

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7601784号
(P7601784)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	4/13(2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	4/62(2006.01)	H 0 1 M	4/62
H 0 1 M	6/18(2006.01)	H 0 1 M	6/18

Z

C

請求項の数 7 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-553458(P2021-553458)
 (86)(22)出願日 令和2年10月20日(2020.10.20)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/039374
 (87)国際公開番号 WO2021/085239
 (87)国際公開日 令和3年5月6日(2021.5.6)
 審査請求日 令和5年7月7日(2023.7.7)
 (31)優先権主張番号 特願2019-196780(P2019-196780)
 (32)優先日 令和1年10月29日(2019.10.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(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 110002170
 弁理士法人翔和国际特許事務所
 (72)発明者 星 裕二
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金
 属鉱業株式会社内
 (72)発明者 松嶋 英明
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金
 属鉱業株式会社内
 (72)発明者 八木 輝明
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金
 属鉱業株式会社内
 審査官 岡田 隆介

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質、及びそれを用いた電極合剤、固体電解質層、固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相を含み、 $Li_aP S_bX_c$ (X は少なくとも一種のハロゲン元素である。 a は3.0以上6.0以下の数を表す。 b は3.5以上4.8以下の数を表す。 c は0.1以上3.0以下の数を表す。)で表される化合物を含有する固体電解質であって、

前記固体電解質を構成する全結晶相に対するアルジロナイト型結晶構造を有する結晶相の割合が97wt%以上であり、

前記化合物の格子歪みが0.10%未満であり、

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} が7.0 μm 以下である、固体電解質。

10

【請求項2】

リチウムイオン伝導率が4.0mS/cm以上である請求項1に記載の固体電解質。

【請求項3】

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積10容量%における体積累積粒径 D_{10} が5.0 μm 以下である、請求項1又は2に記載の固体電解質。

【請求項4】

レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積95容量%における体積累積粒径 D_{95} が4.0 μm 以下である、請求項1又は2に記載の固体電解質。

【請求項5】

20

請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解質と活物質とを含む電極合剤。

【請求項 6】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解質を含有する固体電解質層。

【請求項 7】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解質を含有する固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は固体電解質、及びそれを用いた電極合剤、固体電解質層、固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多くの液系電池に用いられている電解液の代わりとして、固体電解質が注目されている。このような固体電解質を用いた固体電池は、可燃性の有機溶媒を使用した液系電池に比べて安全性が高く、更に高エネルギー密度を兼ね備えた電池として実用化が期待されている。

【0003】

固体電解質に関する従来の技術としては、例えば特許文献 1 及び 2 に記載のもの等が知られている。特許文献 1 には、組成式 $Li_{7-x}PS_6-xHa_x$ (Ha は Cl 又は Br を表す。) で表され、立方晶で空間群 $F-43m$ に属する結晶構造を有する硫化物固体電解質が記載されている。特許文献 2 には、アルジロダイト型結晶構造を有し、 $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$ で表される化合物を含む硫化物固体電解質が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】US 2016 / 156064 A 1

【文献】US 2017 / 222257 A 1

【発明の概要】

【0005】

固体電解質に要求される特性の一つとして高リチウムイオン伝導性がある。リチウムイオン伝導性を高めるためには、例えば上述した特許文献 1 及び 2 に記載の技術においてアルジロダイト率を高く制御することが考えられる。しかし、これらの文献にはアルジロダイト率を高くするための具体的な手法は開示されていない。また、リチウムイオン伝導性を高めるための他の要因についても、これらの文献では特段言及されていない。したがって本発明の課題は、リチウムイオン伝導率の高い固体電解質を提供することにある。

【0006】

本発明は、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含み、 $Li_aPS_bX_c$ (X は少なくとも一種のハロゲン元素である。 a は 3.0 以上 6.0 以下の数を表す。 b は 3.5 以上 4.8 以下の数を表す。 c は 0.1 以上 3.0 以下の数を表す。) で表される化合物を含有する固体電解質であって、

前記固体電解質を構成する全結晶相に対するアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相の割合が 97 wt % 以上であり、

前記化合物の格子歪みが 0.10 % 未満である、固体電解質を提供するものである。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の固体電解質は $Li_aPS_bX_c$ (X は少なくとも一種のハロゲン元素である。 a は 3.0 以上 6.0 以下の数を表す。 b は 3.5 以上 4.8 以下の数を表す。 c は 0.1 以上 3.0 以下の数を表す。) で表される化合物を含む。この化合物はアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含むものである。また、この化合物は室温 (25) において、固体であり且つリチウムイオン伝導性を有する。以下の説明において、この化合物のことを便宜的に「化合物 A」と

10

20

30

40

50

もいう。

【0008】

本発明における化合物Aは、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相を含む結晶性材料である。尤も化合物Aは、ガラス成分、すなわち非晶質成分を含んでいてもよい。化合物Aが「アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相を含む」とは、化合物Aが少なくともアルジロナイト型結晶構造を有する結晶相を含んでいれば足り、当該アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相とは異なる結晶相（「異相」とも称する。）を含んでいてもよい。もちろん、当該異相を含んでいなくてもよい。

【0009】

アルジロナイト型構造の結晶相を有するとは、化学式： $A_g G_e S_6$ で表される鉱物由来する化合物群が有する結晶相を有することをいう。アルジロナイト型結晶構造の結晶相を有する前記化合物は、立方晶に属する結晶構造を有することがリチウムイオン伝導性の向上の観点から特に好ましい。

10

【0010】

本発明の固体電解質にアルジロナイト型構造の結晶相を有する化合物が含まれているか否かは、例えば、XRD測定により確認することができる。すなわち、CuK α 1線を用いたX線回折装置により測定されるX線回折パターンにおいて、アルジロナイト型構造の結晶相は、 $2\theta = 15.34^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $25.19^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $29.62^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $51.70^\circ \pm 1.00^\circ$ に特徴的なピークを有する。更に、例えば、 $2\theta = 54.26^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $58.35^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $60.72^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $61.50^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $70.46^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $72.61^\circ \pm 1.00^\circ$ にも特徴的なピークを有する。なお、本明細書における「ピーク」とは、ピークの頂点を意味する。また、上記ピークは、それぞれ他のピークと重複せずに、独立して存在することが好ましい。

20

【0011】

本発明の固体電解質において化合物Aを構成するアルジロナイト型結晶構造の結晶相は、全結晶相に対して主相をなすことが好ましい。主相とは、本発明の固体電解質において、全結晶相のうち、モル数を基準として存在割合が最も高い結晶相のことである。本発明の固体電解質は、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相のみから構成されていてもよく、あるいは本発明の効果を損なわない限りにおいて、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相とは異相の物質を更に含んでいてもよい。そのような異相の物質としては、例えばハロゲン化リチウムや Li_3PS_4 が挙げられる。

30

【0012】

以上のとおり、本発明の固体電解質は、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相を含む化合物Aを含有し、該固体電解質は、場合によっては、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相とは異相を更に含むものである。そして本発明の固体電解質は、該固体電解質におけるアルジロナイト率が制御されていることを特徴の一つとするものである。アルジロナイト率とは、本発明の固体電解質を構成する全結晶相に対するアルジロナイト型構造の結晶相の質量割合（wt%）のことである。また本発明の固体電解質は、該固体電解質に含まれている化合物Aの格子歪みが制御されていることを別の特徴とするものである。

40

【0013】

詳細には、本発明の固体電解質は、そのアルジロナイト率が高い値に制御されており且つ化合物Aの格子歪みが小さな値に制御されている。それによって本発明の固体電解質はそのリチウムイオン伝導率が向上したものとなる。この理由は以下に述べるとおりであると本発明者は考えている。

【0014】

本発明の固体電解質は化合物Aを含んでいる。化合物Aを含む固体電解質においては、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶相の存在割合が高いほど、固体電解質のリチウムイオン伝導性が高くなると考えられていた。しかしこれまでは、固体電解質におけるアル

50

ジロダイト率を高い値に制御することができなかった。これに対して本発明者は、後述する方法で固体電解質を製造することで、該固体電解質のアルジロダイト率を高い値に制御し得ることを見出した。更に本発明者は、固体電解質のアルジロダイト率を高めるだけでなく、化合物Aの格子歪みを小さな値に制御することで、固体電解質のリチウムイオン伝導性を一層高め得ることも見出した。格子歪みが小さいことは、化合物Aの結晶構造において、原子が適正な位置に存在していることを意味する。このことに起因して、化合物A中をリチウムイオンが円滑に伝導しやすくなり、固体電解質のリチウムイオン伝導性が向上すると考えられる。

【0015】

上述の有利な効果を一層顕著なものとする観点から、固体電解質を構成する全結晶相に対するアルジロダイト型結晶構造を有する結晶相の割合（以下、単に「アルジロダイト率」と称する場合がある。）を、例えば、97.0wt%以上とすることが好ましく、97.2wt%以上とすることが更に好ましく、97.4wt%以上とすることが一層好ましい。アルジロダイト率は高ければ高いほど好ましく、理想的には100wt%である。現在の技術水準で到達し得るアルジロダイト率の上限値は98.6wt%程度であり、この程度にアルジロダイト率が高ければ、固体電解質のリチウムイオン伝導性は十分に高いものとなる。

10

【0016】

前記と同様の観点から、本発明の固体電解質においては、該固体電解質に含まれる化合物Aの格子歪みを0.10%未満とすることが好ましく、0.09%以下とすることが更に好ましく、0.08%以下とすることが一層好ましい。化合物Aの格子歪みは小さければ小さいほど、固体電解質のリチウムイオン伝導性の向上の観点からは好ましい。現在の技術水準で到達し得る格子歪みの下限値は0.04%程度である。化合物Aの格子歪みをより小さくすることによって、固体電解質のリチウムイオン伝導性を十分に高めることができる。

20

【0017】

本発明におけるアルジロダイト率の具体的な測定方法は、後述する実施例において詳述する。また、本発明の固体電解質に含まれる化合物Aの格子歪みはX線回折測定によって求めることができる。具体的な方法は、後述する実施例において詳述する。

【0018】

本発明の固体電解質は、該固体電解質のアルジロダイト率及び化合物Aの格子歪みを制御することによって、室温（25℃）におけるリチウムイオン伝導率が好ましくは4.0mS/cm以上であり、更に好ましくは4.5mS/cm以上であり、一層好ましくは4.8mS/cm以上であり、より一層好ましくは6.0mS/cm以上という高い値を示す。固体電解質のリチウムイオン伝導率は、後述する実施例に記載の方法で測定できる。

30

【0019】

本発明の固体電解質に含有される化合物Aは、上述のとおり $Li_aP S_bX_c$ で表されるものである。ここで、「化合物Aが $Li_aP S_bX_c$ で表される」とは、化合物Aが $Li_aP S_bX_c$ となるように仕込まれたものを包含する。この組成式中、リチウム（Li）元素のモル比を示すaは、例えば3.0以上6.0以下の数であることが好ましく、3.2以上5.8以下の数であることが更に好ましく、3.4以上5.4以下の数であることが一層好ましい。なお、aは、5.4未満であってもよい。

40

また、前記組成式中、硫黄（S）元素のモル比を示すbは、例えば3.5以上4.8以下の数であることが好ましく、3.8以上4.6以下の数であることが更に好ましく、4.0以上4.4以下の数であることが一層好ましい。なお、bは、4.4未満であってもよい。

更に、前記組成式中、cは、例えば0.1以上3.0以下の数であることが好ましく、0.2以上2.5以下の数であることが更に好ましく、0.4以上2.0以下の数であることが一層好ましい。a、b及びcがこの範囲内である化合物Aは、そのリチウムイオン伝導性が十分に高いものとなる。前記の組成式中、Xは少なくとも一種のハロゲン元素を

50

表す。Xが一種類である場合、化合物Aとしては、 $Li_aP S_b F_c$ 、 $Li_aP S_b Cl_c$ 、 $Li_aP S_b Br_c$ 及び $Li_aP S_b I_c$ などが挙げられる。Xが二種類である場合、化合物Aは $Li_aP S_b X^1_y X^2_z$ で表される。X¹及びX²は互いに異なるハロゲン元素を表す。またy及びzは $c = y + z$ を満たす0超の数を表す。X¹とX²との組み合わせとしては、例えばClとBrとの組み合わせ、ClとIとの組み合わせ、及びBrとIとの組み合わせなどが挙げられる。Xが三種類である場合、化合物Aは $Li_aP S_b X^1_y X^2_z X^3_v$ で表される。X¹、X²及びX³は互いに異なるハロゲン元素を表す。またy、z及びvは $c = y + z + v$ を満たす0超の数を表す。X¹とX²とX³の組み合わせとしては、例えばClとBrとIとの組み合わせが挙げられる。本発明の固体電解質中には、上述した化合物Aが一種のみ含まれる場合があり、あるいは二種以上の化合物Aが含まれる場合もある。

10

【0020】

本発明においては、仕込み量が $Li_aP S_b X_c$ となるようにして得られた化合物Aは、リチウム(Li)元素、リン(P)元素、硫黄(S)元素及びハロゲン(X)元素以外の元素を含んでいてもよい。例えば、リチウム(Li)元素の一部を他のアルカリ金属元素に置き換えたり、リン(P)元素の一部を他のプニクトゲン元素に置き換えたり、硫黄(S)元素の一部を他のカルコゲン元素に置き換えたりすることができる可能性がある。

【0021】

本発明の固体電解質は、化合物A以外に、例えば不純物を含有していてもよい。不純物の含有量は、性能への影響が低いという観点から、例えば5mol%未満、好ましくは3mol%未満、特に好ましくは1mol%未満とすることができる。

20

【0022】

本発明の固体電解質中に化合物Aが一種のみ含まれる場合、該化合物Aの格子歪みが上述した範囲を満たすことが好ましい。一方、本発明の固体電解質中に化合物Aが二種以上含まれる場合には、少なくとも一種の化合物Aの格子歪みが上述した範囲を満たすことが好ましく、すべての化合物Aの格子歪みが上述した範囲を満たすことが好ましい。

【0023】

スラリー作製時の粘度抑制の観点から、本発明の固体電解質はそのBET比表面積が $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましく、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが一層好ましい。スラリー作製時の粘度抑制の観点からは、BET比表面積は小さければ小さいほど好ましいが、小さくし過ぎると、接触点の低下によるリチウムイオン伝導性の低下が懸念される。ゆえにBET比表面積を $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、とりわけ $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であれば、接触点の低下によるリチウムイオン伝導性の低下を十分に抑制することが可能となり、且つスラリー作製時の粘度抑制にも有効である。このような範囲のBET比表面積は、例えば固体電解質の粒径を制御することによって達成することができる。BET比表面積の測定方法は、後述する実施例において詳述する。

30

【0024】

固体電解質は、粒子の集合体としての粉末からなる。本発明の固体電解質の粒径は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積50容量%における体積累積粒径 D_{50} で表して、例えば $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、中でも $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、前記体積累積粒径 D_{50} は、例えば $15.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、中でも $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $7.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明の固体電解質の体積累積粒径 D_{50} が前記上限を有することにより、本発明の固体電解質に他の固体電解質を組み合わせるときの、当該他の固体電解質の隙間等に、本発明の固体電解質が入りやすくなるという利点がある。このことに起因して、固体電解質どうしの接触点及び接触面積が大きくなり、リチウムイオン伝導性の向上を効果的に図ることができる。他方、本発明の固体電解質の体積累積粒径 D_{50} が前記下限を有することにより、化合物Aの格子歪みが過度に大きくなるのが抑制される。また、固体電解質の粉末全体の表面積が増えるこ

40

50

とを抑制し、抵抗増大及び活物質との混合が困難になるといった不具合の発生を抑制することができる。

【0025】

上述した D_{50} との関係で、本発明の固体電解質は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積10容量%における体積累積粒径 D_{10} が、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、中でも $3.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一方、前記体積累積粒径 D_{10} は、例えば $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、中でも $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $0.4\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

また本発明の固体電解質は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積体積95容量%における体積累積粒径 D_{95} が、 $40\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、中でも $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一方、前記体積累積粒径 D_{95} は、例えば $1.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、中でも $2.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、特に $2.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

前記体積累積粒径 D_{10} 及び D_{95} が上述の範囲に設定されていることによって、固体電解質に含まれている化合物Aの格子歪みを十分に小さくすることができ、且つ固体電解質の粉末全体の表面積が増えることを抑制し、該固体電解質のリチウムイオン伝導性を十分に高めることが一層可能となるので好ましい。

【0026】

本発明の固体電解質は、好適には以下に述べる方法で製造することができる。原料としては、リチウム源化合物、リン源化合物、硫黄源化合物及びハロゲン源化合物を用いる。リチウム源化合物としては例えば硫化リチウム(Li_2S)を用いることができる。リン源化合物としては例えば五硫化二リン(P_2S_5)を用いることができる。硫黄源化合物としては、リチウム源化合物及び/又はリン源化合物が硫化物である場合に、当該硫化物を硫黄源化合物として利用できる。ハロゲン源化合物としては、ハロゲン化リチウムを用いることができる。これらの原料を、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素が所定のモル比となるように混合する。そして、混合された原料を不活性雰囲気下で焼成するか、又は、硫化水素ガスを含む雰囲気下で焼成することで、 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{S}_c\text{X}_d$ で表され且つアルジロダイト型構造の結晶相を有する化合物Aが得られる。アルジロダイト率を高める手法としては、焼成時の原料どうしの反応性を高めることが一例として挙げられる。具体的には、原料となるリチウム源化合物、リン源化合物、硫黄源化合物及びハロゲン源化合物を所望の粒径に粉碎する手法や、原料どうしの混合を均一にする手法、長時間にわたり焼成する手法などが挙げられる。硫化水素ガスを含む雰囲気は、硫化水素ガス100%でもよく、あるいは硫化水素ガスとアルゴン等の不活性ガスとの混合ガスでもよい。焼成温度は、例えば350 以上550 以下であることが好ましい。この温度での保持時間は、例えば0.5時間以上20時間以下であることが好ましい。

【0027】

上述の方法によって、化合物Aを含む固体電解質が得られる。この時点においては、固体電解質に含まれる化合物Aの結晶性は高く且つ格子歪みは低くなっている。しかし、粒径が所望の値となっていないことから、粒径を整える必要がある。そのためには固体電解質の粉碎処理が必要となるところ、該粉碎処理によって化合物Aに格子歪みが発生する場合がある。そこで、格子歪みを増大させないような条件下に、固体電解質を粉碎処理に付すことが有利であることが、本発明者の検討の結果判明した。

【0028】

粉碎処理は湿式又は乾式で行うことができる。格子歪みを増大させないようにするためには、粉碎処理時の粉碎エネルギーを小さくすることが望ましい。具体的には、分散メディアの重量及び/又は個数を少量にすることや、周速及び/又は処理時間を下げることが挙げられる。尤も、格子歪みを増大させないようにするための手法はこれらに限られない。粉碎処理には各種のメディアミルを用いることができる。メディアミルとしては、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ホモジナイザーなどを用いることができる。

メディアミルに用いられる分散メディアとしては、各アルミナやジルコニアを始めとする各種セラミックス製のボールやビーズが用いられる。分散メディアの直径は、例えば0.1 mm以上50 mm以下とすることができる。

【0029】

湿式で粉碎処理を行う場合には、分散媒として有機溶媒を用いることが、固体電解質と水との反応に起因する硫化水素の発生を抑制し得る点から好ましい。有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、ソルベントナフサなどの芳香族有機溶媒や、ヘプタン、デカン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、ミネラルスピリットなどの脂肪族有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒は一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0030】

前記の有機溶媒と固体電解質とを混合してスラリーとなし、このスラリーを湿式粉碎に付す。スラリーに含まれる固体電解質の濃度は例えば5質量%以上50質量%以下に設定することが、化合物Aの格子歪みの増大が抑制され、リチウムイオン伝導性の高い固体電解質が容易に得られる点から好ましい。メディアミルを用いた湿式粉碎において、分散メディアとスラリーとの割合は、100質量部のスラリーに対して分散メディアを5質量部以上50質量部以下用いることが、化合物Aの格子歪みの増大を抑制し得る点から好ましい。メディアミルによる分散時間は、一般に0.5時間以上60時間以下に設定することが、化合物Aの格子歪みの増大を抑制し得る点から好ましい。

【0031】

湿式粉碎を行う場合には、湿式粉碎後の固体電解質の体積累積粒径 D_{50} が好ましくは0.8 μm 以上、更に好ましくは0.9 μm 以上、一層好ましくは1.0 μm 以上となるように粉碎の程度を調整して、格子歪みを増大させないようにすることが、固体電解質のリチウムイオン伝導性を高める観点から好ましい。

20

【0032】

このようにして得られた本発明の固体電解質は、例えば固体電解質層を構成する材料や、活物質を含む電極合剤に含まれる材料として使用できる。具体的には、正極活物質を含む正極層を構成する正極合剤、又は負極活物質を含む負極層を構成する負極合剤として使用できる。したがって、本発明の固体電解質は、固体電解質層を有する電池、いわゆる固体電池に用いることができる。より具体的には、リチウム固体電池に用いることができる。リチウム固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でもリチウム二次電池に用いることが好ましい。「固体電池」とは、液状物質又はゲル状物質を電解質として一切含まない固体電池のほか、例えば50質量%以下、30質量%以下、10質量%以下の液状物質又はゲル状物質を電解質として含む態様も包含する。

30

【0033】

固体電池における固体電解質層は、例えば本発明の固体電解質、バインダー及び溶剤を含むスラリーを基体上に滴下し、ドクターブレードなどで擦り切る方法、基体とスラリーを接触させた後にエアナイフで切る方法、スクリーン印刷法等で塗膜を形成し、その後加熱乾燥を経て溶剤を除去する方法等で製造できる。あるいは、本発明の固体電解質の粉末をプレス成形した後、適宜加工して製造することもできる。固体電解質層には、本発明の固体電解質以外に、その他の固体電解質が含まれていてもよい。本発明における固体電解質層の厚さは、典型的には5 μm 以上300 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上100 μm 以下であることが更に好ましい。

40

【0034】

リチウムイオン伝導性を高める観点から、本発明の固体電解質を含む固体電解質層は、空隙率を例えば50%以下にすることが好ましく、中でも30%以下、その中でも20%以下にすることが更に好ましい。固体電解質層の空隙率は、例えば粉末状になっている本発明の固体電解質を圧粉体とする際のプレス圧によって調整できる。前記プレス圧は、例えば20 MPa以上であることが好ましい。

空隙率は、例えば液相法（アルキメデス法）で求めた、固体電解質層の真密度と見かけ

50

の密度から、下記に示す関係式により算出することができる。

$$\text{空隙率 (\%)} = (\text{真密度} - \text{見かけの密度}) \div \text{真密度} \times 100$$

【0035】

なお、本発明の固体電解質と他の固体電解質との混合物を固体電解質層として使用することも可能である。本発明の固体電解質に他の固体電解質を混合するとき、本発明の固体電解質は、例えば非晶質（ガラス）、ガラスセラミックス、結晶性材料のいずれとも組み合わせる用いることが可能である。本発明の固体電解質に混合されるほかの固体電解質が硫化物固体電解質であるとき、当該硫化物固体電解質として具体的には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等を挙げることができる。また、組み合わせる固体電解質は非硫化物でもよく、例えば酸化物系固体電解質でも構わない。

10

【0036】

固体電池は、正極層と、負極層と、正極層及び負極層の間の固体電解質層とを有し、固体電解質層に本発明の固体電解質を含有させることが好ましい。固体電池の形状としては、例えば、ラミネート型、円筒型及び角型等を挙げることができる。

【0037】

本発明の固体電解質を含む固体電池における正極合剤は、正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、リチウム二次電池の正極活物質として使用されているものを適宜使用可能である。正極活物質としては、例えばスピネル型リチウム遷移金属化合物や、層状構造を備えたリチウム金属酸化物等が挙げられる。正極合剤は、正極活物質のほかに、導電助剤を始めとするほかの材料を含んでもよい。

20

【0038】

本発明の固体電解質を含む固体電池における負極合剤は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、リチウム二次電池の負極活物質として使用されている負極合剤を適宜使用可能である。負極活物質としては例えば、リチウム金属、人造黒鉛、天然黒鉛及び難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などの炭素材料、チタン酸リチウム、チタンニオブ複合酸化物、ケイ素、ケイ素化合物、スズ、並びにスズ化合物などが挙げられる。負極合剤は、負極活物質のほかに、導電助剤を始めとするほかの材料を含んでもよい。

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。

30

【0040】

〔実施例1〕

$\text{Li}_{5.4}\text{P}_{0.4}\text{S}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ の組成となるように、 Li_2S 粉末と、 P_2S_5 粉末と、 LiCl 粉末と、 LiBr 粉末とを秤量した。これらの粉末を、ボールミルを用いて粉碎混合して混合粉末を得た。混合粉末を焼成してリチウムイオン伝導性硫化物からなる焼成物を得た。焼成は管状電気炉を用いて行った。焼成の間、電気炉内に純度100%の硫化水素ガスを1.0 L/minで流通させた。焼成温度は450 に設定し4時間にわたり焼成を行った。XRD測定の結果、この焼成物はアルジロダイト型構造の結晶相及び $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の組成を有するものであることが確認された。

40

【0041】

焼成物を乳鉢及び乳棒で粗解砕した後に、ハンマークラッシャーで解砕し、解砕物を溶媒と混合して濃度12質量%のスラリーとなした。このスラリーをビーズミル装置（直径0.2 mmのジルコニア製ビーズ）に供し、湿式粉碎した。スラリーの溶媒にはトルエンを用いた。湿式粉碎後、スラリーを固液分離し、固形分を乾燥させた。乾燥後の焼成物を目開き53 μmの篩で篩い分けして、目的とする固体電解質を得た。

【0042】

〔実施例2〕

実施例1において焼成温度、粉碎装置、スラリー濃度、及びメディア径を、以下の表1に示す値に変更した。それ以外は実施例1と同様にして固体電解質を得た。

50

【 0 0 4 3 】

〔 実施例 3 〕

実施例 1 において焼成温度及びスラリー濃度を、以下の表 1 に示す値に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を得た。

【 0 0 4 4 】

〔 実施例 4 〕

実施例 1 において焼成温度、粉碎装置、スラリー濃度、及びメディア径を、以下の表 1 に示す値に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を得た。

【 0 0 4 5 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 において焼成温度、スラリー濃度、及びメディア径を、以下の表 1 に示す値に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を得た。

【 0 0 4 6 】

〔 比較例 2 〕

実施例 1 においてスラリー濃度、及びメディア径を、以下の表 1 に示す値に変更した。それ以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を得た。

【 0 0 4 7 】

〔 評価 1 〕

実施例及び比較例で得られた固体電解質について、以下に述べる方法でアルジロダイト率を求めた。また、 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ の格子歪みを求めた。更に、固体電解質の D_{10} 、 D_{50} 及び D_{95} を求めた。それらの結果を以下の表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

〔 アルジロダイト率の測定 〕

測定には株式会社リガク製の SmartLab を用いた。光学系は集中法とし、入射側にはヨハンソン型のモノクロメータを用い、検出器は D/tex Ultra 250 を用いた。入射側と受光側平行スリットには、ソーラスリット 5 deg を用いた。大気非曝露ホルダを用い、走査軸を 2° として、走査範囲を $20\text{ deg} \sim 140\text{ deg}$ 、ステップ幅を 0.01 deg 、走査速度は最大ピーク高さが 10000 Counts 以上となるように設定した。

また、NIST (National Institute of Standards and Technology) 製の SRM660a (化合物名: LaB_6) を同じ条件で測定し、幅標準とした。

解析には株式会社リガク製の PDXL2 を用いた。解析手順は以下のとおりとした。まず、同定を行った。以下に記述する CIF ファイル (Crystallographic Information File) を読み込み、物質を確定させた。CIF ファイルは、ICSD (無機結晶構造データベース) から取得した。化合物 A は、ICSD Collection Code が 418490 の CIF ファイルを用い、異相については、例えばハロゲン化リチウムの場合は、53818 の CIF ファイルを用い、未同定ピークがなくなるまで適切な CIF ファイルで同定した。

次に、WPPF で強度分解を実施した。幅補正として、幅標準データファイルを選択した。このファイルは、SRM660a を測定した XRD データを LaB_6 で同定し、以下に示す解析方法と同様の方法で解析し、保存されたファイルに相当する。解析結果から定量値が得られ、アルジロダイト率を算出した。

〔 解析方法 〕

ピークの角度及び幅を、外部標準試料を用いて補正した。ピーク形状のモデル関数には「分割型 Pearson VII 関数」を使用した。次に、「基本」タブから「精密化パラメータ設定」-「手法」で「強度分解」を選択した。また、異相としてハロゲン化リチウムを含む場合は、ハロゲン化の状態によって格子定数が変化することから、ハロゲン化リチウムの格子定数の初期値を、XRD データと計算値がおおよそ合う位置になるように調整した。次に精密化を実施した。精密化においては、十分収束するまで各種パラメータを調

10

20

30

40

50

整した。例えば、S値では1.5以下が目安となる。

【0049】

〔格子歪みの測定〕

〔アルジロダイト率の測定〕と同様に測定及び解析し、解析結果から格子歪みを算出した。

【0050】

〔D₁₀、D₅₀及びD₉₅の測定〕

レーザー回折粒子径分布測定装置用自動試料供給機（マイクロトラック・ベル株式会社製「Microtrac SDC」）を用い、サンプル（粉体）を有機溶媒に投入し、50%の流速中、30Wの超音波を60秒間複数回照射した後、マイクロトラック・ベル株式会社製レーザー回折粒度分布測定機「MT3000II」を用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートからD₁₀、D₅₀及びD₉₅を測定した。なお、有機溶媒としてはトルエンを用いた。

10

【0051】

〔評価2〕

実施例及び比較例で得られた固体電解質について、以下に述べる方法でBET比表面積及びリチウムイオン伝導率を測定した。その結果を以下の表1に示す。

【0052】

〔BET比表面積の測定〕

サンプル（粉体）をマイクロトラック・ベル株式会社製「BELPREP - vacII」の前処理装置を用いて、真空中で、120℃、1時間加熱した。その後、比表面積測定装置マイクロトラック・ベル株式会社製「BELSORP - miniII」を用いて、液体窒素温度下（77K）での窒素ガス吸着量からBET（Brunauer - Emmett - Teller）法で計算し、比表面積を求めた。

20

【0053】

〔リチウムイオン伝導率の測定〕

固体電解質を、十分に乾燥されたArガス（露点 - 60℃以下）で置換されたグローブボックス内で一軸加圧成形した。更に冷間等方圧加圧装置によって200MPaで成形し、直径10mm、厚み約4mm～5mmのペレットを作製した。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分間の熱処理を行い、イオン導電率測定用サンプルを作製した。サンプルのリチウムイオン伝導率を、東陽テクニカ株式会社のソーラトロン1255Bを用いて測定した。測定は、温度25℃、周波数0.1Hz～1MHzの条件下、成形した試料を6Ncmで拘束しながら交流インピーダンス法によって行った。

30

【0054】

40

50

【表 1】

	焼成温度 (°C)	粉碎装置	スラリー濃度 (wt%)	メディア径 (mm)	アルジロダイト率 (wt%)	格子歪み (%)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₅ (μm)	比表面積 (m ² g ⁻¹)	リチウムイオン 伝導率 (mS/cm)
実施例 1	450	ビーズミル	12	0.2	97.6	0.07	0.96	2.08	4.49	6.3	6.0
実施例 2	490	ボールミル	25	10	97.9	0.05	1.19	2.76	7.16	3.1	7.2
実施例 3	490	ビーズミル	10	0.2	97.4	0.08	0.52	1.34	6.39	7.4	4.8
実施例 4	450	ボールミル	25	10	98.6	0.04	1.59	6.26	17.40	2.7	6.5
比較例 1	430	ビーズミル	15	0.3	95.3	0.17	0.42	0.73	2.12	13.2	3.4
比較例 2	450	ビーズミル	15	0.3	97.2	0.18	0.38	0.65	2.39	13.5	3.7

【0055】

表 1 に示す結果から明らかとなり、各実施例で得られた固体電解質は、比較例の固体電解質に比べてリチウムイオン伝導率が高いことが判る。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、リチウムイオン伝導率の高い固体電解質が提供される。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A

(56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 0 2 9 0 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 6 / 1 8
H 0 1 B 1 / 0 6
H 0 1 B 1 / 1 0