

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3233345号
(P3233345)

(45)発行日 平成13年11月26日(2001.11.26)

(24)登録日 平成13年9月21日(2001.9.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
H 0 1 B	1/10	H 0 1 B	1/10
C 0 3 C	4/14	C 0 3 C	4/14
	6/00		6/00
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06 A
H 0 1 M	10/36	H 0 1 M	10/36 A

請求項の数10(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平9-300508	(73)特許権者	000205627 大阪府 大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号
(22)出願日	平成9年10月31日(1997.10.31)	(73)特許権者	597154117 日本学術振興会 東京都千代田区麹町5丁目3番1号
(65)公開番号	特開平11-134937	(72)発明者	辰巳砂 昌弘 大阪府堺市学園町1番1号 大阪府立大学工学部機能物質科学科内
(43)公開日	平成11年5月21日(1999.5.21)	(72)発明者	森本 英行 大阪府堺市学園町1番1号 大阪府立大学工学部機能物質科学科内
審査請求日	平成9年10月31日(1997.10.31)	(74)代理人	100059258 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)
		審査官	小川 進

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末、固体型電解質及び全固体型二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末を製造するにあたり、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスの原料が、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶及び硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物よりなる群から選ばれており、前記陽性元素が、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅及びマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の一価又は二価の金属元素を含んでおり、前記原料をメカニカルミリングによりガラス化させると同時に微粉末化することを特徴とする、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項2】 前記一価の金属元素がリチウムであることを特徴とする、請求項1記載の全固体型電池用イオン

伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項3】 前記原料が、少なくとも1種類の三価以上の金属元素又は非金属陽性元素を含んでいることを特徴とする、請求項1記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項4】 前記三価以上の金属元素又は非金属陽性元素が、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウム及びアルミニウムよりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項3記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項5】 前記一価の金属元素がリチウムであり、前記非金属陽性元素がケイ素であることを特徴とする、請求項4記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項6】 前記メカニカルミリングにおいて、遊星

型ボールミルを用いることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項7】 前記メカニカルミリングの回転速度及び回転時間を調節することにより、前記全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の粒子サイズを制御することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法。

【請求項8】 全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末であって、前記全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末が、請求項1～7のいずれか一項記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法によって得られた全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末であることを特徴とする、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末。

【請求項9】 全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末からなる全固体型二次電池の固体型電解質であって、

前記全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末が、請求項8記載の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末であることを特徴とする、固体型電解質。

【請求項10】 正極と負極との間に固体型電解質を備えている全固体型二次電池であって、前記固体型電解質が、請求項9記載の固体型電解質であることを特徴とする、全固体型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末、固体型電解質及び全固体型二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、全固体リチウム二次電池の電解質として利用可能であることが最近示された。このようなガラスは、金属元素と硫黄元素とからなる金属硫化物結晶の混合粉末を出発原料とし、1000以上で溶融し、その溶融物を双ローラーや液体窒素中で急冷することにより合成できることが報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このようにして得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、形が整っていないフレーク状又は板状の塊で生成する。このため、これらのリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを全固体型電池の固体電解質に用いるには、粉碎したり、成形し直す必要がある。

【0004】本発明は、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスを合成した後に、粉碎や成形の必要がない新

しい方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末を製造するにあたり、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスの原料が、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶及び硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物よりなる群から選ばれ、前記原料が、リチウム、ナトリウム、カリウム、銀、銅及びマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の一価又は二価の金属元素を含んでおり、前記原料をメカニカルミリングによりガラス化させると同時に微粉末化することを特徴とする、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法に係るものである。

【0006】本発明者は、驚くべきことに、少なくとも2種類の金属硫化物結晶、もしくは単体元素、あるいは金属硫化物と単体元素とを出発原料に用い、室温付近でメカニカルミリングすることによって、微粉末の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスが得られることを見出した。

【0007】また、本発明者は、得られた全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末が、それらを粉碎することなく、直接全固体型二次電池の固体電解質として組み込めることと、その際に、全固体型電池の電解質と電極との接触界面を増大させることができることを突き止め、本発明を完成させた。

【0008】本発明の方法では、出発原料の混合粉末を高温で溶融しないため、出発原料の熱分解により生成ガラスの組成にばらつきが生じるといった問題がない。また、本発明の方法では、従来のような超急冷法を用いず、イオン伝導性硫化物ガラスがフレーク状や板状のガラスの塊とならない。

【0009】本発明の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末は、組成が均一で粒径等が均質な優れた固体電解質材料となり、全固体型リチウム二次電池等の種々の製品に高性能固体電解質として適用することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の出発原料として、硫黄より陽性の陽性元素と硫黄元素との硫化物結晶及び硫黄より陽性の陽性元素の単体と硫黄元素の単体との混合物よりなる群から選ばれる原料を用いる。

【0011】本発明で用いる原料には、少なくとも1種類の一価又は二価の金属元素を含んでいる。かかる陽性元素は、ガラス固体中で動き易く、優れたイオン伝導性を発揮し易い。

【0012】一価又は二価の金属元素としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属元素、又は銀、銅、マグネシウム等を用いることができる。かかる

金属を用いれば、種々の用途に応じて、例えば、リチウムを用いた場合には、優れた性能のリチウムイオン伝導性硫化物ガラスを得ることができ、ナトリウム等を用いれば、ナトリウムイオン伝導性硫化物ガラス等の種々の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末を製造することができる。

【0013】また、本発明で用いる原料には、少なくとも1種類の三価以上の金属元素又は非金属陽性元素を含んでいるのが好ましい。かかる陽性元素は、安定で強固な骨格を形成し易いからである。

【0014】三価以上の金属元素又は非金属陽性元素としては、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウム、アルミニウム等が用いられる。これらの陽性元素のうち、ケイ素、ホウ素、リン、ゲルマニウムが好ましい。かかる陽性元素は、原料をガラス化させ易くするからである。この意味では、ケイ素がより一層好ましい。

【0015】本発明では、出発原料をガラス化するために、メカニカルミリングを用いる。メカニカルミリングによれば、室温付近でガラスを合成できるため、出発原料結晶の熱分解が起こらず、仕込み組成のガラスを得ることが可能となる。

【0016】また、メカニカルミリングでは、ガラスの合成と同時に、ガラスを微粉末化できる。本発明の方法では、全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスを微粉末化するに際し、改めて粉砕することや、切削する必要がない。かかる微粉末化ガラスは、例えば、直接、全固体型二次電池に組み込み、固体電解質に用いられる。本発明の方法によれば、電池用固体電解質としての全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造工程を簡略化することができ、コストダウンを図れる。

【0017】更に、メカニカルミリングによれば、微粉末で均一な粒子サイズを有する全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末を生成できる。このようなガラス微粉末を、例えば、固体電解質として用いれば、正極及び負極との接触界面の増大と密着性を向上できる。本発明の方法では、電池用固体電解質として優れた全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末を提供することができる。

【0018】このように、本発明の全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラス微粉末の製造方法は、従来の方法の代替を可能にするものであるが、全固体型電池用の固体電解質の製造に特に適している。図1は、一例の全固体型二次電池の模式図である。図2は、固体電解質と正極・負極の接触界面を示す断面図である。図1に示すように、正極2と負極3との間に固体電解質として、イオン伝導性ガラス微粉末1を用いる。また、図2に示すように、イオン伝導性ガラス微粉末1は微粉末化しており、電極2、3との接触界面4を増大させることができる。

【0019】本発明では、メカニカルミリングの回転速

度及び回転時間をコントロールすることで、より均一な粒子サイズをもった微粉末ガラスを調製できる。このようにして均質化された微粉末は、例えば、全固体型電池の電解質として電極との接触界面を増大させることができる等の種々の特長を発揮する。

【0020】また、メカニカルミリングでは、種々の形式を用いることができるが、特に、遊星型ボールミルを使用して、メカニカルミリングするのが好ましい。遊星型ボールミルでは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるからである。

【0021】

【実施例】図面、実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。

実施例1

出発原料粉末には、 Li_2S 、 SiS_2 を用いた。これらの粉末を窒素又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量し、遊星型ボールミル(Fritsch-P7)で用いるポット中にそれらを投入した。尚、ポットの材質には、シタードアルミナやメノーを用いることができた。これらのポットを窒素又はアルゴンガスを充填した状態で完全密閉した。このようなポットを遊星型ボールミル機に取り付け、初期は出発原料を十分混合する目的で数十分間、低速回転(回転速度: 85rpm)でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、目的の回転数(200~500rpm)で数時間から数十時間、メカニカルミリングを行った。尚、回転数及び回転時間を制御することで、粒子サイズを制御した。

【0022】実施例2

出発原料に Li_2S 、 Si 、 S を用いた。これらの粉末を窒素中又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量した。その後、実施例1と同様の条件下で、メカニカルミリングを行った。この例では、実施例1に比べて、リチウムイオン伝導性硫化物ガラス微粉末を得るために要したメカニカルミリングの時間は長くなった。

【0023】実施例3

出発原料に Li 、 Si 、 S を用いた。これらの粉末又は小片をアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量した。その後、実施例1、2と同様の方法で、メカニカルミリングを行った。リチウム金属片を用いるため、初期の段階は実施例1、2よりも回転速度を遅くし、徐々に高速回転へと変化させた。

【0024】比較例1

出発原料粉末には Li_2S 、 SiS_2 を用いた。これらの粉末を窒素又はアルゴンガスを充填したドライボックス中で所定のモル比に秤量し、メノー乳鉢で10分間、混合した。その混合粉末を炭素つぼ中に投入した。それを、混合した際と同様の雰囲気下で、950~100

0 に加熱した焼成炉中に1～2時間投入することで、
るつぼ中の混合物を溶融させた。

【0025】このようにして得られた溶融物を、すばやく炉内より取り出し双ローラーにより超急冷し、ガラス化させた。得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスは、厚さ25 μm のフレーク状のものであった。しかしながら、サイズや形に大きなばらつきがあり、強度も乏しいものであった。

【0026】X線回折

実施例1のガラス微粉末について、ミリング前後の試料のX線回折を行い、結晶相について調べた。図3(a)～(c)は、試料のX線回折パターンである。図3(a)～(c)には、仕込み組成 $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2$ の種々のミリング時間(a:0時間、b:20時間、c:90時間)経過後の試料の結果を示す。図3(a)～(c)に示すように、20時間以上ミリングすることで非晶質化することがわかった。

【0027】導電率の温度依存性

実施例1のガラス粉末試料を250 kg/cm^2 でペレット状に加圧成形後、電極としてカーボンペーストを塗布し、導電率を測定した。測定法には、一般的な交流2端子法を用いた。図4は、導電率の温度依存性を示すグラフである。図4には、仕込み組成 $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2$ の種々のミリング時間経過後の試料の導電率値を示す(:0時間, :20時間, :90時間)。メカニカルミリングすることによって得られた非晶質材料は、ミリングを行っていない試料と比較して、大幅な導電率の向上が見られ、室温で $10^{-4}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ オーダー以上の高い伝導性を示すことがわかった。

【0028】また、仕込み組成 $0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ の原料を用い、実施例1のミリング20時間経過後の試料と比較例1の超急冷法で得られたフレーク状ガラスを粉砕して作製した試料について、導電率の温度依存性を比較した。図5は、導電率の温度依存性を示すグラフである。図5に示すように、実施例1のガラス微粉末の導電率値()は、超急冷法により得られた試料の導電率値()と遜色ないことがわかった。

【0029】全固体型リチウム二次電池

実施例1～3と比較例1とで、それぞれ得られたガラスを用いて、全固体型リチウム二次電池を製造した。実施例1～3で得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラス

微粉末は、直接全固体型リチウム二次電池の電解質とし、リチウム電池用の正極、負極間に充填した後、プレスすることで電池を構成した。比較例1のガラスは、そのままでは全固体型リチウム電池の電解質として直接用いることが容易でないため、一度粉砕した後、正極と負極の間にその粉末を充填し、プレスすることで全固体型リチウム電池を構成した。

【0030】実施例1のガラス粉末は、微粉末でかつ粒径がそろっており、電解質と両極との接触が良好で、電解質部のクラックは生じていなかった。また、実施例2のガラス粉末も実施例1と同様の遜色のない結果が得られた。更に、実施例3で得られたリチウムイオン伝導性硫化物ガラスもまた、全固体型電池の固体電解質として用いた場合、実施例1、2と同様の効果があった。

【0031】比較例1のガラスを用いた電池では、プレスした際に電解質部にクラックが生じたり、電解質と両極とが接触していない部分も生じていた。

【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、組成が均一で粒径等が均質な全固体型電池用イオン伝導性硫化物ガラスの微粉末を得ることができる。このガラス微粉末は、優れた固体電解質材料となり、全固体型リチウム二次電池等の種々の製品に高性能固体電解質として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一例の全固体型二次電池の模式図である。

【図2】固体電解質と正極・負極の接触界面を示す縦断面図である。

【図3】(a)は、試料のX線回折パターンである。(b)は、試料のX線回折パターンである。(c)は、試料のX線回折パターンである。

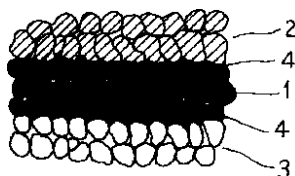
【図4】試料の導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図5】試料の導電率の温度依存性を示すグラフである。

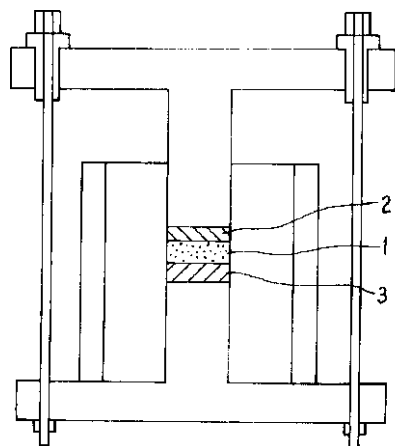
【符号の説明】

- 1 全固体型電池用イオン伝導性ガラス微粉末
- 2 正極
- 3 負極
- 4 接触界面

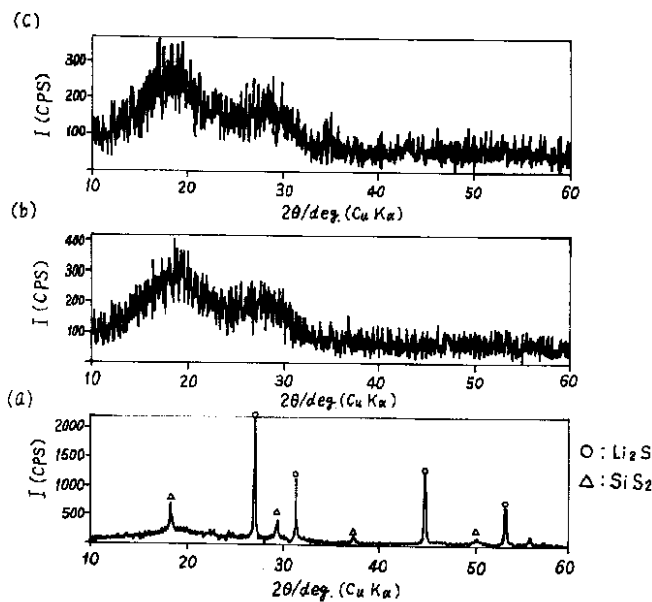
【図2】



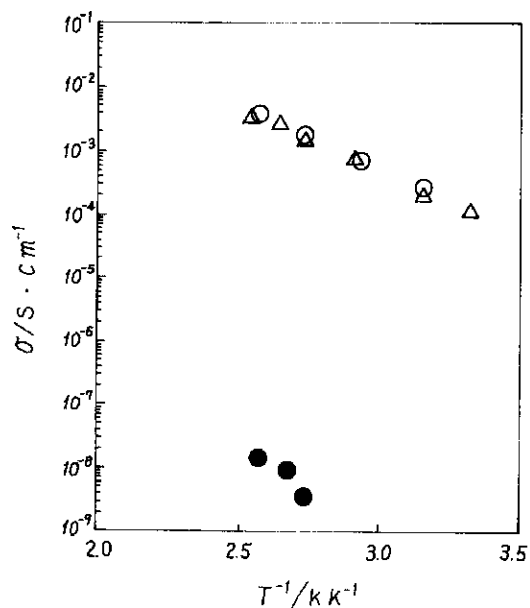
【図1】



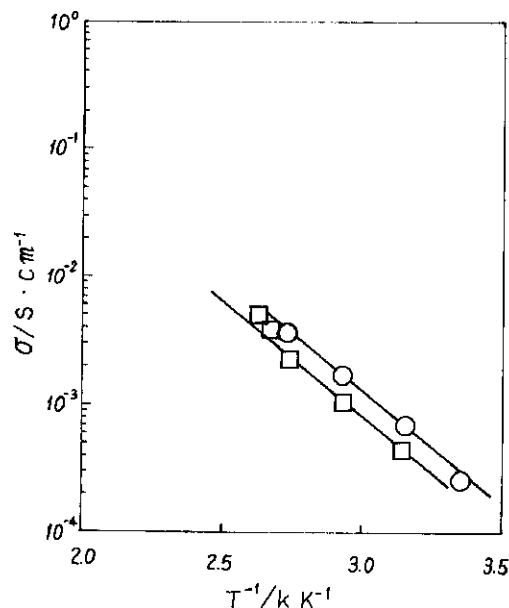
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平9 - 245828 (J P , A)
 A . W . Weeber and H .
 Bakker , Physica B , V
 ol . 153 (1988) p . 93 ~ 135
 C . C . Koch , Scripta
 Materialia , Vol . 34 , N
 o . 1 (1996) p . 21 ~ 27

(58)調査した分野(Int.Cl.7 , D B 名)
 H01B 1/10
 H01B 1/06
 C03C 4/14
 C03C 6/00
 H01M 10/36
 H01M 10/40