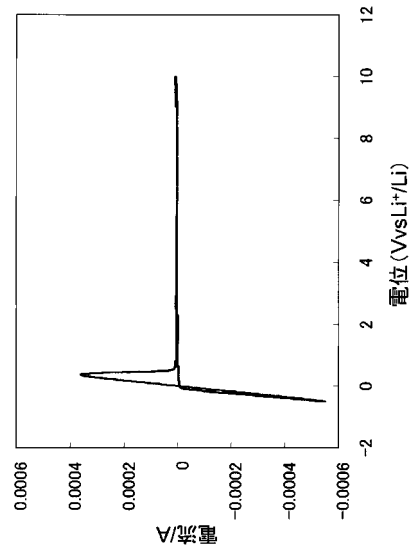
【図2】実施例6の熱処理物のサイクリックボルタムグラムを示す図である。

【図3】実施例7で得られた電池の充放電特性を示す図である。

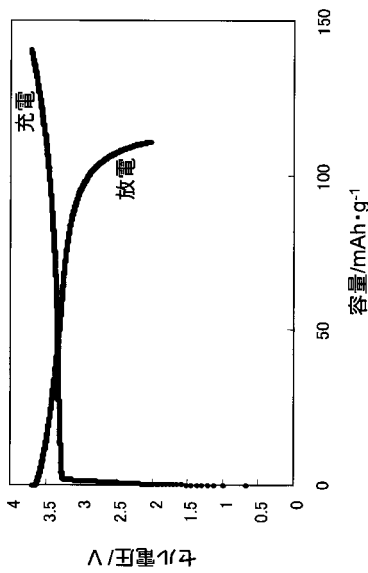
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平09 - 301706 (JP, A)
特開平06 - 279049 (JP, A)
特開平11 - 086899 (JP, A)
特開2000 - 034134 (JP, A)
特開平10 - 097811 (JP, A)
特開2002 - 109955 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00、10/05 - 10/0587、10/36 - 10/39
C03C 3/064、3/14
H01B 1/06、1/10、13/00