

木ノ瀬 豊, 田中 保之, 山本 将浩

Yutaka KINOSE, Yasuyuki TANAKA and Masahiro YAMAMOTO

### 1 諸 言

リチウム二次電池は、圧延 Li 金属箔を負極とし、電解液中の支持塩を  $\text{LiAsF}_6$  として商品化された。しかし、充放電サイクルによりリチウム金属表面にデンドライト状 Li 金属が成長し、これが電極間の内部短絡の原因となり爆発事故を起こし、生産中止となった。

このような欠点を克服し、実用化されているのがリチウムイオン二次電池で、負極にグラファイト、正極にコバルト酸リチウムを使用している。層状の結晶構造を有する正極、および負極の間を Li イオンがインターカレーションにより行き来する形態をとり、Li 金属の生成を防止することで安全を確保する手法が採られている。現在では携帯電話、ノートパソコン、PDA 等の電源として広く普及している。

しかし、これら機器の高度な発達に伴う電池の高密度化の要求に加え、電解質に可燃性有機溶媒が用いられているため安全性向上の要求が強まってきている。このような課題を解決する手段として、Fig.1 の様に、Li 金属膜上に無機系固体電解質膜からなる保護膜を形成した負極にすることで、デンドライト成長の抑制とエネルギー密度向上を図ったもの<sup>4)</sup>、Fig.2 の様に有機溶媒を含む電解質を無機固体電解質とすることで、安全性のみならず薄膜化等の形状の多様性を図ったものが提案されている。これら無機固体電解質として、硫化リチウムを含む硫化物系ガラス材料が考えられている。そこで本研究では、こうした無機固体電解質用途に適した硫化リチウムの製造方法の検討、および合成した硫化リチウムを用いた無機固体電解質の電気化学的特性評価を行った。

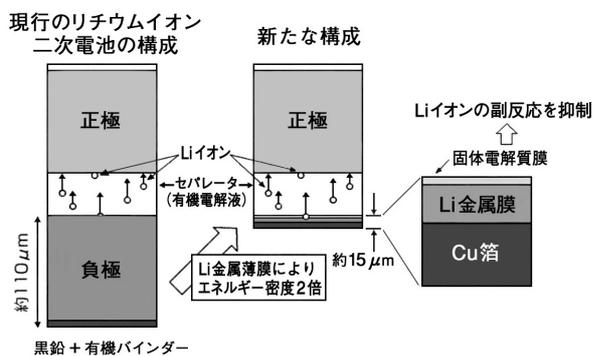


Fig. 1 Conceptual diagram of lithium metal anode covered by inorganic electrolyte layer.

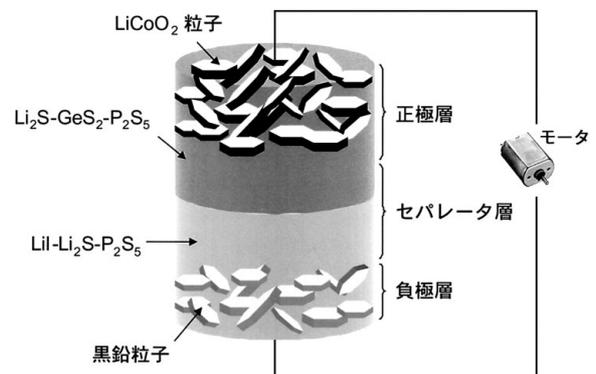


Fig. 2 Diagram of constitution of all-solid-state lithium-ion battery.

## 2 実 験

### 2.1 合成方法

従来の硫化リチウムの製造方法としては、以下のよう  
なものが知られている<sup>1)</sup>。

- (1) 金属リチウムと硫黄とを融点以上に加熱して直  
接反応させる。
- (2) 硫酸リチウムを炭素，有機物，水素，アンモ  
ニアなどと加熱，還元する。
- (3) 硫化水素リチウムエタノール化物を水素気流中  
で加熱する。

しかし，このような従来の方法は反応条件が過酷，反応  
制御が難しい，反応が不均一，不純物が残るなど問題があ  
る。そこで，こういった点を鑑み非プロトン性有機溶媒中  
で水酸化リチウムと硫化水素を反応させる方法<sup>2)3)</sup>であ  
れば，簡易な作業によって高純度の硫化リチウムが得られ  
易いことから，硫化リチウムの合成方法として採用した。

### 2.2 使用物質

硫化リチウムへの不純物混入をなるべく避けるため，  
以下の物質を使用した。

- 水酸化リチウム : 水酸化リチウム 1 水塩 (品位を  
Table 1 に表示)
- 硫化水素 : 硫化水素ガス 純度 99.99 %
- 非プロトン性有機溶媒 : N - メチル - 2 ピロリドン (NMP)  
純度 99 %
- アルゴンガス : 純度 99.998 % 露点 - 60 以下
- アセトン : 水分含有量 50 ppm 以下

Table 1 Chemical analysis of lithium hydroxide monohydrate.

Property	Analysis
Purity / %	99.99
SiO <sub>2</sub> / ppm	7.3
Ca / ppm	7.1
Al / ppm	2.2
Na / ppm	2
K / ppm	3
Mg / ppm	0.06
Sr / ppm	0.1
Fe / ppm	ND
Zn / ppm	0.4
Mn / ppm	ND
Ni / ppm	ND
Cu / ppm	ND
Y / ppm	ND
Ce / ppm	ND
Yb / ppm	ND

ND: <0.04

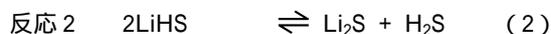
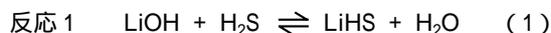
### 2.3 実験操作

攪拌機およびコンデンサーを備えたフラスコに，水酸  
化リチウム 1 水塩および N - メチル - 2 ピロリドン  
を仕込む。次いで，アルゴンガス気流下で，120 で水酸  
化リチウムから副生する水を除去しながら，加熱処理を  
行って水分含有量が 0.4 重量 % で水酸化リチウムと N -  
メチル - 2 ピロリドンを含む懸濁液を調製する。

引き続き，アルゴンガス気流下で所定の温度に調節し  
た上記懸濁液に，硫化水素ガスを攪拌下に吹き込む (反  
応 1)。なお，反応中は水が副生するが，コンデンサーに  
より凝縮し系外に抜き出す。また，アルゴンガスは反応  
中も反応容器のフラスコに供給し続ける。

反応 1 の終了後，そのまま水酸化リチウムを含む反応  
液をアルゴンガス気流下で加熱し，脱硫化水素反応を行  
う (反応 2)。

水酸化リチウムと硫化水素の反応式



反応 2 の終了後，アルゴンガスで置換したグローブボ  
ックス中で濾過，洗浄および乾燥を行い硫化リチウム粒  
子粉体を得る。なお，洗浄はアセトンを用いてリパルプ  
法で 3 回を行い，乾燥はグローブボックス中 110 で 2 時  
間行った。Fig. 3 に反応装置の概略を，Fig. 4 に製造フ  
ローを示す。

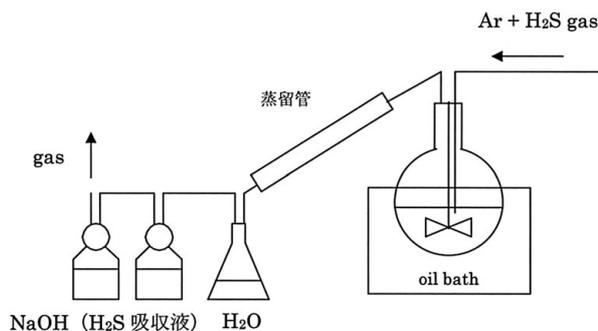


Fig. 3 Outline of experimental device.

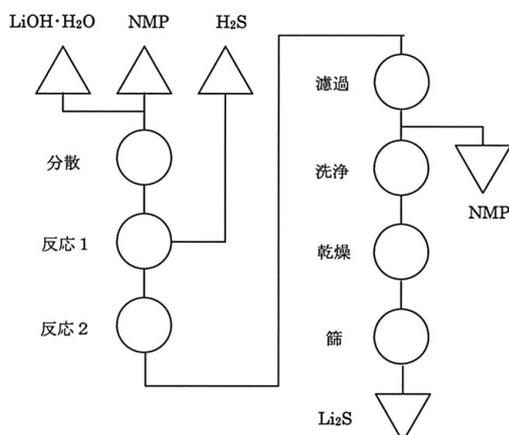


Fig. 4 Manufacturing process of lithium sulfide.

### 3 結果および考察

#### 3.1 水分の影響

反応 1 終了後の反応液における水分含有量が硫化リチウムに対してどのような影響を与えるか調べた。Table 2 に実験条件を、Table 3 に実験結果を、Fig.5 に各実験条件で得られた硫化リチウムの SEM 像を示す。

Table 3, Fig.5 から各実験条件で得られた硫化リチウムの不純物含有量には差異は見られないが、粒子形状は条件 1 で得られた硫化リチウムは立方晶状で粒子径が大きいのに対し、条件 2 で得られた硫化リチウムは不定形

であり、反応 1 終了後の液中の水分量の影響が見られた。この粒子形状の違いは反応 1 終了後に水分が残存していると、式(3),(4)に示すような反応が起こり、式(2)の脱硫化水素反応がスムーズに進行せず硫化リチウムの結晶析出過程、結晶成長過程に影響を及ぼすためと推測している。反応 1 で十分に水を除去することで立方晶状の硫化リチウムが得られ、水酸化リチウムの混入がなく、ハンドリング性のよいものとなる。こうしたものを得るには反応後の液中水分含有量が 1% 以下となればよいことが判明した。

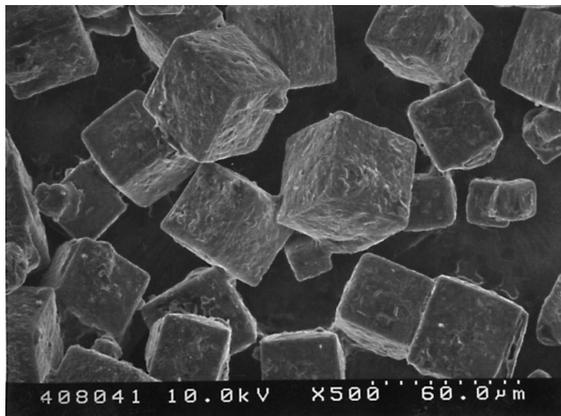


Table 2 Reaction conditions.

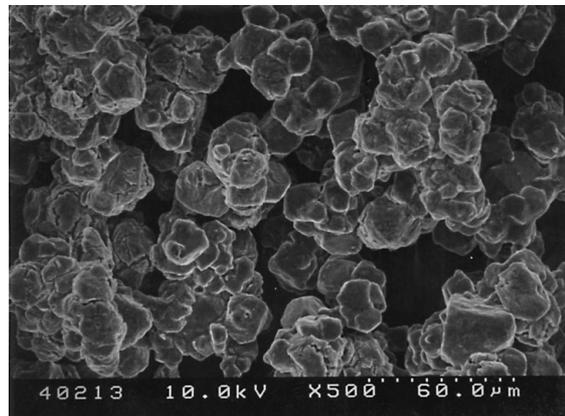
Condition	1	2
Temp. ( reaction 1 )/	120	120
Ar gas flow rate / L min <sup>-1</sup>	2	0.5
H <sub>2</sub> O in solution after reaction 1 / wt %	0.3	3
Temp. ( reaction 2 )/	160	160

Table 3 Characteristics of lithium sulfide obtained under each condition.

Condition	1	2
SiO <sub>2</sub> / ppm	3	3
Ca / ppm	10	10
Al / ppm	6	6
Mean particle size / μm	70	40
Particle shape	Cubic	Uncertain



Condition 1



Condition 2

Fig. 5 SEM photographs of lithium sulfide.

### 3.2 反応温度の影響

反応1および反応2における反応温度が硫化リチウムに対してどのような影響を与えるか調べた。Table 4に実験条件を、Fig. 6, Fig. 7に各条件で得られた硫化リチウムのSEM像を示した。

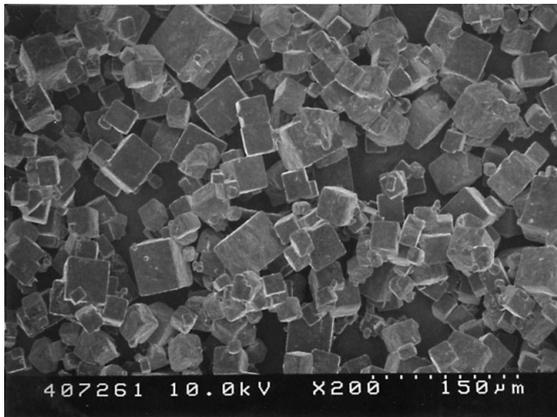
条件4で得られた硫化リチウムの粒子形状は不定形となっている(Fig. 6)。この理由は、反応1の温度が高いと水分が残存している状態で硫化リチウムが析出するが、式(4)の反応も同時に起こるため、硫化リチウムの

結晶析出過程、結晶成長過程に影響を及ぼすためと推測している。また温度が低いと水分の除去が不十分となる。こうした点を考慮すると反応1の温度が90-150の範囲であれば立方晶状の硫化リチウムが得られる。

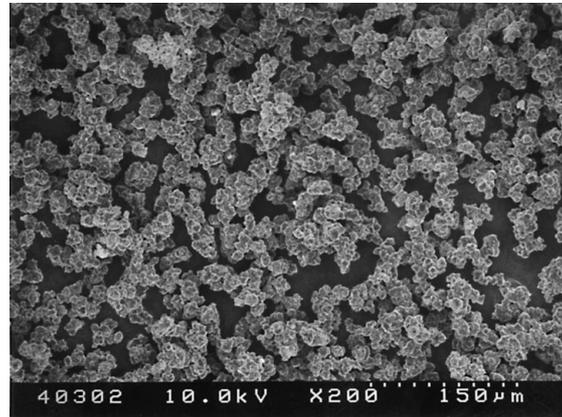
Fig. 7は反応2の温度を変えて得られた硫化リチウムのSEM像である。高温で反応させると、形状が崩れる傾向が見られた。反応2の温度を、脱硫化水素反応の十分な進行も考慮し150-200とすることで立方晶状の硫化リチウムを得られる。

Table 4 Reaction conditions.

Condition	3	4	5	6
Temp. ( reaction 1 )/	120	170	120	120
Ar gas flow rate / L min <sup>-1</sup>	2	2	2	2
Temp. ( reaction 2 )/	170	170	150	180
Time ( reaction 2 )/ h	2	2	5	5

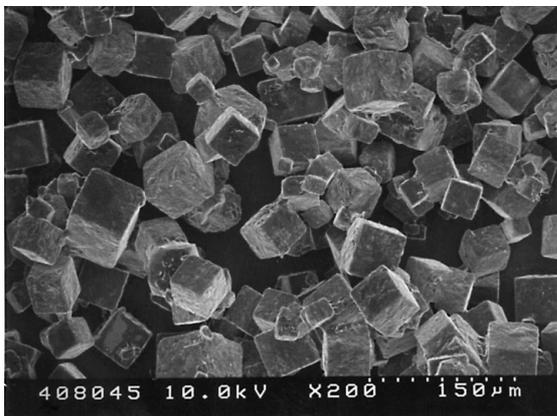


Condition 3

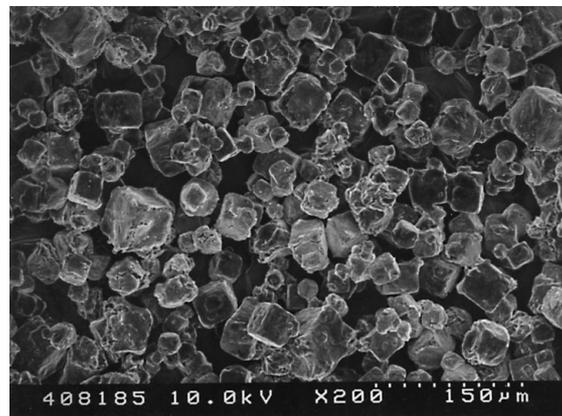


Condition 4

Fig. 6 SEM photographs of lithium sulfide.



Condition 5



Condition 6

Fig. 7 SEM photographs of lithium sulfide.

### 3.3 反応時間の影響

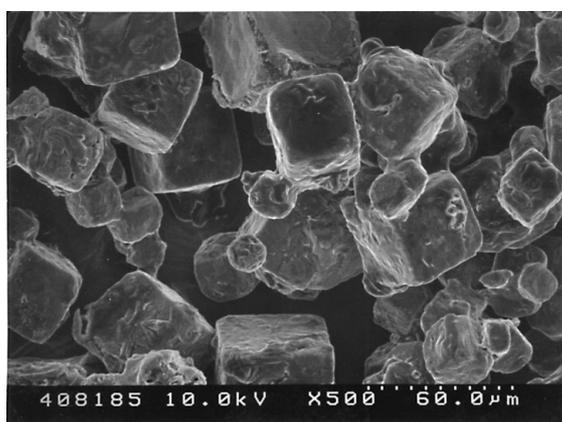
反応2の反応時間の硫化リチウムへの影響について調べた。Table 5 に実験条件を，Fig. 8 に各実験条件で得られた硫化リチウムのSEM像を示した。

反応2を長い時間行くと，Fig. 8 で見られるように表面

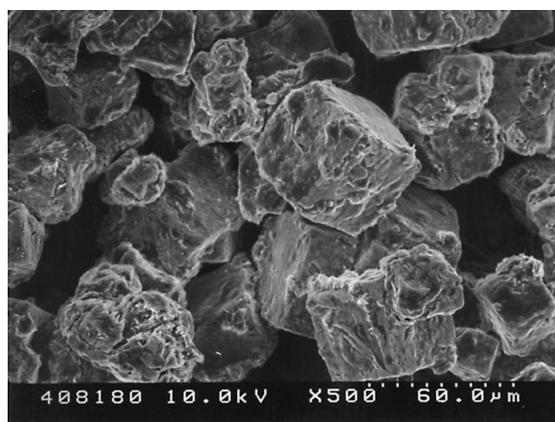
がざらつき，形状が崩れ，また粒径の小さいものが増える傾向が見られた。反応時間が短いと脱硫化水素反応が十分に進行しないことを考慮すると，反応2の反応時間は，1時間以上であれば立方晶状の硫化リチウムが得られ，長時間の反応は必要ない。

Table 5 Reaction conditions.

Condition	7	8
Temp. ( reaction 1 )/	120	120
Ar gas flow rate / L min <sup>-1</sup>	2	2
Temp. ( reaction 2 )/	180	180
Time ( reaction 2 )/ h	5	20



Condition 7



Condition 8

Fig. 8 SEM photographs of lithium sulfide.

### 3.4 硫化リチウムの品位

以下のような条件で得られる硫化リチウムの不純物カチオン濃度を Table 6 に，市販試薬との硫酸化物濃度の比較を Fig. 9 に示す。

反応条件

反応温度(反応1) : 90-150

反応液含水量(反応1終了後): 1%以下

反応温度(反応2) : 150-200

反応時間(反応2) : 1-20h

市販試薬に比べ硫酸化物含有量が低く，カチオン不純物も少ない高純度硫化リチウムが得られている。

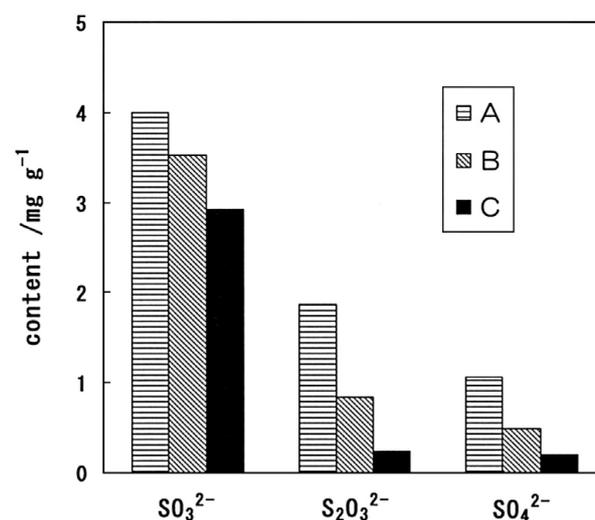


Fig. 9 Comparison of sulfuric oxides content of lithium sulfides.

A, B : products on the market , C : obtained.

Table 6 Content of impurities of lithium sulfide.

Element	Analysis	Element	Analysis
Al	0.001	Na	0.003
Ba	< 0.001	Ni	< 0.001
Ca	0.003	Pb	< 0.003
Cd	< 0.001	Sb	< 0.001
Co	< 0.001	Si	0.001
Cr	< 0.001	Sn	< 0.003
Cu	< 0.001	Sr	< 0.001
Fe	< 0.001	Ti	< 0.001
K	< 0.002	V	< 0.001
Mg	< 0.001	Zn	< 0.001
Mn	< 0.001	Zr	< 0.001

unit: wt %

### 3.5 電気化学的特性

Table 7 に示す実験条件で得られた硫化リチウムおよび市販の硫化リチウムを使用し、硫化ケイ素と混合、加熱溶解し、融液を液体窒素中に滴下することにより固体電解質を作製した<sup>5)</sup>。

作製した固体電解質の電気化学特性を評価するため、イオン伝導度ならびに電位 - 電流特性の測定を行った。

固体電解質のイオン伝導度は交流インピーダンス法により測定した。また電位 - 電流特性の測定は、固体電解

質を粉砕した粉末を圧縮成型してペレットとし、両端面にそれぞれ金属リチウム箔および白金板を圧接して測定セルを構成し、8 V まで電位掃引することで行った。

イオン伝導度(25 )と 8 V まで電位掃引した際に流れた酸化電流値を Table 8 に示す。

本研究の硫化リチウムを用いて生成した固体電解質は、市販品に比べ高いイオン伝導度を示し、また酸化電流値が低いことより固体電解質の酸化分解反応が生じにくいことを示唆している。

Table 7 Reaction conditions.

Condition	9	10
Temp. ( reaction 1 )/	120	120
Ar gas flow rate / L min <sup>-1</sup>	2	2
Temp. ( reaction 2 )/	160	180
Time ( reaction 2 )/ h	10	5

Table 8 Electrochemical properties of solid electrolyte.

Lithium sulfide used	Condition 9	Condition 10	Maker product
Conductivity / 10 <sup>-3</sup> Scm <sup>-1</sup>	1.15	1.14	0.44
Current flowed / μA	0.20	0.22	0.83

## 4 結 論

高純度原料の使用，適切な合成条件の選定により，次のような特徴を有する硫化リチウムが得られた。

- (1) 粒子形状が立方晶状である。
- (2) 平均粒子径 20-120  $\mu\text{m}$ ，かつ 10  $\mu\text{m}$  未満の微粒子が 0.1 重量 % 以下とハンドリング性が良い。
- (3) 硫黄酸化物等の不純物が少なく高純度である。

また，この硫化リチウムを用いた固体電解質は優れた電気化学特性(高イオン伝導度，低酸化電流値)を示していることから，リチウムイオン電池用固体電解質の原料として有用である。

## 文 献

- 1) “化学大事典”，共立出版，(9)p.681 .
- 2) 川合博之，木ノ瀬豊，再公表特許 WO2004 / 106232 .
- 3) 川合博之，木ノ瀬豊，公開特許公報 特開2006 - 151725 .
- 4) 太田進啓，奥田伸之，江村勝治，山川晃，SEI テクニカルビュー，167(2005)，p.54-60 .
- 5) Noboru Aotani，Kazuya Iwamoto，Kazunori Takada and Shigeo Kondo，*Solid State Ionics*，68(1994)，p.35-39 .



著 者  
氏名 **木ノ瀬 豊**  
Yutaka KINOSE  
所属 化学事業本部  
研究開発部  
第二グループ



著 者  
氏名 **田中 保之**  
Yasuyuki TANAKA  
所属 化学事業本部  
研究開発部  
第二グループ



著 者  
氏名 **山本 将浩**  
Masahiro YAMAMOTO  
所属 化学事業本部  
研究開発部  
第二グループ