

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6044587号
(P6044587)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(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 M 6/18 (2006.01)	HO 1 M	6/18	A
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B	1/06	A
HO 1 B 1/10 (2006.01)	HO 1 B	1/10	

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-101308 (P2014-101308)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成26年5月15日(2014.5.15)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2015-220013 (P2015-220013A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成27年12月7日(2015.12.7)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	平成27年6月15日(2015.6.15)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	加藤 祐樹 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	大友 崇督 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素(XはF、Cl、BrおよびIの少なくとも一つである)を含有し、

CuK 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相Aを有することを特徴とする硫化物固体電解質材料。

【請求項2】

CuK 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 30.12^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相Bを有することを特徴とする請求項1に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項3】

前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、前記 $2\theta = 30.12^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_A / I_B の値が、1.3以下であることを特徴とする請求項2に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項4】

$y(Li_x) \cdot (100 - y)(Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4)$ (xは、 $x = 0.6$ を満たし、yは、 $10 \leq y \leq 30$ を満たす)の組成を有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項5】

下記式で表される $8.1 \leq x \leq 8.4$ を満たすことを特徴とする請求項1から請

求項 4 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。

$$= \sum_{i=1}^N v_i m_i / m$$

(v_i はカチオン元素の価数を表し、 m_i はカチオン元素のモル数を表し、 N は硫化物固体電解質材料に含まれるカチオン種の合計数を表し、 m は Li を除くカチオン元素のモル数を表す)

【請求項 6】

下記式で表される $3.5 < X < 3.8$ を満たすことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。

$$= m_{Li} / m$$

(m_{Li} は Li 元素のモル数を表し、 m は Li を除くカチオン元素のモル数を表す)

10

【請求項 7】

前記 X が Cl であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項 8】

正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一つが、請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池。

20

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法であって、

前記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、前記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

【0003】

40

現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための装置が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

【0004】

全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。例えば、特許文献 1 においては、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ の組成を有する硫化物固体電解質材料が開示されている。また、例えば、特許文献 2 においては、 $LiSiPS$ 系の硫化物固体電解質材料 (アルジェロダイト型) が開示されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/118801号

【特許文献2】特開2013-137889号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

電池の高出力化の観点から、イオン伝導性が良好な固体電解質材料が求められている。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを主目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明においては、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素（XはF、Cl、BrおよびIの少なくとも一つである）を含有し、CuK線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相Aを有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

【0008】

本発明によれば、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素を含有し、かつ、結晶相Aを有するため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

20

【0009】

上記発明においては、CuK線を用いたX線回折測定における $2\theta = 30.12^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相Bを有することが好ましい。

【0010】

上記発明においては、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 30.12^\circ \pm 1.00^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_A / I_B の値が、1.3以下であることが好ましい。

【0011】

上記発明においては、 $y(LiX) \cdot (100 - y)(Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4)$ （xは、 $x = 0.6$ を満たし、yは、 $10 < y < 30$ を満たす）の組成を有することが好ましい。

30

【0012】

上記発明においては、下記式で表される α が、 $8.1 < \alpha < 8.4$ を満たすことが好ましい。

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^N v_i m_i}{m}$$

（ v_i はカチオン元素の価数を表し、 m_i はカチオン元素のモル数を表し、Nは硫化物固体電解質材料に含まれるカチオン種の合計数を表し、mはLiを除くカチオン元素のモル数を表す）

【0013】

上記発明においては、下記式で表される β が、 $3.5 < \beta < 3.8$ を満たすことが好ましい。

$$\beta = \frac{m_{Li}}{m}$$

（ m_{Li} はLi元素のモル数を表し、mはLiを除くカチオン元素のモル数を表す）

40

【0014】

上記発明においては、上記XがClであることが好ましい。

【0015】

また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の

50

少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池を提供する。

【0016】

本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。

【0017】

また、本発明においては、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

10

【0018】

本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性が良好であるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明における結晶相Aの結晶構造の一例を説明する斜視図である。

20

【図2】本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

【図4】実施例1～3、比較例1および参考例1～3で得られた硫化物固体電解質材料の組成を示す四元図である。

【図5】実施例1～3、比較例1および参考例1～3で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

【図6】LiCl添加量 y と、Liイオン伝導度との関係を示すグラフである。

【図7】 I_A / I_B と、Liイオン伝導度との関係を示すグラフである。

【図8】カチオンの価数に関する σ と、Liイオン伝導度との関係を示すグラフである。

【図9】リチウム量に関する σ と、Liイオン伝導度との関係を示すグラフである。

30

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の硫化物固体電解質材料、電池、および硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

【0022】

A．硫化物固体電解質材料

まず、本発明の硫化物固体電解質材料について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素（XはF、Cl、BrおよびIの少なくとも一つである）を含有し、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相Aを有することを特徴とするものである。

40

【0023】

本発明によれば、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素を含有し、かつ、結晶相Aを有するため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。なお、本発明の硫化物固体電解質材料は、従来知られていない新規の材料である。イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料が得られる理由は、完全に明らかではないが、硫黄（S）の一部が、ハロゲン（X）で置換されることによって、硫黄とリチウムとの相互作用の影響を低減できた可能性がある。

【0024】

本発明の硫化物固体電解質材料は、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 2$

50

9.58° ± 1.00° の位置にピークを有する結晶相 A を有する。結晶相 A は、特許文献 1 に記載された LiGePS 系の硫化物固体電解質材料と同じ結晶相であり、イオン伝導性が高い。結晶相 A は、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 20.18° 、 20.44° 、 23.56° 、 23.96° 、 24.93° 、 26.96° 、 29.07° 、 29.58° 、 31.71° 、 32.66° 、 33.39° の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置は、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、±1.00° の範囲で前後する場合がある。中でも、各ピークの位置は、±0.50° の範囲内であることが好ましい。

【0025】

図 1 は、結晶相 A の結晶構造の一例を説明する斜視図である。結晶相 A は、Li 元素および S 元素から構成される八面体 O と、M_a 元素および S 元素から構成される四面体 T₁ と、M_b 元素および S 元素から構成される四面体 T₂ とを有し、四面体 T₁ および上記八面体 O は稜を共有し、四面体 T₂ および上記八面体 O は頂点を共有する結晶構造を有する。M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方は Si 元素を含み、同様に、M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方は P 元素を含む。

10

【0026】

本発明の硫化物固体電解質材料に含まれる全結晶相に対する結晶相 A の割合は特に限定されるものではないが、例えば、10wt% 以上であっても良く、30wt% 以上であっても良く、50wt% 以上であっても良く、70wt% 以上であっても良く、90wt% 以上であっても良い。なお、結晶相の割合は、例えば、放射光 XRD により測定することができる。

20

【0027】

本発明の硫化物固体電解質材料は、結晶相 A に加えて、 $2\theta = 30.12^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有する結晶相 B を有することが好ましい。Li イオン伝導度が向上するからである。結晶相 B は、アルジェロダイト型の結晶相であると考えられ、イオン伝導性が高い。結晶相 B は、通常、 $2\theta = 15.60^\circ$ 、 18.04° 、 25.60° 、 30.12° 、 31.46° 、 45.26° 、 48.16° 、 52.66° の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置は、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、±1.00° の範囲で前後する場合がある。中でも、各ピークの位置は、±0.50° の範囲内であることが好ましい。

30

【0028】

結晶相 B を同定する手段として、上記ピークの位置を特定することが有効であるが、特定の 2 つのピーク強度比から特定することも有効である。ここで、 $2\theta = 30.12^\circ$ 付近のピークの回折強度を I₁ とし、 $2\theta = 31.46^\circ$ 付近のピークの回折強度を I₂ とした場合、I₁ / I₂ の値は、特に限定されるものではないが、例えば 1.4 ~ 2.8 の範囲内であることが好ましい。

【0029】

本発明の硫化物固体電解質材料に含まれる全結晶相に対する結晶相 B の割合は特に限定されるものではないが、例えば、10wt% 以上であっても良く、30wt% 以上であっても良く、50wt% 以上であっても良く、70wt% 以上であっても良く、90wt% 以上であっても良い。なお、結晶相の割合は、例えば、放射光 XRD により測定することができる。

40

【0030】

結晶相 A および結晶相 B の割合は特に限定されるものではない。結晶相 A のピーク ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピーク) の回折強度を I_A とし、結晶相 B のピーク ($2\theta = 30.12^\circ$ 付近のピーク) の回折強度を I_B とした場合、I_A / I_B の値は、例えば 2 以下であることが好ましく、1.7 以下であっても良く、1.5 以下であっても良く、1.3 以下であっても良い。一方、I_A / I_B の値は、例えば 0 よりも大きく、0.1 以上であっても良く、0.3 以上であっても良く、0.5 以上であっても良い。I_A / I_B の値が所定の範囲内にあることにより、結晶相間の格子の整合性が良くなり、Li が拡散しやす

50

くなると推察される。

【0031】

また、特許文献1に記載されているように、結晶相Aの析出時に、結晶相Aよりもイオン伝導性が低い結晶相が析出する可能性がある。この結晶相を結晶相Cとした場合、結晶相Cは、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 18.12° 、 19.99° 、 22.73° 、 25.72° 、 27.33° 、 29.16° 、 29.78° のピークを有する。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 1.00^\circ$ の範囲で前後する場合がある。ここで、結晶相Aのピーク ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピーク)の回折強度を I_A とし、結晶相Cのピーク ($2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピーク)の回折強度を I_C とした場合、 I_C / I_A の値は、例えば0.50未満であり、0.45以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.15以下であることがさらに好ましく、0.07以下であることが特に好ましい。また、 I_C / I_A の値は0であることが好ましい。言い換えると、本発明の硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有しないことが好ましい。

10

【0032】

また、本発明の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素(XはF、Cl、BrおよびIの少なくとも一つである)を含有する。本発明の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Si元素、P元素およびS元素およびX元素のみを含有していても良く、他の元素をさらに含有していても良い。Siは、例えばGe、Snよりも耐還元性が高い。X元素は、Cl、BrおよびIの少なくとも一つであることが好ましく、Clであることがより好ましい。

20

【0033】

また、本発明の硫化物固体電解質材料の組成は、特に限定されるものではないが、例えば $y(LiX) \cdot (100 - y)(Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4)$ で表されることが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ の組成は、 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 の固溶体の組成に該当する。すなわち、この組成は、 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 のタイライン上の組成に該当する。 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。

【0034】

また、 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ におけるxは、 $0.55 < x < 0.7$ を満たすことが好ましく、 $0.6 < x < 0.7$ を満たすことがより好ましい。一方、上記xは、 $x < 0.7$ を満たすことが好ましく、 $x < 0.65$ を満たすことがより好ましい。さらにイオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができるからである。yは、通常 $0 < y < 10$ を満たし、 $10 < y < 15$ を満たすことが好ましく、 $15 < y < 20$ を満たすことがさらに好ましい。一方、上記yは、 $y < 40$ を満たすことが好ましく、 $y < 35$ を満たすことがより好ましく、 $y < 30$ を満たすことがさらに好ましい。

30

【0035】

また、硫化物固体電解質材料におけるカチオンの価数の影響を評価するために、以下のよう α を定義する。

$$\alpha = \frac{\sum_{I=1}^N v_I m_I}{m}$$

40

(v_I はカチオン元素の価数を表し、 m_I はカチオン元素のモル数を表し、Nは硫化物固体電解質材料に含まれるカチオン種の合計数を表し、mはLiを除くカチオン元素のモル数を表す)

例えば、 $LiSiP SX$ で表される硫化物固体電解質材料である場合、 α は次のように算出できる。

$$\alpha = (1 \times m_{Li} + 4 \times m_{Si} + 5 \times m_P) / (m_{Si} + m_P)$$

【0036】

α は、 $8 < \alpha < 8.1$ を満たすことが好ましく、 $8.1 < \alpha < 8.2$ を満たすことがさらに好ましい。一方、上記 α は、 $\alpha < 8.67$ を満たすことが好ましく、 $\alpha < 8.6$ を満たすことがより好ましく、 $\alpha < 8.5$ を満たすことがさらに好まし

50

く、 8.4 を満たすことが特に好ましい。 の値が所定の範囲内にあることにより、硫化物固体電解質材料（特に結晶相 A）のカチオン価数が適切になり、格子との相互作用が小さくなり、Li が拡散しやすくなると推察される。

【0037】

また、硫化物固体電解質材料におけるリチウム量の影響を評価するために、以下のよう

$$= m_{Li} / m$$

（ m_{Li} は Li 元素のモル数を表し、 m は Li を除くカチオン元素のモル数を表す）

例えば、LiSiPSX で表される硫化物固体電解質材料である場合、 は次のように算出できる。

$$= m_{Li} / (m_{Si} + m_P)$$

【0038】

は、3.4 < を満たすことが好ましく、3.5 を満たすことがより好ましく、3.6 を満たすことがさらに好ましい。一方、上記 は、 < 4.07 を満たすことが好ましく、 4 を満たすことがより好ましく、 3.9 を満たすことがさらに好ましく、 3.8 を満たすことが特に好ましい。 の値が所定の範囲内にあることにより、硫化物固体電解質材料（特に結晶相 B）に含まれるリチウム量が適切になり、拡散パスが詰まりにくくなると推察される。

【0039】

本発明の硫化物固体電解質材料は、通常、結晶性を有する硫化物固体電解質材料である。また、本発明の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性が高いことが好ましく、25 における硫化物固体電解質材料のイオン伝導性は、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。また、本発明の硫化物固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げることができる。さらに、粉末状の硫化物固体電解質材料の平均粒径 (D_{50}) は、例えば $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0040】

本発明の硫化物固体電解質材料は、高いイオン伝導性を有するものであるので、イオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、本発明の硫化物固体電解質材料は、電池に用いられるものであることが好ましい。電池の高出力化に大きく寄与することができるからである。また、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法については、後述する「C. 硫化物固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。

【0041】

B. 電池

次に、本発明の電池について説明する。図 2 は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図 2 における電池 10 は、正極活物質を含有する正極活物質層 1 と、負極活物質を含有する負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成された電解質層 3 と、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 と、これらの部材を収納する電池ケース 6 とを有するものである。本発明においては、正極活物質層 1、負極活物質層 2 および電解質層 3 の少なくとも一つが、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した硫化物固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

【0042】

本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

【0043】

1. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料

10

20

30

40

50

が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば0.1体積%~80体積%の範囲内、中でも1体積%~60体積%の範囲内、特に10体積%~50体積%の範囲内であることが好ましい。また、正極活物質としては、例えばLiCoO₂、LiMnO₂、Li₂NiMn₃O₈、LiVO₂、LiCrO₂、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiNiO₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂等を挙げることができる。

【0044】

正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、正極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、正極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、例えば0.1μm~1000μmの範囲内であることが好ましい。

【0045】

2. 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。負極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば0.1体積%~80体積%の範囲内、中でも1体積%~60体積%の範囲内、特に10体積%~50体積%の範囲内であることが好ましい。また、負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えばIn、Al、SiおよびSn等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。

【0046】

なお、負極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、例えば0.1μm~1000μmの範囲内であることが好ましい。

【0047】

3. 電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、例えば10体積%~100体積%の範囲内、中でも50体積%~100体積%の範囲内であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば0.1μm~1000μmの範囲内、中でも0.1μm~300μmの範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層の形成方法としては、例えば、固体電解質材料を圧縮成形する方法等を挙げることができる。

【0048】

また、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。電解液を用いる場合、固体電解質層を用いる場合に比べて安全性をさらに配慮する必要があるが、より高出力な電池を得ることができる。また、この場合は、通常、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することになる。電解液は、通常、リチウム塩および有機溶媒(非水溶媒)を含有する。リチウム塩としては、例えばLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆等の無機リチウム塩、

10

20

30

40

50

および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ブチレンカーボネート(BC)等を挙げることができる。

【0049】

4. その他の構成

本発明の電池は、上述した正極活物質層、電解質層および負極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

【0050】

5. 電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、本発明の電池が全固体電池である場合、その製造方法の一例としては、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

【0051】

C. 硫化物固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法は、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

【0052】

図3は、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。図3における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、 Li_2S 、 P_2S_5 、 SiS_2 および LiCl を混合することにより、原料組成物を作製する。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物にボールミルを行い、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次に、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し、結晶性を向上させることで、硫化物固体電解質材料を得る。

【0053】

本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

以下、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0054】

1. イオン伝導性材料合成工程

本発明におけるイオン伝導性材料合成工程は、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を

含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する工程である。

【0055】

本発明における原料組成物は、Li元素、Si元素、P元素、S元素およびX元素（XはF、Cl、BrおよびIの少なくとも一つである）を少なくとも含有する。また、原料組成物は、上述した他の元素を含有していても良い。Li元素を含有する化合物は、例えば、Liの硫化物を挙げることができる。Liの硫化物としては、具体的には Li_2S を挙げることができる。

【0056】

Si元素を含有する化合物としては、例えば、Siの単体、Siの硫化物等を挙げることができる。Siの硫化物としては、具体的には SiS_2 等を挙げることができる。また、P元素を含有する化合物としては、例えば、Pの単体、Pの硫化物等を挙げることができる。Pの硫化物としては、具体的には P_2S_5 等を挙げることができる。X元素を含有する化合物としては、例えば、 LiX 、 $LiPX_4$ を挙げることができる。また、原料組成物に用いられる他の元素についても、単体や硫化物を用いることができる。

10

【0057】

メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉碎する方法である。本発明においては、原料組成物に対して、機械的エネルギーを付与することで、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。このようなメカニカルミリングとしては、例えば、振動ミル、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げること

20

【0058】

振動ミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。振動ミルの振動振幅は、例えば5mm～15mmの範囲内、中でも6mm～10mmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの振動周波数は、例えば500rpm～2000rpmの範囲内、中でも1000rpm～1800rpmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの試料の充填率は、例えば1体積%～80体積%の範囲内、中でも5体積%～60体積%の範囲内、特に10体積%～50体積%の範囲内であることが好ましい。また、振動ミルには、振動子（例えばアルミナ製振動子）を用いることが好ましい。

30

【0059】

ボールミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。一般的に、回転数が大きいほど、イオン伝導性材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物からイオン伝導性材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm～500rpmの範囲内、中でも250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内、中でも1時間～70時間の範囲内であることが好ましい。

【0060】

2. 加熱工程

本発明における加熱工程は、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る工程である。

40

【0061】

本発明における加熱温度は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる温度であれば特に限定されるものではないが、例えば、300以上であることが好ましく、350以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましく、450以上であることが特に好ましい。一方、上記加熱温度は、例えば、1000以下であることが好ましく、700以下であることがより好ましく、650以下であることがさらに好ましく、600以下であることが特に好ましい。また、加熱時間は、所望の硫化物固体電解質材料が得られるように適宜調整することが好ましい。また、本発明にお

50

る加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。また、本発明により得られる硫化物固体電解質材料については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0062】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0063】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

10

【0064】

[実施例1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製) と、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製) と、硫化珪素 (SiS_2 、高純度化学社製) と、塩化リチウム (LiCl 、高純度化学研究所製) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、下記表1に示す割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物1gを、ジルコニアボール(10mm、10個)とともに、ジルコニア製のポット(45ml)に入れ、ポットを完全に密閉した(アルゴン雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機(フリッチュ製P7)に取り付け、台盤回転数370rpmで、40時間メカニカルミリングを行った。これにより、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。

20

【0065】

次に、得られたイオン伝導性材料の粉末を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約30Paであった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6時間かけて室温から550℃まで昇温し、550℃を8時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $0.11(\text{LiCl}) \cdot (\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4)$ の組成を有する硫化物固体電解質材料を得た。なお、上記組成は、 $y(\text{LiCl}) \cdot (100-y)(\text{Li}_{(4-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4)$ における $x=0.6$ 、 $y=10$ の組成に該当する。

【0066】

[実施例2、3、比較例1、参考例1~3]

30

原料組成物の割合を、下記表1に示す割合に変更し、焼成温度を400℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。なお、図4は、実施例1~3、比較例1および参考例1~3で得られた硫化物固体電解質材料の組成域を示す四元図である。

【0067】

【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	参考例1	参考例2	参考例3
x	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
y	0	10	20	30	40	50	60
Li_2S	0.429936	0.419071	0.406238	0.390849	0.372057	0.348593	0.318466
P_2S_5	0.367033	0.357757	0.346802	0.333665	0.317622	0.297591	0.271872
SiS_2	0.203031	0.1979	0.191839	0.184572	0.175698	0.164618	0.150391
LiCl	0	0.025272	0.055121	0.090914	0.134622	0.189198	0.259271

40

【0068】

[評価]

(X線回折測定)

実施例1~3、比較例1および参考例1~3で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、X線回折(XRD)測定を行った。XRD測定は、粉末試料に対して、不活性雰囲気下

50

、CuK 線使用の条件で行った。その結果を図5に示す。図5に示すように、実施例1では結晶相Aが析出し、実施例2、3では結晶相Aおよび結晶相Bが析出した。また、参考例1～3では結晶相Bが析出し、比較例1では結晶相Aが析出した。なお、いずれも硫化物固体電解質材料も、結晶相Cは析出しなかった。

【0069】

(Liイオン伝導度測定)

実施例1～3、比較例1および参考例1～3で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、25℃でのLiイオン伝導度を測定した。まず、硫化物固体電解質材料を200mg秤量し、マコール製のシリンダに入れ、4ton/cm²の圧力でプレスした。得られたペレットの両端をSUS製ピンで挟み、ボルト締めによりペレットに拘束圧を印加し、評価用セルを得た。評価用セルを25℃に保った状態で、交流インピーダンス法によりLiイオン伝導度を算出した。測定には、ソーラトロン1260を用い、印加電圧5mV、測定周波数域0.01～1MHzとした。その結果を図6～図9および表2に示す。

【0070】

【表2】

	組成	x	y	I _A /I _B	I ₁ /I ₂	η	r	Liイオン伝導度 (S/cm)
比較例1	Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	0	-	-	8	3.4	2.0 × 10 ⁻³
実施例1	0.11LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	10	-	-	8.11	3.51	3.2 × 10 ⁻³
実施例2	0.25LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	20	1.28	2	8.25	3.65	3.18 × 10 ⁻³
実施例3	0.43LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	30	1.11	1.43	8.43	3.83	4.53 × 10 ⁻³
参考例1	0.67LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	40	0	2.02	8.67	4.07	2.26 × 10 ⁻³
参考例2	1LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	50	0	2.32	9	4.4	2.23 × 10 ⁻³
参考例3	1.5LiCl・Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0.6	60	0	2.78	9.5	4.9	1.87 × 10 ⁻³

【0071】

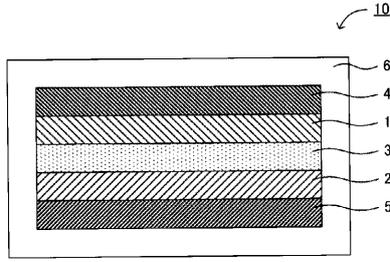
図6～図9および表2に示すように、実施例1～3では、比較例1よりも高いLiイオン伝導度を示すことが確認された。特に、実施例3では、Liイオン伝導度が顕著に高くなることが確認された。これは、結晶相Aおよび結晶相Bが存在することによる相乗効果であると推察される。また、xおよびyが所定の範囲にある場合に、良好なLiイオン伝導性が得られた。

【符号の説明】

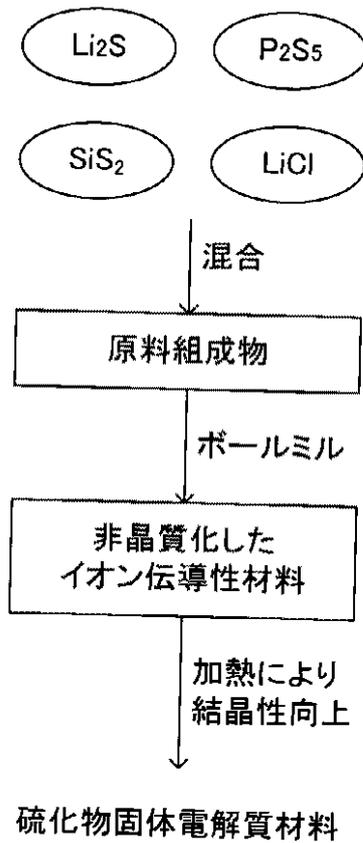
【0072】

- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... 電池

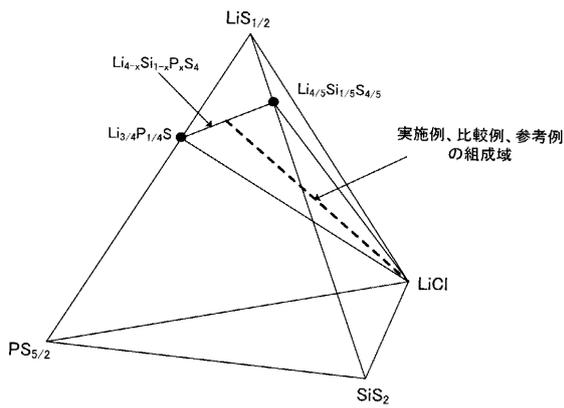
【図2】



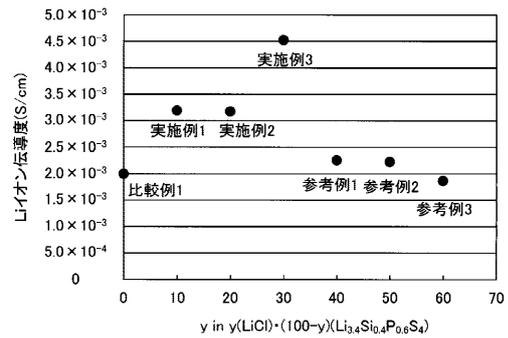
【図3】



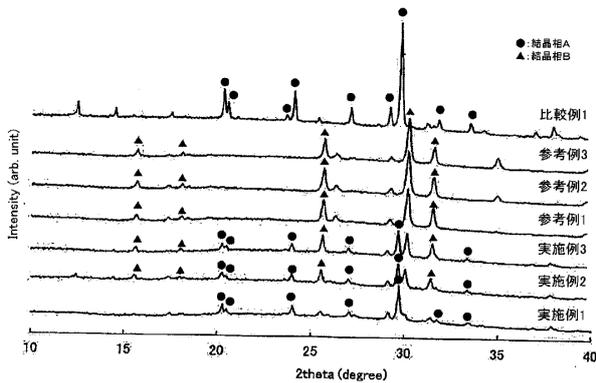
【図4】



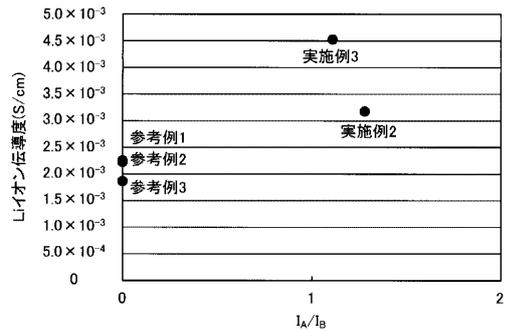
【図6】



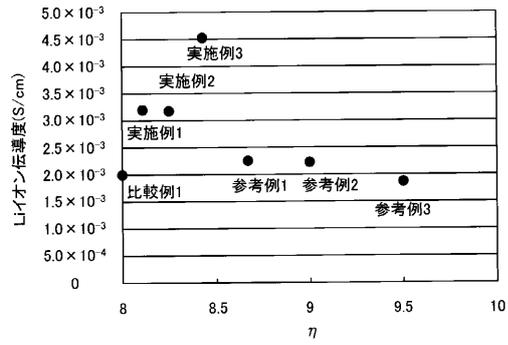
【図5】



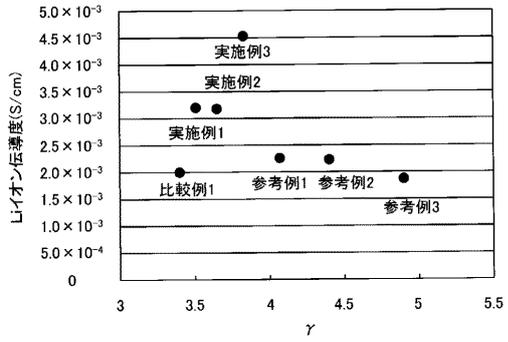
【図7】



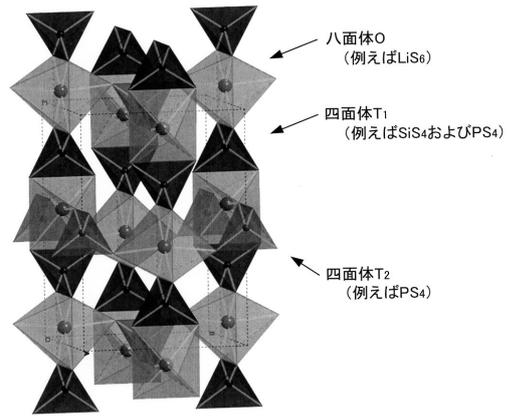
【図8】



【図9】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i>	<i>13/00</i>	<i>Z</i>

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2015-220015(JP,A)
特開2013-177288(JP,A)
特開2013-037896(JP,A)
特開2014-032864(JP,A)
特開2014-007022(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
J S T P l u s / J S T C h i n a / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)