

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-109955
(P2002-109955A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 G 0 6 2
C 0 3 C 10/02		C 0 3 C 10/02	5 G 3 0 1
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-301759(P2000-301759)	(71) 出願人	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12年10月2日(2000. 10. 2)	(71) 出願人	597154117 日本学術振興会 東京都千代田区麹町5丁目3番1号
		(72) 発明者	辰巳砂 昌弘 大阪府堺市大美野128-16
		(72) 発明者	南 努 大阪府大阪狭山市大野台2-7-1
		(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作 (外1名)

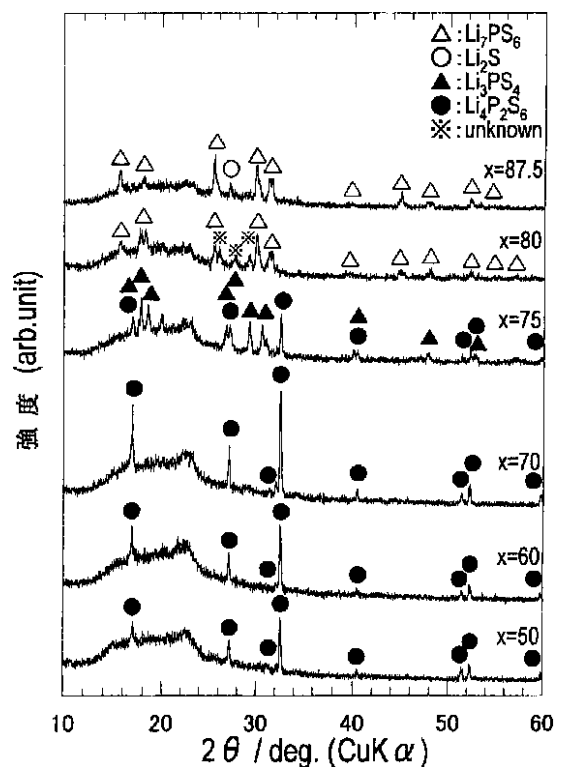
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物系結晶化ガラス、固体型電解質及び全固体二次電池

(57) 【要約】

【課題】 室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示す、硫化物系結晶化ガラスを提供する。

【解決手段】 リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラスであって、 Li_2S 50~92.5モル%及び P_2S_5 7.5~50モル%の組成を有しており、30~99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $Li_4P_2S_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラスであって、

Li_2S 50～92.5モル%及び P_2S_5 7.5～50モル%の組成を有しており、30～99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在していることを特徴とする、硫化物系結晶化ガラス。

【請求項2】 リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラスであって、

Li_2S 50～90モル%、 P_2S_5 1～50モル%及び SiS_2 1～50モル%の組成を有しており、30～99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 と SiS_2 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物を含有する結晶相とが存在していることを特徴とする、硫化物系結晶化ガラス。

【請求項3】 リチウムイオン伝導性の固体型電解質であって、

前記固体型電解質が、請求項1又は2記載の硫化物系結晶化ガラスから形成されていることを特徴とする、固体型電解質。

【請求項4】 正極と負極との間に固体型電解質を備えている全固体二次電池であって、

前記固体型電解質が、請求項3記載の固体型電解質であることを特徴とする、全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラス、これを用いる固体型電解質及び全固体二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど液体に限られていた。例えば、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す材料として、有機系電解液がある。

【0003】また、室温で 10^{-3}Scm^{-1} 以上の高い伝導度を示す、 Li_3N をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の有機系電解液は、有機溶媒を含むために、可燃性である。したがって、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実際に用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

【0005】また、かかる電解液は、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に、リチウムイオン輸率が1でない。

【0006】従来の Li_3N をベースとするリチウムイオン伝導性セラミックスは、分解電圧が低いために、3V以上で作動する全固体電池を構成することが困難であった。

【0007】本発明は、室温でも極めて高いリチウムイオン伝導性を示す、硫化物系結晶化ガラスを提供することを課題とする。また、本発明は、かかる硫化物系結晶化ガラスを固体電解質に用いた全固体二次電池を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラスであって、 Li_2S 50～92.5モル%及び P_2S_5 7.5～50モル%の組成を有しており、30～99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している、硫化物系結晶化ガラスに係るものである。

【0009】また、本発明は、リチウムイオン伝導性の硫化物系結晶化ガラスであって、 Li_2S 50～90モル%、 P_2S_5 1～50モル%及び SiS_2 1～50モル%の組成を有しており、30～99%の結晶化率を有しており、 Li_2S と P_2S_5 と SiS_2 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物を含有する結晶相とが存在している、硫化物系結晶化ガラスに係るものである。

【0010】さらに、本発明は、かかる硫化物系結晶化ガラスを用いる固体型電解質及び全固体二次電池に係るものである。

【0011】本発明者は、意外にも、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とする硫化物系ガラスの結晶化によって、極めて優れたリチウムイオン伝導性を示す硫化物系結晶化ガラスが生成することを見出し、本発明に至った。

【0012】本発明者は、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とする硫化物系ガラスを加熱し結晶化すると、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相が形成されることを見出した。

【0013】本発明者の研究によれば、かかる結晶相は、硫化物系ガラスのリチウムイオン伝導性を著しく向上させることが分かった。

【0014】本発明は、リチウムイオン伝導性の硫化物系ガラスが、結晶化によって、リチウムイオン伝導性を

著しく向上させることに基づくものである。

【0015】また、本発明者は、前述した硫化物系結晶化ガラスの組成中に、硫化物として SiS_2 を用いる場合、結晶相中に、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物が生成することを突き止め、本発明に至った。

【0016】本発明は、かかるリチウムイオン伝導性の硫化物系ガラスが、リチウムイオン伝導性をより一層向上させることに基づくものである。

【0017】本発明では、結晶化ガラスとは、ガラスを加熱して結晶化させて得られるものをいい、ガラス中の化合物が結晶化して成長したものをいう。かかる結晶化ガラスは、固相反応で得られる多結晶体とは異なり、結晶化ガラスの形成時に混入する気泡以外、気孔が実質的に形成されない。

【0018】本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相によって、リチウムイオン伝導性が著しく高められる。

【0019】また、本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、結晶相中の、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物によって、リチウムイオン伝導性がより一層高められる。

【0020】さらに、本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系の固体型電解質が形成され、かかる固体型電解質により、リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系の全固体二次電池が形成される。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の硫化物系結晶化ガラスは、 Li_2S 50～92.5モル%及び P_2S_5 7.5～50モル%の組成を有しており、30～99%の結晶化率を有している。

【0022】かかる硫化物系結晶化ガラスには、 Li_2S と P_2S_5 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相とが存在している。

【0023】また、本発明の硫化物系結晶化ガラスは、 Li_2S 50～90モル%、 P_2S_5 1～50モル%及び SiS_2 1～50モル%の組成を有し、30～99%の結晶化率を有することができる。

【0024】かかる硫化物系結晶化ガラスには、 Li_2

S と P_2S_5 と SiS_2 とを主成分とするガラス相と、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物を含有する結晶相とが存在している。

【0025】本発明では、硫化物系結晶化ガラスの組成中に、 Li_2S 及び P_2S_5 、又は Li_2S 、 P_2S_5 及び SiS_2 に加え、 Al_2S_3 、 B_2S_3 及び GeS_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種の硫化物を含ませることができる。

【0026】かかる硫化物を加えると、硫化物系ガラスを形成する際に、より安定なガラスを生成させることができる。

【0027】また、本発明では、硫化物系結晶化ガラスの組成中に、 Li_2S 及び P_2S_5 、又は Li_2S 、 P_2S_5 及び SiS_2 に加え、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 及び Li_4GeO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種のオルトオキシ酸リチウムを含ませることができる。

【0028】かかるオルトオキシ酸リチウムを含ませると、結晶化ガラス中のガラスを安定化させることができる。

【0029】さらに、本発明では、硫化物系結晶化ガラスの組成中に、 Li_2S 及び P_2S_5 、又は Li_2S 、 P_2S_5 及び SiS_2 に加え、上述した硫化物を少なくとも一種以上含ませ、更に、上述したオルトオキシ酸リチウムを少なくとも一種以上含ませることができる。

【0030】本発明の硫化物系結晶化ガラスでは、 Li_2S 及び P_2S_5 に加え、前述した硫化物として SiS_2 を用いるか、前述したオルトオキシ酸リチウムとして Li_4SiO_4 を用いる場合、結晶相中に、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物を生成させることができる。

【0031】本発明にかかる硫化物系結晶化ガラスは、固体でありながら、室温で極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。

【0032】また、かかる硫化物系結晶化ガラスは、有機電解液よりも分解電圧が高く、少なくとも5V以上の分解電圧を持ち、5V以上で充放電可能に作動する全固体電池の固体型電解質として使用可能であり、電池の高エネルギー密度化を可能とする。

【0033】さらに、かかる硫化物系結晶化ガラスは、不燃性の無機固体であり、リチウム二次電池の安全性の問題も同時に解決できる。

【0034】また、かかる硫化物系結晶化ガラスは、リ

チウムイオン輸率が1であるために、副反応にともなう電池のサイクル特性の劣化を低減できる。

【0035】本発明の硫化物系結晶化ガラス中に、 $\text{Li}_7\text{P}_5\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_3\text{P}_4\text{S}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と $\text{Li}_4\text{Si}_4\text{S}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{S}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物を含有する結晶相が存在する場合、リチウムイオン伝導性がより一層高まる。

【0036】本発明では、 Li_2S 50～92.5モル%及び P_2S_5 7.5～50モル%の仕込み組成や、 Li_2S 50～90モル%、 P_2S_5 1～50モル%及び SiS_2 1～50モル%の仕込み組成等の混合物から硫化物系ガラスを形成し、この硫化物系ガラスを加熱して、結晶化させ、硫化物系結晶化ガラスを製造することができる。

【0037】かかる硫化物系結晶化ガラスは、所定の仕込み組成の高リチウムイオン伝導性の硫化物系ガラスを結晶化させることで、一層の伝導度増大が可能となり、固体でありながらも、室温で極めて高いリチウムイオン伝導性を示す。

【0038】また、本発明では、かかる硫化物系結晶化ガラスから、硫化物系の固体型電解質を形成し、これを用いることで、安全で高性能な全固体リチウム二次電池を作製することができる。

【0039】本発明では、所定の仕込み組成の混合物から硫化物系ガラスを形成する際、メカニカルミリング(MM)処理又は融液急冷法を用いることができる。

【0040】MM処理を用いて硫化物系ガラスを形成するのが好ましい。MM処理では、ガラス生成域が拡大するからである。また、熔融急冷法で用いる加熱処理が不要となり、室温で行えるので、製造工程の簡略化が可能となる。

【0041】熔融急冷法やMM処理により硫化物系ガラスを形成する際、窒素等の不活性ガスの雰囲気を用いるのが好ましい。水蒸気や酸素等は、出発物質と反応し易いからである。

【0042】MM処理では、ボールミルを使用するのが好ましい。大きな機械的エネルギーが得られるからである。

【0043】ボールミルとしては、遊星型ボールミル機を使用するのが好ましい。非常に大きな機械的エネルギーが得られるからである。

【0044】本発明では、このようにして形成される硫化物系ガラスの30～99%は結晶化され、 $\text{Li}_7\text{P}_5\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_3\text{P}_4\text{S}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相が形成される。

【0045】また、本発明では、かかる硫化物系ガラスに、前述した SiS_2 か、前述した Li_4SiO_4 を添

加する場合、結晶相中に、 $\text{Li}_7\text{P}_5\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_3\text{P}_4\text{S}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と $\text{Li}_4\text{Si}_4\text{S}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{S}_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物が生成する。

【0046】かかる結晶化では、MM処理して形成された硫化物系ガラス微粒子、特に、0.1～5 μm の平均粒径の硫化物系ガラス微粒子を加熱して、結晶化させるのが好ましい。

【0047】本発明者の研究によれば、かかる微粒子は、硫化物系ガラスが軟化し、ガラス相と結晶相との界面の接触性に優れ、リチウムイオンの伝導性に優れると考えられるからである。

【0048】また、かかる結晶化では、加熱処理又はMM処理を用いることができる。

【0049】結晶化のための加熱処理は、かかる硫化物系ガラスのガラス転移温度が150であるから、150以上の温度にして行う。

【0050】

【実施例】図面を参照して、本発明を実施例及び比較例に基づいて説明する。図1は、硫化物系結晶化ガラス〔仕込み組成： $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=50\sim 87.5$)〕のX線回折パターンを示すグラフである。図2は、硫化物系結晶化ガラス〔仕込み組成： $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=80$)〕の伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【0051】図3は、3成分系硫化物ガラス(所定の組成、68時間MM処理にて作製)の示差熱分析(DTA)曲線を示す。図4は、3成分系硫化物ガラス(所定の組成、68時間MM処理にて作製)の加熱時及び結晶化後冷却時の伝導度の温度依存性を示す。図5は、3成分系硫化物ガラス(a)、このガラスの伝導度測定後(b)、DTA測定後(c)及び比較のための $\text{Li}_7\text{P}_5\text{S}_6$ 結晶(d)のX線回折パターンを示す。

【0052】実施例1～6

出発原料に金属硫化物結晶 Li_2S と P_2S_5 とを用いた。これらを所定のモル比に秤量し、遊星型ボールミルを用いて、窒素中、室温で20時間MM処理して、微粉末の非晶質体〔仕込み組成： $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ($x=50\sim 87.5$)〕、実施例1： $x=50$ 、実施例2： $x=60$ 、実施例3： $x=70$ 、実施例4： $x=75$ 、実施例5： $x=80$ 及び実施例6： $x=87.5$ 〕を合成した。

【0053】これら非晶質体に対して、窒素中で室温から550までの温度範囲で示差熱分析を行なった。その結果、どの仕込み組成の試料に対しても、200前後に発熱ピークが観察された。

【0054】測定後の試料に対して、粉末X線回折測定を行った。その結果、図1に示すように、すべての組成の試料に対して、結晶が存在することが分かった。

【0055】示差熱分析における発熱ピークは、非晶質体の結晶化に伴うものである。すなわち、 Li_2S と P_2S_5 を主成分とする結晶化ガラスが、200 程度の低温で合成できることが分かった。

【0056】次に、 $x = 80$ の非晶質体の粉体をペレット状に成形し、電極としてカーボンペーストを塗布し、交流二端子法により、伝導度を測定した。測定は、室温から開始し、一度250 付近まで昇温し、その後降温した。結果を図2に示す。

【0057】図2に示すように、昇温時に対して降温時には、伝導度の増大が見られ、加熱後の室温における伝導度が、 10^{-3}Scm^{-1} 付近の極めて高い値を示すことが分かった。

【0058】その後、昇降温させながら伝導度測定を繰り返し行っても、伝導度は高い値を維持していた。

【0059】これらの結果より、合成した結晶化ガラスが、高リチウムイオン伝導性を示し、かつ熱的に安定であることが分かった。

【0060】続いて、上述の結晶化ガラスを固体電解質に用い、正極にコバルト酸リチウム、負極には金属インジウムを使用して、全固体電池を構成した。

【0061】その結果、高電流密度域で、極めて良好な充放電特性を示した。また、優れたサイクル特性を示し、高温時の電池の安全性が、飛躍的に向上した。

【0062】実施例7

出発原料には、金属硫化物結晶、 Li_2S 、 P_2S_5 及び SiS_2 を用いた。これらを70.83 Li_2S ・12.5 P_2O_5 ・16.67 SiS_2 のモル比に秤量し、遊星型ボールミルを用いて、窒素中、室温で68時間MM処理して、微粉末の非晶質体を合成した。

【0063】この非晶質体に対して、窒素中、室温から550 までの温度範囲で示差熱分析(DTA)を行った。その結果、図3に示すように、240 と360 付近に発熱ピークが観察された。

【0064】一方、得られた非晶質体の粉体をペレット状に成形し、電極としてカーボンペーストを塗布し、交流二端子法により伝導度を測定した。測定条件としては、室温から240 付近まで昇温し、その後降温した。結果を図4に示す。

【0065】図4に示すように、3成分系でも、昇温時に対して降温時には、伝導度の増大が見られ、加熱後の伝導度が、 10^{-3}Scm^{-1} 付近の極めて高い値を示すこと(前： $25 = 1.29 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 、 $E_a = 34.8 \text{kJ/mol}$ 、後： $25 = 7.63 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 、 $E_a = 26.6 \text{kJ/mol}$)が分かった。その後、昇降温させながら伝導度測定を繰り返しても、伝導度は高い値を維持していた。

【0066】図5より、MM処理によって得られた3成分系硫化物ガラス(70.83 Li_2S ・12.5 P_2O_5 ・16.67 SiS_2 組成、68時間MM)を24

0 付近まで加熱して得られる3成分系結晶化ガラス中の結晶相は、 Li_7PS_6 結晶とは異なる固溶体相であることが分かった。

【0067】これらの結果より、固溶体結晶相が析出した3成分系結晶化ガラスが、高いリチウムイオン伝導性を示し、熱的にも安定であることが分かった。

【0068】上述の3成分系結晶化ガラスを固体電解質に用い、正極にコバルト酸リチウム、負極には金属インジウムを使用して、全固体電池を構成した。その結果、高電流密度域で良好な充放電特性を示した。この電池はまた、サイクル特性にも優れ、安全性も飛躍的に向上した。

【0069】比較例1~6

実施例1~6と同様に、出発原料に金属硫化物結晶 Li_2S と P_2S_5 を用いて、所定のモル比に秤量し、遊星型ボールミルを用いて窒素中、室温で20時間MM処理し、微粉末の非晶質体〔仕込組成： $x \text{Li}_2\text{S} \cdot (100 - x) \text{P}_2\text{S}_5$ ($x = 50 \sim 87.5$)、比較例1： $x = 50$ 、比較例2： $x = 60$ 、比較例3： $x = 70$ 、比較例4： $x = 75$ 、比較例5： $x = 80$ 、比較例6： $x = 87.5$ 〕を合成した。

【0070】これらを窒素中で室温から結晶化温度より低い温度範囲で伝導度測定を繰り返したところ、昇降温時の測定値は同じであった。すなわち、熱処理により非晶質材料を結晶化させない際には、伝導度の増大が起こらないことが分かった。

【0071】続いて、上述の非晶質体を固体電解質に用い、正極にコバルト酸リチウム、負極には金属インジウムを使用して、全固体電池を構成した。

【0072】その結果、実施例と比較して、高電流密度域での放電容量が、若干低下する傾向にあった。これは、非晶質体の伝導度が、結晶化ガラスのそれより一桁程度小さいために、正極材料の利用率が若干低下したためである。

【0073】

【発明の効果】本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する結晶相によって、リチウムイオン伝導性が著しく高められる。

【0074】また、本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、結晶相中の、 Li_7PS_6 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 及び Li_3PS_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物からなる結晶母体と Li_4SiS_4 及び Li_2SiS_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物との固溶体からなる結晶性化合物によって、リチウムイオン伝導性がより一層高められる。

【0075】さらに、本発明の硫化物系結晶化ガラスによれば、リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系の固体型電解質が形成され、かかる固体型電解質により、リチ

ウムイオン伝導性に優れた硫化物系の全固体二次電池が形成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 硫化物系結晶化ガラス〔仕込組成： $xLi_2S \cdot (100-x)P_2S_5$ ($x=50 \sim 87.5$)〕のX線回折パターンを示すグラフである。

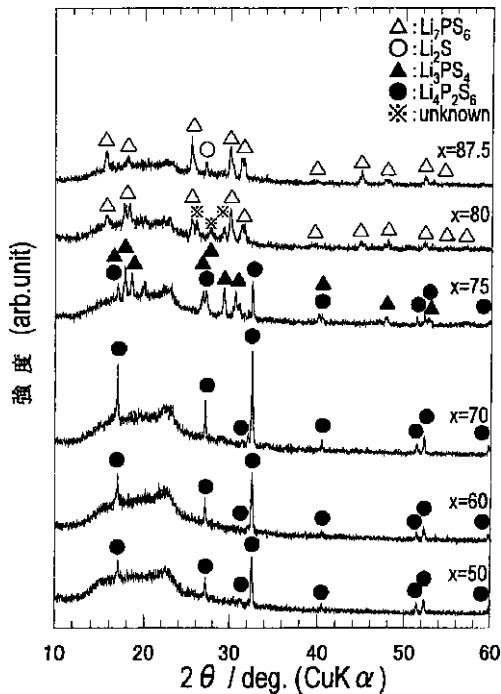
【図2】 硫化物系結晶化ガラス〔仕込組成： $xLi_2S \cdot (100-x)P_2S_5$ ($x=80$)〕の伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【図3】 3成分系硫化物ガラス（所定の組成、68時間MM処理にて作製）の示差熱分析（DTA）曲線を示すグラフである。

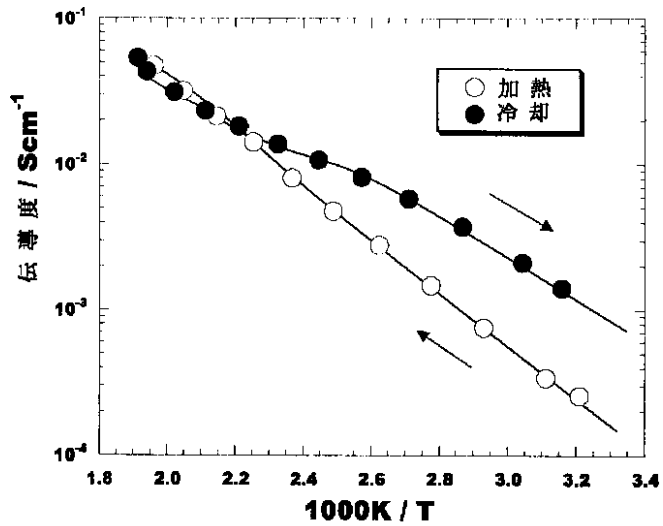
【図4】 3成分系硫化物ガラス（所定の組成、68時間MM処理にて作製）の加熱時及び結晶化後冷却時の伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【図5】 3成分系硫化物ガラス（a）、このガラスの伝導度測定後（b）、DTA測定後（c）及び比較のための $Li_7P_6S_6$ 結晶（d）のX線回折パターンを示すグラフである。

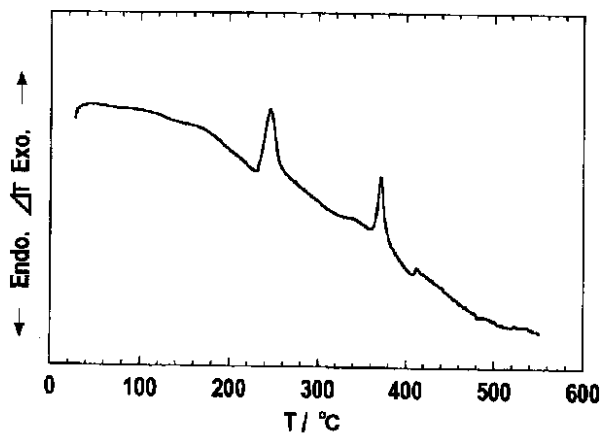
【図1】



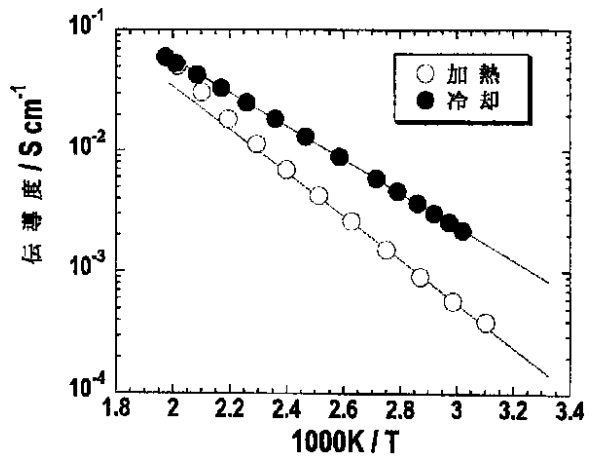
【図2】



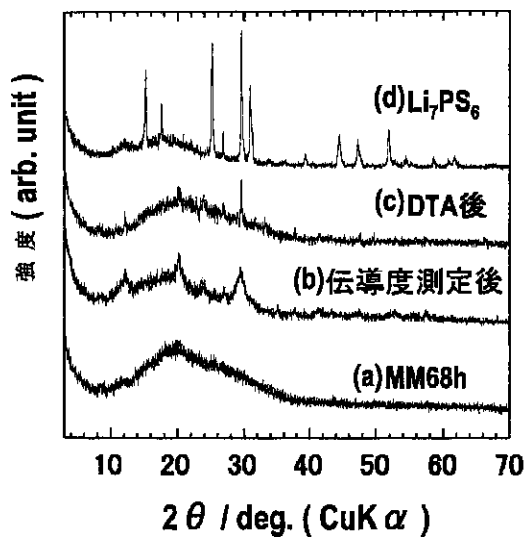
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 森本 英行

兵庫県尼崎市潮江1-13-1

(72)発明者 林 晃敏

大阪府藤井寺市小山7-12-4

Fターム(参考) 4G062 AA01 AA11 BB18 CC10 DA03

DA04 DA05 DB01 DC01 DD03

DD04 DD05 DE01 DF01 EA06

EA07 EA08 EB01 EC01 ED01

EE01 EF01 EG01 FA01 FA10

FB01 FC01 FD01 FE01 FF01

FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01

GA01 GB02 GC01 GD01 GE01

HH01 HH03 HH05 HH07 HH09

HH11 HH13 HH15 HH17 HH20

JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10

KK01 KK03 KK05 KK07 KK10

MM23 NN25 QQ20

5G301 CA05 CA16 CA19 CA30 CD01

5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL12 AM12

DJ17 HJ01 HJ02 HJ13