

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月13日(13.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/009935 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 25/14 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
C01D 15/04 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01B 1/10 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025677
- (22) 国際出願日: 2021年7月7日(07.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-117194 2020年7月7日(07.07.2020) JP
特願 2020-172693 2020年10月13日(13.10.2020) JP
特願 2021-086406 2021年5月21日(21.05.2021) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 直樹 (FUJII Naoki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 菖蒲谷 哲志 (SHOBUDANI Tetsushi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 西沢学 (NISHIZAWA Manabu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 田中 宏明 (TANAKA Hiroaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE USED IN LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質、及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: The present invention relates to a sulfide-based solid electrolyte used in a lithium ion secondary battery, containing a crystal phase and anions present in a crystal structure of the crystal phase, wherein: the crystal phase contains argyrodite-type crystals containing Li, P, S, and Ha; the Ha indicates at least one type of element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I; the anions include oxide anions in a Q0 structure having M-O bonds in which M and O are bonded to each other; and the M indicates at least one type of element selected from the group consisting of metal elements and metalloid elements of Groups 2-14 in the periodic table.

(57) 要約: 本発明は、リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質であって、結晶相と、前記結晶相の結晶構造中に存在するアニオンと、を含み、前記結晶相はLi、P、S及びHaを含むアルジロナイト型の結晶を含み、前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、前記アニオンは、MとOとが結合したM-O結合を有するQ0構造の酸化物アニオンを含み、前記Mは周期表の第2~14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である、硫化物系固体電解質に関する。

WO 2022/009935 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質、及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質、及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器に広く用いられている。

従来、リチウムイオン二次電池においては液体の電解質が使用されてきたが、液漏れや発火等が懸念され、安全設計のためにケースを大型化する必要があった。また、電池寿命の短さ、動作温度範囲の狭さについても改善が望まれていた。

[0003] これに対し、安全性の向上や高速充放電、ケースの小型化等が期待できる点から、固体電解質をリチウムイオン二次電池の電解質として用いる全固体型リチウムイオン二次電池が注目されている。

[0004] 固体電解質は、硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質とに大別されるが、硫化物イオンは酸化物イオンに比べて分極率が大きく、高いイオン伝導性を示す。硫化物系固体電解質として、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等のLGPS型の結晶や、 Li_6PS_5Cl 等のアルジロダイト型の結晶、 $Li_7P_3S_{11}$ 結晶化ガラス等のLPS結晶化ガラス等が知られている。

[0005] アルジロダイト型の硫化物系固体電解質が開示されている例として、特許文献1が挙げられる。特許文献1に開示された硫化物系固体電解質は、立方晶で空間群 $F-43m$ に属する結晶構造を有し、組成式： $Li_{7-x}P_3S_{11}Ha_x$ (Ha は Cl 若しくは Br) ($x=0.2\sim1.8$)で表される化合物を含有し、かつ $L*a*b^*$ 表色系の明度 L 値が60.0以上である。これは、リ

チウムイオン伝導性を高め、電子伝導性を低くすることにより、充放電効率やサイクル特性を高めることを目的とする。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2015/012042号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、アルジロダイト型の結晶を用いた硫化物系固体電解質は、粒界抵抗と呼ばれる粒子間の抵抗を低減するために高温で熱処理をして焼結しようとする、熱分解により、リチウムイオン伝導率がかえって低下してしまう。具体的には、例えば Li_6PS_5Cl であれば、 $Li_3PS_4 + Li_2S + LiCl$ に分解する。そのため、粒界抵抗を低減するための高温での熱処理には限界があった。

[0008] そこで本発明は、高温での熱処理によっても分解せずに安定して存在できるアルジロダイト型の硫化物系固体電解質及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、アルジロダイト型の結晶構造中に、特定構造の酸化物アニオンを存在させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔17〕に関するものである。

〔1〕 リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質であって、

、

結晶相と、前記結晶相の結晶構造中に存在するアニオンと、を含み、

前記結晶相は Li 、 P 、 S 及び Ha を含むアルジロダイト型の結晶を含み

、

前記 Ha は F 、 Cl 、 Br 、及び I からなる群より選ばれる少なくとも1

種の元素であり、

前記アニオンは、MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンを含み、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である、硫化物系固体電解質。

[2] 各元素の含有量 (at%) が、 $\{ (M+O) / (Li+P+S+Ha+M+O) \} \leq 0.2$ の関係を満たす、前記 [1] に記載の硫化物系固体電解質。

[3] 前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量 (at%) の比を $Li_a-P-S_b-Ha_c$ で表した際に、 $5 < a < 7$ 、 $4 < b < 6$ かつ $0 < c < 2$ の関係を満たす、前記 [1] 又は [2] に記載の硫化物系固体電解質。

[4] 前記Li、P、S、Ha、M及びOの元素の含有量の合計が90質量%以上である、前記 [1] ~ [3] のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[5] 前記酸化物アニオンを構成する前記Mが、Si、Al、Zr及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む、前記 [1] ~ [4] のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[6] 各元素の含有量 (at%) を用いて $\alpha = (Li+P+S+Ha)$ 、 $\beta = (Si+Al+Zr+B+O)$ 、 $\gamma = (Ha/P)$ とした際に、下記関係式を満たす、前記 [1] ~ [5] のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

$$0 < \{ \beta / (\alpha + \beta) \} < (D + 0.1)$$

$$D = (0.1104 \times \gamma - 0.1133)$$

[7] 前記HaがCl及びBrを含み、前記アルジロダイト型の結晶におけるClの含有量をx (at%)、Brの含有量をy (at%) として、 (x/y) が0.1以上1.0以下である、前記 [1] ~ [6] のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[8] 前記H aがC l及びB rを含み、前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量 (a t %) の比を $L i_a - P - S_b - C l_{c_1} - B r_{c_2}$ で表した際に、 c_1 が0.1以上1.5以下であり、 c_2 が0.1以上1.9以下である、前記[1]～[7]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[9] 前記アルジロダイト型の結晶がRで示されるN a、K、M g及びC aからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含み、前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量 (a t %) の比を $L i_{a_1} - R_{a_2} - P - S_b - H a_c$ で表した際に、 a_2 が0.001～0.4である、前記[1]～[8]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[10] 下記の方法で全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、充放電試験を行った際に、下記式で表される容量維持率が80%以上である、前記[1]～[9]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

(方法)

(正極合材の作製)

正極活物質として、厚さ7nmの $L i N b O_3$ コートがなされた層状岩塩型 $L i C o O_2$ 粉末(体積平均粒子径: $10 \mu m$)を用い、前記硫化物系固体電解質を35部、正極活物質を60部、導電助剤(アセチレンブラック、デンカ株式会社製、HS100)を5部混合し正極合材を作製する。前記 $L i N b O_3$ コートの厚みは、透過電子顕微鏡(TEM)観察により特定する。

(全固体型リチウムイオン二次電池の作製)

前記硫化物系固体電解質80mgを直径10mmのプラスチック製の円筒に投入し、加圧成型して固体電解質層とする。次いで、前記円筒に前記正極合材を10mg投入し、再び加圧成型し、正極層を形成する。さらに前記正極合材とは反対側から、インジウム箔とリチウム箔を投入して負極層とする。このようにして全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、拘束圧10kNにて、充放電試験を実施する。

(充放電試験)

前記全固体型リチウムイオン二次電池を用いて、25℃で充放電の電流密

度0.1C、充放電電位範囲1.9-3.7Vで定電流充放電試験を100サイクル実施する。充放電試験の結果から、以下の式で表される容量維持率(%)を求める。

容量維持率(%) = (100サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

[11] 前記硫化物系固体電解質を含む固体電解質層を含むリチウムイオン二次電池を充放電した際に、前記固体電解質層と正極層との界面に酸化物層が形成される、前記[1]～[10]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

[0011] [12] 前記[1]～[11]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質を含むリチウムイオン二次電池。

[0012] [13] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得ること、

前記アルジロダイト型の結晶に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[14] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料と、MとOとが結合したM-O結合を

有する酸化物と、を混合して原料組成物を得ること、及び

前記原料組成物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[15] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を反応させて中間生成物を得ること、前記中間生成物に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[16] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得ること、

MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンを含む

組成物を得ること、

前記アルジロダイト型の結晶と前記組成物と、を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[17] 前記熱処理を500℃以上の温度で行う、前記[13]～[16]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明に係る硫化物系固体電解質によれば、高温での熱処理によっても分解せずに安定して存在できることから、焼結による粒界抵抗の低減が可能である。その結果、リチウムイオン伝導性の向上が期待でき、リチウムイオン二次電池用固体電解質として非常に有用である。これにより、リチウムイオン二次電池の電池特性が向上する。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。また、数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0015] <硫化物系固体電解質>

本実施形態に係る硫化物系固体電解質（以下、単に「固体電解質」と称することがある。）はリチウムイオン二次電池に用いられ、結晶相と、結晶相の結晶構造中に存在するアニオンとを含む。

結晶相はLi、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶を含み、HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

アニオンは、MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオン（以下、単に「酸化物アニオン」や「QO構造の酸化物アニオン」と称することがある。）を含み、Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

[0016]（酸化物アニオン）

固体電解質の結晶相の結晶構造中にQO構造の酸化物アニオンが存在することにより、アルジロダイト型の結晶の耐熱性が向上し、高温での熱処理によっても分解せずに安定して存在できるようになる。そのため、電解質として、リチウムイオン伝導率を保った状態で、粒界抵抗を低減する熱処理ができる。

[0017] QO構造とは、中心カチオンであるMに結合している酸素原子のすべてが、非架橋酸素である構造である。例えばMがSiである場合、SiO₂なる酸化物が、ケイ酸塩イオン、すなわちSiO₄⁴⁻という酸化物アニオンとして存在することを意味する。

[0018] QO構造の酸化物アニオンが結晶構造中に存在するとは、結晶構造中に固定された状態とも換言できる。具体的には、QO構造の酸化物アニオンが結晶核となってアルジロダイト型の結晶相が形成されている場合、QO構造の酸化物アニオンがアルジロダイト型の結晶構造中に取り込まれている場合、及び、その両方の場合を意味する。このQO構造の酸化物アニオンの固定は、結晶が少なくともLi、S及びHaの三元素を含むアルジロダイト型の場合に見られる固有の現象である。

他方、Li、P及びSの三元素を含み、Haを含まないLi-P-S三成分の結晶、例えば、Li₇P₃S₁₁や、LGPS型の結晶、例えばLi₁₀GeP₂S₁₂などの場合には、QO構造の酸化物アニオンが結晶構造中にうまく固定されない。

[0019] QO構造の酸化物アニオンの存在により、アルジロダイト型の結晶が高温でも分解せずに安定して存在できるようになる理由は定かではない。しかしながら、QO構造の酸化物アニオンが結晶核となりアルジロダイト型の結晶相が形成されることで、結晶化が安定化する効果や、QO構造の酸化物アニオンがアルジロダイト型の結晶構造中に取り込まれて安定化する効果が考えられる。また、結晶核となるQO構造の酸化物アニオンと、結晶構造中に取り込まれるQO構造の酸化物アニオンとが共に存在する場合には、上記効果の複合的要因によって、アルジロダイト型の結晶がより安定して存在できるようになると推測される。

[0020] 例えば、アルジロダイト型の結晶が $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ である場合、 $\text{Li}_6\text{P}_5\text{S}_5\text{Cl}$ を構成するアニオンは PS_4^{3-} である。このアニオンサイトに、 SiO_4^{4-} 等のQO構造の酸化物アニオンが入ることで、静電的な引力が強くなり、結晶の耐熱性が向上するものと考えられる。また、リチウムイオン伝導性のアルジロダイト型の結晶は高温安定相であることが多く、 SiO_4^{4-} 等のQO構造の酸化物アニオンが入ることで、熱力学的な安定効果が得られるものと推測される。

さらに、QO構造の酸化物アニオンを結晶核としてアルジロダイト型の結晶が形成又は再形成されることで、結晶子サイズが小さく緻密なものが形成できることも推測される。

[0021] 酸化物アニオンを構成する元素は、M及びOを含めばよく、Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。また、酸化物アニオンは、1種のみでも、複数種が含まれていてもよい。

第2～14族の金属元素とは、周期表の、第2～12族の元素、B以外の第13族の元素、及び、C、Si、Ge以外の第14族の元素である。

第2～14族の半金属元素とは、周期表の第13及び14族の元素のうち、B、Si、及びGeである。

[0022] M-O結合力が弱い元素Mを選択してもQO構造の酸化物アニオンとして

の上記効果は得られるものの、加熱過程で酸素を失ったり、揮発する可能性、結晶中の予期せぬアニオンサイトに酸素原子が取り込まれる可能性等が考えられる。そのため、M-O結合力が400kJ/mol以上となる元素Mを含むことが好ましく、M-O結合力が450kJ/mol以上の元素Mがより好ましく、500kJ/mol以上の元素Mがさらに好ましい。

なお、M-O結合力に関しては、上限は特にはないが、一般的に1000kJ/mol以下である。

上記理由から、Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、Al、B、Ge、La、Ta、Nb、Ti、Si、Sn、V、Y、Zrからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むことがより好ましい。

なお、本明細書におけるM-O結合力とは、結合解離エネルギーのことを指し、結合解離エネルギーは各結合に固有の値が存在する。その計算方法は、 $MO \rightarrow M + O$ の解離反応において、標準エンタルピー変化($\Delta H_{f,298}$)として、 $\Delta H_{f,298} = \Delta H_{f,298}(M) + \Delta H_{f,298}(O) - \Delta H_{f,298}(MO)$ で定義される。

[0023] また、酸化物アニオンは広い電位窓を有することが好ましい。これは、リチウムイオン二次電池の固体電解質に用いられることを考慮すると、リチウムイオン二次電池の充放電時に酸化還元されにくいことが好ましいためである。

上記理由から、Mの還元電位に関して、Mの安定に存在する M^{n+} イオンに関して、 M^{n+}/M の還元電位が-0.5V(vs. SHE)以下の元素群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むことがより好ましい。さらに、Mの酸化物の耐酸化還元性という観点で、Si、Al、Zr及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むことがさらに好ましい。

[0024] M-O結合の存在は、Raman分光法測定や核磁気共鳴(NMR)測定より確認できる。

Raman分光法測定において、M-O結合の存在は、750～1500

cm^{-1} のラマン散乱スペクトルとして確認することが可能である。例えば、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合は $800\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合は $775\sim 1275\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{Zr}-\text{O}$ 結合は $850\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 、 $\text{B}-\text{O}$ 結合は $925\sim 1425\text{cm}^{-1}$ にそれぞれピークを持つ。

NMR測定においては核種が限定されるが、例えば、 ^{29}Si -NMRでは、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合のピークは、 $-125\sim -50\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質はテトラメチルシラン）。 ^{27}Al -NMRでは、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合のピークは、 $0\sim 80\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質は塩化アルミニウム）。 ^{11}B -NMRでは、 $\text{B}-\text{O}$ 結合のピークは、 $-10\sim 20\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質は三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体）。 Zr は ^{91}Zr -NMRが核種としてあるものの、現時点ではあまり一般的な分析手法ではない。

[0025] 酸化物アニオンがQ0構造であることは、Raman分光法測定や核磁気共鳴（NMR）測定により確認できる。

Raman分光法測定において、例えば、Q0構造の $\text{Si}-\text{O}$ 結合は $800\sim 900\text{cm}^{-1}$ 、Q0構造の $\text{Al}-\text{O}$ 結合は $775\sim 875\text{cm}^{-1}$ 、Q0構造の $\text{Zr}-\text{O}$ 結合は $850\sim 950\text{cm}^{-1}$ 、Q0構造の $\text{B}-\text{O}$ 結合は $925\sim 1025\text{cm}^{-1}$ にそれぞれピークを持つ。

NMR測定においては、例えば、 ^{29}Si -NMRでは、Q0構造の $\text{Si}-\text{O}$ 結合のピークは、 $-70\sim -60\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質はテトラメチルシラン）。 ^{27}Al -NMRでは、Q0構造の $\text{Al}-\text{O}$ 結合のピークは、 $50\sim 80\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質は塩化アルミニウム）。 ^{11}B -NMRでは、Q0構造の $\text{B}-\text{O}$ 結合のピークは、 $-5\sim 15\text{ppm}$ の範囲に見られる（基準物質は三ふっ化ほう素ジエチルエーテル錯体）。

[0026] Q0構造の酸化物アニオンが結晶構造中に存在する、すなわち結晶のアニオンサイトに存在することは、X線粉末回折（XRD）測定や中性子線散乱測定により確認できる。

[0027] 固体電解質中の酸化物アニオンは、すべてがQ0構造である必要はなく、

また、すべてがアルジロダイト型の結晶構造中に存在していなくともよい。酸化物アニオンの全量に対して、Q0構造の酸化物アニオンの割合が少量でも、本発明の効果は得られる。

[0028] (アルジロダイト型結晶)

アルジロダイト型の結晶は、Li、P、S及びHaを含み、HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素である。アルジロダイト型の結晶は同一組成の1種のみでも、異なる組成の2種以上が含まれていてもよい。

[0029] 結晶構造は、X線粉末回折(XRD)パターンから解析できる。XRDパターンにおいて、 $2\theta = 15.7 \pm 0.5^\circ$ 及び $30.2 \pm 0.5^\circ$ の位置にピークを有することで、結晶がアルジロダイト型であると言える。XRDパターンは上記に加え、さらに $2\theta = 18.0 \pm 0.5^\circ$ の位置にもピークを有することが好ましく、さらに $2\theta = 25.7 \pm 0.5^\circ$ の位置にもピークを有することがより好ましい。

[0030] アルジロダイト型の結晶を構成する元素の含有量(at%)の比(アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量(at%)の比)は、 $Li_a - P - S_b - H a_c$ で表した際に、 $5 < a < 7$ 、 $4 < b < 6$ かつ $0 < c < 2$ の関係を満たすことが、結晶がアルジロダイト型となりやすいことから好ましい。かかる元素比は、 $5.1 < a < 6.3$ 、 $4 < b < 5.3$ かつ $0.7 < c < 1.9$ の関係を満たすことがより好ましく、 $5.2 < a < 6.2$ 、 $4.1 < b < 5.2$ かつ $0.8 < c < 1.8$ の関係を満たすことがさらに好ましい。すなわち、aについて、 $5 < a < 7$ が好ましく、 $5.1 < a < 6.3$ がより好ましく、 $5.2 < a < 6.2$ がさらに好ましい。bについて、 $4 < b < 6$ が好ましく、 $4 < b < 5.3$ がより好ましく、 $4.1 < b < 5.2$ がさらに好ましい。cについて、 $0 < c < 2$ が好ましく、 $0.7 < c < 1.9$ が好ましく、 $0.8 < c < 1.8$ がさらに好ましい。本明細書において、「元素比」は、元素の含有量(at%)の比を意味する。

好ましい結晶構造は立方晶(例えばF-43m)であるが、対称性が落ち

た、六方晶、正方晶、直方晶、単斜晶等や、更に対称性が落ちた三斜晶等が存在してもよい。

[0031] Haで表されるハロゲン元素は、F、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種であるが、結晶がアルジロダイト型となりやすいことから、Cl及びBrの少なくとも一方を含むことが好ましく、Clを含むことがより好ましく、Cl単体又はCl及びBrの混合体がさらに好ましい。

[0032] ここで、HaがCl及びBrを含む場合、アルジロダイト型の結晶におけるClの含有量を x (at%)、Brの含有量を y (at%)として、 (x/y) は0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。また、 (x/y) は10以下が好ましく、3以下がより好ましく、1.6以下がさらに好ましい。 (x/y) が上記範囲を満たすことで、リチウムイオンとハロゲン化物イオンとの相互作用が弱まり、熱処理後の固体電解質のリチウムイオン伝導率が良好となりやすい。これは、塩化物イオンよりもイオン半径の大きな臭化物イオンを混合することで、カチオンとアニオンとの間の相互作用を弱める混合アニオン効果の影響だと考えられる。また、 (x/y) が上記範囲を満たすことでリチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上しやすい。

[0033] また、HaがCl及びBrを含む場合、アルジロダイト型の結晶を構成する元素の含有量 (at%) の比を $Li_a - P - S_b - Cl_{c1} - Br_{c2}$ で表した際に、 $c1$ は0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。 $c1$ は1.5以下が好ましく、1.4以下がより好ましく、1.3以下がより好ましい。 $c2$ は0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。 $c2$ は1.9以下が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.4以下がより好ましい。 $c1$ 及び $c2$ がそれぞれ上記範囲を満たすことで、結晶中のハロゲン化物イオンの存在割合を最適なものとし、結晶中のアニオンとリチウムイオンとの相互作用を低くしながら、安定なアルジロダイト型結晶が得られる。これにより、熱処

理後の固体電解質のリチウムイオン伝導率が良好となりやすい。また、 c_1 及び c_2 が上記範囲を満たすことでリチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上しやすい。

ここで a 、 b 及び $(c_1 + c_2)$ は、上述の a 、 b 及び c と同様の関係を満たすことが好ましい。

[0034] アルジロダイト型の結晶の結晶子サイズは、固体電解質を細かく粉砕して電池化した際に良好なりチウムイオン伝導性を得る観点から、小さい方が好ましい。具体的には、結晶子サイズは 1000 nm 以下が好ましく、 500 nm 以下がより好ましく、 250 nm 以下がさらに好ましい。結晶子サイズの下限は特に限定されないが、通常 5 nm 以上である。

結晶子サイズは、XRDパターンのピークの半値幅とシェラーの式を用いることにより算出できる。

[0035] アルジロダイト型の結晶の原材料については後に詳述するが、かかる原材料として硫化リチウム (Li_2S) を含む混合物が好適に用いられる。ここで、硫化リチウムは水酸化リチウム (LiOH) から製造されることが広く知られているが、水酸化リチウムは不純物として Na 、 K 、 Mg 及び Ca からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素（以降、「 R 」ともいう。）を含み得る。 R を含む原材料を用いてアルジロダイト型の結晶を製造すると、アルジロダイト型の結晶にも R が含まれる場合がある。ここで、アルジロダイト型の結晶における R の含有量を低減するには高純度の原材料を用いる必要があり、製造コストが上昇する懸念がある。

本発明者らは、アルジロダイト型の結晶が R を含む場合の、固体電解質の物性への影響を検討したところ、 R の含有比率が所定範囲であれば固体電解質のリチウムイオン伝導率や耐熱性に影響がないことを見出した。

[0036] すなわち、アルジロダイト型の結晶は R で示される Na 、 K 、 Mg 及び Ca からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。また、 R を含む場合のアルジロダイト型の結晶を構成する元素の含有量 ($\text{at}\%$) の比を $\text{Li}_{a_1}\text{-R}_{a_2}\text{-P-S}_b\text{-H}_{a_c}$ で表した際に、 a_2 は、製造コスト

抑制の観点から0.001以上が好ましく、0.01以上がより好ましく、0.02以上がさらに好ましい。また、 a_2 は、リチウムイオン伝導率低下を抑制する観点からは0.4以下が好ましく、0.3以下がより好ましく、0.2以下がさらに好ましい。アルジロダイト型の結晶はRを含まなくてもよい。

ここで、 a_1 、 b 及び c はそれぞれ、上述の a 、 b 及び c と同様の関係を満たすことが好ましい。ただし a_1 の値は、 a_2 の値に応じて上述の a の好ましい数値範囲より小さい値であってもよい。その場合、 $(a_1 + a_2)$ の値は、 $5 < (a_1 + a_2) < 7$ を満たすことが好ましい。

[0037] なお、Na、K、Mg及びCaのうち、Mg及びCaは上述した酸化物アニオンを構成するMとしても固体電解質中に含まれ得る。固体電解質がMg及びCaの少なくとも一方の元素を含む場合、これらの元素がMとして含まれているか、Rとして含まれているかはXRDパターンをリートベルト解析することで、結晶構造を解析して判別できる。上記元素がRとして含まれる場合は、結晶構造中にMg、Caが存在し、且つ近傍に O^{2-} が存在しない結果となる。ここで、近傍に O^{2-} が存在しないとは、Mg、Caの第二近接元素以内に O^{2-} が存在しないという意味である。

[0038] (固体電解質)

固体電解質を構成する全成分に対して、アルジロダイト型の結晶を含む結晶相及び酸化物アニオンを構成する元素の含有量の合計は、高いイオン伝導率を実現する観点から90質量%以上が好ましく、92質量%以上がより好ましく、94質量%以上がさらに好ましい。また、含有量の合計の上限は特に限定されず、100質量%でもよい。結晶相にはアルジロダイト型の結晶の他、アモルファスも含み得る。また、Li、P、S及びHaの少なくとも一種からなるアルジロダイト型の別の結晶相を含んでいてもよい。

上記含有量の合計とは、例えばLi、P、S、Ha、M及びOの元素の含有量の合計であり、アルジロダイト型の結晶がRを含む場合はRの含有量も含めた合計である。なお、本明細書においてHaの含有量とは、F、Cl、

Br、及びIの含有量の合計である。

各元素の含有量やそれらの合計は、ICP発光分析、原子吸光法、イオンクロマトグラフ法などを用いた組成分析により求められる。

[0039] 固体電解質のうち、アルジロダイト型の結晶の割合は、高いリチウムイオン伝導率を実現する観点から、50質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。また、上限は特に限定されず、100質量%でもよいが、一般的には99質量%以下となる。アルジロダイト型の結晶の割合は、内部標準物質を含有させて、XRDや中性子線散乱により測定後、内部標準物質とのピーク強度を比較することにより算出が可能である。

[0040] アルジロダイト型の結晶を含む結晶相及び酸化物アニオン以外に固体電解質に含まれていてもよいものとして、 Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ 、 Li_2S 、 $LiHa$ (HaはF、Cl、Br、及びIから選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素)、等が挙げられる。

[0041] アルジロダイト型の結晶及び酸化物アニオンを構成する元素の合計 (at%) に対する、酸化物アニオンを構成する元素の合計 (at%) の割合、すなわち元素比は、例えば $\{(M+O) / (Li+P+S+Ha+M+O)\}$ で表せる。

$\{(M+O) / (Li+P+S+Ha+M+O)\}$ で表される比は、酸化物アニオンを多く含ませるとイオン伝導率が下がり、また、電解質作製時に酸化の影響を受け易くなる観点から0.2以下が好ましく、0.18以下がより好ましく、0.15以下がさらに好ましい。また、酸化物アニオンによる高温での熱処理の安定化効果は少量でも見受けられるが、かかる効果を好適に得る観点から、上記比は0.0005以上が好ましい。そして、より高い伝導率を得るという観点では、上記比は0.05以上がより好ましく、0.01以上がさらに好ましい。

なお、例えばアルジロダイト型の結晶がRを含む場合は、かかる元素比は $\{(M+O) / (Li+P+S+Ha+R+M+O)\}$ で表される。

[0042] また、上記アルジロダイト型の結晶及び酸化物アニオンを構成する元素の合計（a t %）に対する、酸化物アニオンを構成する元素の合計（a t %）の割合は、組成、特にH aの含有量に依存する。

アルジロダイト型の結晶の元素の含有量（a t %）の比を $Li_{7-\gamma}P S_{6-\gamma}H a_{\gamma}$ と表した際、Pに対するH aの含有比率が $\gamma = H a / P$ である。 γ の値が小さいと、アルジロダイト型の結晶構造中の孤立アニオンサイトの中で、結合力の弱いS（硫黄）が多く存在する。その結果、酸化分解され易くなることから、酸化物アニオンを多く入れにくくなる。一方で、 γ の値が大きいと、LiCl等のハロゲン化リチウムの結晶が析出しやすくなる。そのため、より多くの酸化物アニオンを入れて安定化を行うことが好ましくなる。

[0043] 硫化物系固体電解質を製造するに際し、酸化物アニオンとなるために加える酸化物の形態は、ナノサイズの微粉末でもよく、マイクロサイズの粉末でもよく、粗粒でもよい。また、製造時に用いる容器から意図的に混入させてもよい。なお、上記酸化物は、硫化物系固体電解質を製造する際に加える時点では、Q O構造を有していなくてもよい。

[0044] 上記関係を表す指標として、各元素の含有量（a t %）を用いて $\alpha = (Li + P + S + H a)$ 、 $\beta = (Si + Al + Zr + B + O)$ 、 $\gamma = (H a / P)$ とした際に、下記関係式を満たすことが好ましい。なお、アルジロダイト型の結晶がRを含む場合は、 $\alpha = (Li + P + S + H a + R)$ である。

$$0 < \{ \beta / (\alpha + \beta) \} < (D + 0.1)$$

$$D = (0.1104 \times \gamma - 0.1133)$$

[0045] $\{ \beta / (\alpha + \beta) \}$ で表される値は、上記 $\{ (M + O) / (Li + P + S + H a + M + O) \}$ で表される比と同値となるが、上記関係式は、固体電解質中に含まれるH aの量が多いと、本発明の効果をより得るために最適な酸化物アニオンの量も多くなることを意味する。Dを表す関数は、H aのPに対する各元素比における $\{ \beta / (\alpha + \beta) \}$ の最適値を示し、後述する実施例及び比較例の結果から導出された関数である。

[0046] $\{ \beta / (\alpha + \beta) \}$ で表される値は、下記関係式を満たすことがより好ま

しい。

$$0 < \{ \beta / (\alpha + \beta) \} < E$$

$$E = (0.2018 \times \gamma - 0.1608)$$

[0047] 耐熱性の指標として、固体電解質の耐熱分解試験温度は500℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましく、650℃以上がさらに好ましい。また上限は特に限定されないが、通常900℃以下である。

固体電解質の耐熱分解試験は、固体電解質と反応しない容器に固体電解質を入れて、所定の温度で熱処理を10～60分間行い、熱処理前後でのイオン伝導率の変化を調べることで耐熱性を評価できる。イオン伝導率が熱処理前後で変化しないものが好ましく、熱処理後に熱処理前の半分未満になるものは、耐熱分解性、すなわち耐熱性が低いと言える。

[0048] 上記耐熱性の指標として、高い温度で熱処理を行った場合のリチウムイオン伝導率に関して、以下に詳述する。

例えば、特定組成のアルジロダイト型の結晶のリチウムイオン伝導率を σ_1 とし、特定の温度で熱処理を行った後のリチウムイオン伝導率 σ_2 が σ_1 と比べて低下した場合（ $\sigma_1 > \sigma_2$ ）、かかる結晶は少なくとも一部が熱分解したことを意味する。これに対し、同一組成のアルジロダイト型の結晶を含む本実施形態に係る固体電解質に対して同条件で熱処理を行った後のリチウムイオン伝導率 σ_3 が、 σ_2 と比べて高い場合（ $\sigma_3 > \sigma_2$ ）には、上記熱分解が抑制されたと判断でき、耐熱性に優れると言える。さらに、かかる σ_3 が σ_1 よりも高い場合（ $\sigma_3 > \sigma_1$ ）には、熱処理により更にリチウムイオン伝導率が高いアルジロダイト型の結晶へと再構成されたと判断できる。また、このような組成のアルジロダイト型の結晶を用いると、焼結過程において、バルクのリチウムイオン伝導率の向上と粒界抵抗の低減の両方の効果が得られると考えられる。

なお、本明細書においてリチウムイオン伝導率とは、25℃におけるリチウムイオン伝導率を意味し、交流インピーダンス測定により得られたナイキスト（Nyquist）プロットから求められる。

[0049] 本実施形態に係る固体電解質は、上記 $\sigma_3 > \sigma_2$ の関係を満たす。本実施形態に係る固体電解質は $\sigma_3 \geq 1.5 \times \sigma_2$ の関係を満たすことが好ましく、 $\sigma_3 \geq 3 \times \sigma_2$ の関係を満たすことがより好ましく、 σ_3 は高いほど好ましい。

また、本実施形態に係る固体電解質は上記 $\sigma_3 > \sigma_1$ の関係を満たすことも好ましい。

[0050] 本実施形態に係る固体電解質は高い耐熱性を示すが、熱処理後の冷却速度を制御することが好ましい。結晶子サイズをより小さくする観点からは、 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却することが好ましい。また、冷却中に結晶成長をさせる観点からは、 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で冷却することが好ましい。このように、得たい物性に応じて、冷却速度を変更することが好ましい。

[0051] 固体電解質は、リチウムイオン二次電池に用いられるにあたり、必要に応じてバインダー等の他の成分とともに固体電解質層を形成する。バインダーや他の成分は、従来公知の物が用いられる。

固体電解質層全体に対して、固体電解質の含有量は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。

[0052] 固体電解質層の形成方法も従来公知の方法が用いられる。例えば、固体電解質層を構成する成分を溶媒に分散あるいは溶解させてスラリーとし、層状（シート状）に塗工し、乾燥させ、任意にプレスすることで固体電解質層を形成できる。必要に応じて、熱をかけて脱バインダー処理を行ってもよい。当該スラリーの塗工量等を調整することで、固体電解質層の厚みを容易に調整できる。

また、湿式成形ではなく、固体電解質粉末等を、正極又は負極等の表面上において乾式でプレス成形することで固体電解質層を形成してもよい。その他に、他の基材上に固体電解質層を形成し、これを、正極又は負極等の表面上に転写してもよい。

[0053] 固体電解質は、正極活物質又は負極活物質と混合して、正極層又は負極層として用いてもよい。正極層又は負極層に用いられる正極活物質又は負極活

物質、集電体、バインダー、導電助剤等は、従来公知の物が用いられる。

[0054] 固体電解質が用いられるリチウムイオン二次電池は、上記固体電解質層と、正極層と、負極層とを含む。

リチウムイオン二次電池の外装体の材料も、従来公知の物を使用できる。リチウムイオン二次電池の形状も従来公知の物を使用できるが、例えば、コイン型、シート状（フィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等が挙げられ、用途に応じて適宜選択できる。

[0055] 本実施形態に係る硫化物系固体電解質を含むリチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れる。例えば、下記の方法で全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、充放電試験を行った際に、下記式で表される容量維持率は80%以上が好ましく、85%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。容量維持率は大きい程好ましく、100%であってもよい。

[0056] (方法)

(正極合材の作製)

正極活物質として、厚さ7nmの LiNbO_3 コートがなされた層状岩塩型 LiCoO_2 粉末（体積平均粒子径：10 μm ）を用い、本実施形態に係る硫化物系固体電解質を35部、正極活物質を60部、導電助剤（アセチレンブラック、デンカ株式会社製、HS100）を5部混合し正極合材を作製する。 LiNbO_3 コートの厚みは、透過電子顕微鏡（TEM）観察により特定する。

[0057] (全固体型リチウムイオン二次電池の作製)

本実施形態に係る硫化物系固体電解質80mgを直径10mmのプラスチック製の円筒に投入し、加圧成型して固体電解質層とする。次いで、同じ円筒に上記で作製した正極合材を10mg投入し、再び加圧成型し、正極層を形成する。さらに正極合材とは反対側から、インジウム箔とリチウム箔を投入して負極層とする。このようにして全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、拘束圧10kNにて、充放電試験を実施する。

なお、正極合材及び固体電解質層に用いられる硫化物系固体電解質として

は、粉碎等により粉末状にされたものが好ましい。

[0058] (充放電試験)

作製した全固体型リチウムイオン二次電池を用いて、25℃で充放電の電流密度0.1C、充放電電位範囲1.9-3.7Vで定電流充放電試験を1000サイクル実施する。充放電試験の結果から、以下の式で表される容量維持率(%)を求める。

容量維持率(%) = (1000サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

[0059] 容量維持率が大きい程、充放電を繰り返した際の電池特性の低下が抑制され、サイクル特性に優れると判断できる。本実施形態に係る硫化物系固体電解質を含むリチウムイオン二次電池がサイクル特性に優れる理由としては、例えば上記条件の充放電試験において、固体電解質層と正極層との界面に固体電解質中の酸素由来の酸化物層が薄く形成されるためと考えられる。これにより、固体電解質中の硫化物イオンが分解しにくくなるため、サイクル特性が向上すると考えられる。なお、本実施形態に係る硫化物系固体電解質を、上記充放電試験における全固体型リチウムイオン二次電池と構成が異なるリチウムイオン二次電池の固体電解質層等に用いた場合であっても、かかる電池の充放電によって同様の酸化物層が形成され得る。

特に、アルジロダイト型の結晶におけるHaがCl及びBrを含み、これらの元素比が上述した好ましい範囲にあると、よりサイクル特性が向上しやすく好ましい。

[0060] <硫化物系固体電解質の製造方法>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法は、結晶構造中に、MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するLi、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶が得られれば特に限定されない。

具体的には例えば、アルジロダイト型の結晶の材料となる複数の化合物及びアルジロダイト型の結晶の少なくとも一方と、M-O結合を有する酸化物

及びM-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンを含む組成物の少なくとも一方と、の混合物に対して熱処理を行うことで、結晶構造中に、M-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶が得られる。

[0061] 上記熱処理のタイミングは特に限定されないことから、例えば下記製造方法(i)～(iv)のいずれを用いても、本実施形態に係る硫化物系固体電解質が得られる。

[0062] (製造方法(i))

(工程i-1) Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得る工程、

(工程i-2) 得られたアルジロダイト型の結晶に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得る工程、及び

(工程i-3) 得られた混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得る工程、を含む。

HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

[0063] (製造方法(ii))

(工程ii-1) Li、P、S及びHaを含む原材料と、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物と、を混合して原料組成物を得る工程、及び

(工程ii-2) 得られた原料組成物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得る工程、を含む。

HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

[0064] (製造方法 (iii))

(工程 iii-1) Li、P、S及びHaを含む原材料を反応させて中間生成物を得る工程、

(工程 iii-2) 得られた中間生成物に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得る工程、及び

(工程 iii-3) 得られた混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得る工程、を含む。

HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

[0065] (製造方法 (iv))

(工程 iv-1) Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得る工程、

(工程 iv-2) MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンを含む組成物を得る工程、

(工程 iv-3) 得られたアルジロダイト型の結晶と、得られた組成物と、を混合した混合物を得る工程、及び

(工程 iv-4) 得られた混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得る工程、を含む。

(工程 iv-1) 及び (工程 iv-2) はどちらを先に行ってもよく、同時に行ってもよい。

HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

[0066] 上記製造方法 (i) の (工程 i-1) におけるLi、P、S及びHaを含む原材料とは、Li、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶を得る

材料として従来公知の物を使用できる。

例えば、Li（リチウム）を含有する化合物と、P（リン）を含有する化合物と、S（硫黄）を含有する化合物と、Ha（ハロゲン）を含有する化合物との混合物が挙げられる。

[0067] Liを含有する化合物としては、例えば、硫化リチウム (Li_2S)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、水酸化リチウム (LiOH)、硫酸リチウム (Li_2SO_4) 等のリチウム化合物やリチウム金属単体等が挙げられる。

Pを含有する化合物としては、例えば、三硫化二リン (P_2S_3)、五硫化二リン (P_2S_5) 等の硫化リン、リン酸リチウム (LiPO_3 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4)、リン酸ナトリウム (NaPO_3 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_3PO_4) 等のリン化合物やリン単体等が挙げられる。

Sを含有する化合物としては、上記硫化リチウム (Li_2S) や上記硫化リン (P_2S_3 、 P_2S_5) や硫化水素 (H_2S) 等が挙げられ、硫黄単体も使用できる。

Haを含有する化合物のうち、Cl（塩素）を含有する化合物としては、例えば、塩化リチウム (LiCl)、三塩化リン (PCl_3)、五塩化リン (PCl_5)、四塩化二リン (P_2Cl_4)、塩化ホスホリル (POCl_3)、二塩化硫黄 (SCl_2)、二塩化二硫黄 (S_2Cl_2)、塩化ナトリウム (NaCl)、三塩化ホウ素 (BCl_3) 等が挙げられる。

Haを含有する化合物のうち、Br（臭素）を含有する化合物としては、例えば、臭化リチウム (LiBr)、三臭化リン (PBr_3)、塩化ホスホリル (POBr_3)、二臭化二硫黄 (S_2Br_2)、臭化ナトリウム (NaBr)、三臭化ホウ素 (BBr_3) 等が挙げられる。

中でも、硫化リチウムと、硫化リンと、塩化リチウム及び臭化リチウムの少なくとも一方と、の組み合わせが好ましい。

[0068] これら原材料は大気中で非常に不安定で、水と反応して分解し、硫化水素ガスの発生や酸化のおそれがある。そのため、不活性雰囲気中で混合するこ

とが好ましい。

[0069] 原材料の混合は、例えば、遊星ボールミルの様なメディアを用いた混合、ピンミルや粉体攪拌機、気流混合の様なメディアレス混合等により行える。原材料は加熱前の混合により、非晶質化してもよい。

[0070] Li、P、S及びHaを含む原材料または、非晶質の硫化物固体電解質材料を加熱することで結晶化し、アルジロダイト型の結晶が得られる。なお上述の通り、固体電解質のリチウムイオン伝導率や耐熱性への影響がない範囲であれば、アルジロダイト型の結晶中には原材料等に由来するR等の不純物が含まれていてもよい。

加熱は、例えば、不活性ガス雰囲気の下や、硫化水素ガス雰囲気の下、硫黄ガスの雰囲気の下、真空封管の下で行うことが好ましい。

加熱温度は、固相反応、すなわち結晶化を促進する観点から400℃以上が好ましく、450℃以上がより好ましく、500℃以上がさらに好ましい。また、熱分解を抑制する観点から、600℃未満が好ましく、575℃以下がより好ましい。

[0071] 同様の観点から、加熱時間は1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、4時間以上がさらに好ましい。また、加熱時間は100時間以下が好ましく、50時間以下がより好ましく、24時間以下がさらに好ましい。

[0072] (工程i-2)では、(工程i-1)で得られたアルジロダイト型の結晶に、MとOとが結合するM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得る。M-O結合を有する酸化物は、製造してもよいし、市販の物をそのまま用いてもよい。

[0073] 混合方法は特に限定されないが、例えばボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ピンミル、粉体攪拌機、気流混合等で粉碎混合してもよい。

[0074] (工程i-3)では、(工程i-2)で得られた混合物の熱処理を行う。これにより、結晶構造中に、M-O結合を有するQ0構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイトの結晶が得られる。

この機構は定かではないが、熱処理によって酸化物がQ0構造の酸化物ア

ニオンになると共に、このQO構造の酸化物アニオンが結晶核となって、アルジロダイト型の結晶が再構成される、あるいは、アルジロダイト型の結晶構造のサイトにQO構造の酸化物アニオンが入り込むものではないかと本発明者らは考えている。これにより、高い耐熱性を実現できる。

[0075] 熱処理の条件は、組成によっても異なるが、QO構造の酸化物アニオンを良好に形成する観点から、熱処理温度は500℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましく、650℃以上がさらに好ましく、700℃以上が特に好ましい。また、粒界抵抗を低減する観点からは、熱処理温度は500℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましい。一方、不必要な高温による熱分解を防ぐ観点から、熱処理温度は900℃以下が好ましく、800℃以下がより好ましい。熱処理の雰囲気は、例えば不活性ガス雰囲気の下や、硫化水素ガス雰囲気の下、硫黄ガスの雰囲気の下、真空封管の下で行うことが好ましい。

[0076] 同様の理由により、熱処理時間は0.1時間以上が好ましく、0.25時間以上がより好ましく、0.5時間以上がさらに好ましい。また、熱処理時間は4時間以下が好ましく、2時間以下がより好ましく、1時間以下がさらに好ましい。

[0077] 製造方法(i)の(工程i-1)におけるLi、P、S及びHaを含む原材料と、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物は、製造方法(i)の(工程i-1)及び(工程i-2)における原材料とMとOとが結合したM-O結合を有する酸化物と、それぞれ同様である。

[0078] (工程i-1)では、Li、P、S及びHaを含む原材料のアルジロダイト型の結晶析出化を行う前に、M-O結合を有する酸化物と混合して原料組成物を得る点で、製造方法(i)とは異なる。

原材料とM-O結合を有する酸化物との混合は、例えば、不活性雰囲気中で、ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ピンミル、粉体攪拌機、気流混合等により行う。

[0079] (工程i-2)では、(工程i-1)で得られた原料組成物の熱処理

を行うことで、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶が得られる。(工程iii-2)における熱処理は、製造方法(i)の(工程i-3)における熱処理と同様である。

[0080] 製造方法(iii)の(工程iii-1)におけるLi、P、S及びHaを含む原材料から作製する中間生成物の製造方法は特に規定されない。混合器を用いてメカノケミカル的に反応させてもよく、熱処理により硫化物結晶を作製してもよく、その両方でもよい。

[0081] (工程iii-1)では、原材料を反応させて中間生成物を得る。

中間生成物とは、非晶質の硫化物固体電解質材料でもよいし、結晶質の硫化物固体電解質材料でもよい。中間生成物は、大気安定性が悪くハンドリング性が悪い原材料に比して、大気安定性が改善されている。

中間生成物は、原材料は目的とする固体電解質に応じて製造条件を適宜変更すればよい。

[0082] (工程iii-2)では、(工程iii-1)で得られた中間生成物と、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物とを混合した混合物を得る。ここでのMとOとが結合したM-O結合を有する酸化物は、製造方法(i)の(工程i-2)におけるMとOとが結合したM-O結合を有する酸化物と同様である。

中間生成物とM-O結合を有する酸化物との混合は、ドライ不活性雰囲気中でもよいが、製造コスト削減の観点で例えば、ドライエア-雰囲気中で、ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ピンミル、粉体攪拌機、気流混合等により行ってもよい。

[0083] (工程iii-3)では、(工程iii-2)で得られた混合物の熱処理を行うことで、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶が得られる。(工程iii-3)における熱処理は、製造方法(i)の(工程i-3)における熱処理と同様である。

[0084] 製造方法 (i v) の (工程 i v - 1) は、製造方法 (i) の (工程 i - 1) と同様である。

[0085] (工程 i v - 2) では、MとOとが結合したM-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンを含む組成物を得る。具体的には、製造方法 (i) の (工程 i - 2) におけるMとOとが結合したM-O結合を有する酸化物と同様の酸化物を用い、Q O構造の酸化物アニオンとして存在する組成物を得る。

[0086] 例えば、製造方法 (i) ~製造方法 (i i i) 等の方法により得られた、結晶構造中に、M-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を、上記組成物として用いてもよい。また、アルジロダイト型の結晶に限らず、酸化物がQ O構造の酸化物アニオンとして存在する組成物であれば、他の結晶構造を有する結晶でもよい。また、結晶に限らず、非晶質であってもよい。

[0087] (工程 i v - 3) では、(工程 i v - 1) で得られたアルジロダイト型の結晶と、(工程 i v - 2) で得られた組成物とを混合した混合物を得る。

アルジロダイト型の結晶と組成物との混合は、例えば、ドライ不活性雰囲気中で、ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ピンミル、粉体攪拌機、気流混合等により行う。

[0088] (工程 i v - 4) では、(工程 i v - 3) で得られた混合物の熱処理を行うことで、結晶構造中に、M-O結合を有するQ O構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶が得られる。(工程 i v - 4) における熱処理は、製造方法 (i) の (工程 i - 3) における熱処理と同様である。

(工程 i v - 4) の熱処理を行うことにより、(工程 i v - 2) で得られた組成物中のQ O構造の酸化物アニオンが、(工程 i v - 1) で得られたアルジロダイト型の結晶構造中に入って再構成されるものと推測される。

実施例

[0089] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例2~例5、例7~例9、例11~例16、例18~例28、例30~例

34、例36、例38、例39、例41、例42、例44、例46、例48、例50、例52～例54、例1-1～1-3、例2-1～2-3、例3-1～3-10は実施例である。また、例1、例6、例10、例17、例29、例35、例37、例40、例43、例45、例47、例49、例51は比較例である。

[0090] [評価]

リチウムイオン伝導率は、得られた粉末を380kNの圧力で圧粉体として測定サンプルとし、交流インピーダンス測定装置（Bio-Logic Sciences Instruments社製、ポテンショスタット／ガルバナスタット VSP）を用いて測定した。

測定条件は、測定周波数：100Hz～1MHz、測定電圧：100mV、測定温度：25℃とした。

[0091] [例1]

ドライ窒素雰囲気下で、表1に記載の元素比となるように、硫化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.98%）、五硫化二リン粉末（Sigma社製、純度99%）及び塩化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.99%）を秤量し、同雰囲気中、遊星ボールミルを用いて400rpmで4時間混合した。次いで、混合物を、カーボンコートされた石英管に真空封入し、550℃で5時間加熱することで、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ のアルジロダイト型の結晶を得た。

得られた結晶をペレット化し、再度カーボンコートされた石英管に真空封入し、650℃で30分熱処理を行うことで、硫化物系固体電解質を得た。

熱処理前の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ のアルジロダイト型の結晶のリチウムイオン伝導率は2.7mS/cmであり、得られた硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率は1.1mS/cmであった。

また、表には、結晶を構成する元素と酸化物アニオンを構成する元素の元素比を用いて、 $\{ (M+O) / (Li+P+S+Ha+M+O) \}$ の値、 $\{ \beta / (\alpha + \beta) \}$ の値、 $(D+0.1)$ の値も併せて示す。また、表中、元

素比が空欄の場合は、かかる元素を含有しないことを意味し、「0.000」と同義である。

[0092] [例2]

例1と同様にして得られた $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ のアルジロダイト型の結晶に、 SiO_2 粉末（アズワン社製、石英試験管SJTシリーズを粉砕して使用）を添加し、乳鉢にて混合して混合物を得た。 SiO_2 粉末の添加量は、Si及びOの元素比がそれぞれ表1に記載の量となるように調整した。

得られた混合物を例1と同様にしてペレット化し、再度カーボンコートされた石英管に真空封入し、 650°C で30分熱処理を行うことで、Si-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

得られた硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率を表1に示す。

[0093] なお、アルジロダイト型の結晶の組成 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 及び酸化物の組成 SiO_2 はいずれも原料としての仕込み組成であることから、実際の組成とは厳密には異なる。しかしながら、元素PとSのICP発光分光分析、元素Liの原子吸光法による分析、元素Clのイオンクロマトグラフ法による分析の結果から、かかる差はせいぜい $\pm 10\%$ 以内の範囲であり、結果及び考察に影響を及ぼすものではない。他の例についても同様である。

[0094] [例3～例5]

酸化物である SiO_2 粉末の添加量を表1に記載の量に変更した以外は、例2と同様にしてSi-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。得られた硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率を表1に示す。

[0095] [例6～例34]

アルジロダイト型の結晶の元素比、及び酸化物の種類や添加量を表1又は表2に記載のものに変更した以外は、例2と同様にしてM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。なお、例6、例10、例17及び例29は、例1と同

様、酸化物を含有させずに熱処理を行い、硫化物系固体電解質を得た。

熱処理前のアルジロダイト型結晶と、得られた硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率を表1又は表2に示す。

なお、結晶にBrが含まれる場合には、Br源として臭化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.995%）を用いた。また、酸化物アニオンとしてAlが含まれる場合には、 Al_2O_3 粉末（Sigma社製 Type CG-20）を、Zrが含まれる場合には、 ZrO_2 粉末（Sigma社製、純度99%）をそれぞれ用いた。

[0096]

[表1]

例	結晶										酸化物アニオン				固体電解質			
	組成	元素比					リチウムイオン 伝導率(mS/cm)	M				M+O	リチウムイオン 伝導率(mS/cm)	(M+O) / (Li+P+S+Ha +M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1		
		Li	P	S	Cl	Br		Si	Al	Zr	O							
1		6	1	5	1						0.0000	0.0000	0.0000	1.1	0.0000	0.0000	0.0971	
2		6	1	5	1						0.0027	0.0054	0.0080	2.9	0.0006	0.0006	0.0971	
3	Li ₆ PS ₅ Cl	6	1	5	1		2.7				0.0223	0.0447	0.0670	2.0	0.0051	0.0051	0.0971	
4		6	1	5	1						0.0447	0.0893	0.1340	2.2	0.0102	0.0102	0.0971	
5		6	1	5	1						0.1340	0.2680	0.4020	1.9	0.0300	0.0300	0.0971	
6		5.75	1	4.75	1.25						0.0000	0.0000	0.0000	0.5	0.0000	0.0000	0.1247	
7		5.75	1	4.75	1.25		3				0.0223	0.0445	0.0668	1.1	0.0052	0.0052	0.1247	
8	Li _{5.75} PS _{4.75} Cl _{1.25}	5.75	1	4.75	1.25						0.0890	0.1781	0.2671	2.4	0.0205	0.0205	0.1247	
9		5.75	1	4.75	1.25						0.2226	0.4452	0.6678	2.2	0.0498	0.0498	0.1247	
10		5.5	1	4.5	1.5						0.0000	0.0000	0.0000	0.7	0.0000	0.0000	0.1523	
11	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	5.5	1	4.5	1.5		3.5				0.0222	0.0444	0.0666	1.4	0.0053	0.0053	0.1523	
12		5.5	1	4.5	1.5						0.0887	0.1775	0.2662	2.3	0.0209	0.0209	0.1523	
13	Li _{5.5} PS _{4.5} Br _{1.5}	5.5	1	4.5	0	1.5	3.3				0.1109	0.2219	0.3328	2.8	0.0259	0.0259	0.1523	
14		5.5	1	4.5	1.5						0.2219	0.4437	0.6656	4.3	0.0506	0.0506	0.1523	
15	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	5.5	1	4.5	1.5		3.5				0.3550	0.7100	1.0650	4.0	0.0785	0.0785	0.1523	
16		5.5	1	4.5	1.5						0.5325	1.0650	1.5975	3.0	0.1133	0.1133	0.1523	

表 1

[0097] [表2]

表 2

例	組成	結晶						酸化物アニオン				固体電解質			
		元素比						M				リチウムイオン伝導率 (mS/cm)	(M+O) / (Li+P+S+Ha +M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1
		Li	P	S	Cl	Br		Si	Al	Zr	O				
17	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	5.4	1	4.4	1.6		0.0000			0.0000	0.0000	0.5	0.0000	0.0000	0.1633
18		5.4	1	4.4	1.6		0.0027			0.0053	0.0080	0.9	0.0006	0.0006	0.1633
19		5.4	1	4.4	1.6		0.0222			0.0443	0.0665	1.2	0.0053	0.0053	0.1633
20		5.4	1	4.4	1.6		0.0443			0.0886	0.1329	2.4	0.0106	0.0106	0.1633
21		5.4	1	4.4	1.6			0.0522		0.0783	0.1306	3.3	0.0104	0.0104	0.1633
22		5.4	1	4.4	1.6				0.0216	0.0432	0.0648	1.6	0.0052	0.0052	0.1633
23		5.4	1	4.4	1.6			0.1329		0.2659	0.3988	2.6	0.0312	0.0312	0.1633
24		5.4	1	4.4	1.6				0.1567	0.2350	0.3917	3.0	0.0306	0.0306	0.1633
25		5.4	1	4.4	1.6					0.0648	0.1296	1.9	0.0154	0.0154	0.1633
26		5.4	1	4.4	1.6			0.2659		0.5318	0.7977	4.8	0.0604	0.0604	0.1633
27	Li _{5.4} PS _{4.4} ClBr _{0.6}	5.4	1	4.4	1	0.6	0.2925		0.5850	0.8776	8.4	0.0661	0.0661	0.1633	
28	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	5.4	1	4.4	1.6		0.5318		1.0636	1.5953	4.4	0.1140	0.1140	0.1633	
29	Li _{5.3} PS _{4.3} Cl _{1.7}	5.3	1	4.3	1.7		0.0000		0.0000	0.0000	0.7	0.0000	0.0000	0.1744	
30		5.3	1	4.3	1.7		0.0221		0.0443	0.0664	1.1	0.0054	0.0054	0.1744	
31		5.3	1	4.3	1.7		0.0885		0.1770	0.2655	2.6	0.0211	0.0211	0.1744	
32		5.3	1	4.3	1.7		0.2213		0.4426	0.6638	4.3	0.0512	0.0512	0.1744	
33		5.3	1	4.3	1.7		0.3540		0.7081	1.0621	4.4	0.0795	0.0795	0.1744	
34		5.3	1	4.3	1.7		0.5311		1.0621	1.5932	4.0	0.1147	0.1147	0.1744	

[0098] [例35～例44]

ドライ窒素雰囲気下で、表3の元素比となるように、硫化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.98%）、五硫化ニリン粉末（Sigma社製、純度99%）、塩化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.99%）、臭化リチウム粉末（Sigma社製、純度99.995%）、及びSiO₂粉末（アズワン社製、石英試験管SJTシリーズを粉砕して使用）を秤量し、乳鉢を用いて混合し、原料組成物を得た。

得られた原料組成物を、カーボンコートされた石英管に真空封入し、750℃で1時間熱処理することで、硫化物系固体電解質、又はM-O結合を有するQ0構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率を表3に示す。

[0099]

[表3]

表 3

例	組成	結晶						酸化物アニオン				固体電解質			
		元素比						M	O	M+O	リチウムイオン伝導率(mS/cm)	(M+O)/(Li+P+S+Ha+M)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1	
		Li	P	S	Cl	Br	Si								
35	Li ₆ PS ₅ Cl	6	1	5	1		0.0000	0.0000	0.0000	0.8	0.0000	0.0000	0.0971		
36		6	1	5	1		0.0447	0.0893	0.1340	2.0	0.0102	0.0102	0.0971		
37	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	5.5	1	4.5	1.5		0.0000	0.0000	0.0000	0.5	0.0000	0.0000	0.1523		
38	Li _{5.5} PS _{4.5} Br _{1.5}	5.5	1	4.5	0	1.5	0.1109	0.2219	0.3328	4.2	0.0259	0.0259	0.1523		
39	Li _{5.5} PS _{4.5} Cl _{1.5}	5.5	1	4.5	1.5		0.2219	0.4437	0.6656	4.1	0.0506	0.0506	0.1523		
40	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	5.4	1	4.4	1.6		0.0000	0.0000	0.0000	0.3	0.0000	0.0000	0.1633		
41		5.4	1	4.4	1.6		0.2659	0.5318	0.7977	6.2	0.0604	0.0604	0.1633		
42	Li _{5.4} PS _{4.4} ClBr _{0.6}	5.4	1	4.4	1	0.6	0.2925	0.5850	0.8776	8.5	0.0661	0.0661	0.1633		
43	Li _{5.3} PS _{4.3} Br _{1.7}	5.3	1	4.3	1.7		0.0000	0.0000	0.0000	0.5	0.0000	0.0000	0.1744		
44		5.3	1	4.3	1.7		0.2213	0.4426	0.6638	4.2	0.0512	0.0512	0.1744		

[0100] [例 4 5 ~ 例 5 2]

例 1、例 4、例 1 7、例 2 6、例 3 5、例 3 6、例 4 0 及び例 4 1 で得られたそれぞれの硫化物系固体電解質に対し、再度 6 5 0 °C で 3 0 分熱処理を行う。硫化物系固体電解質に対する再熱処理の前後における、リチウムイオン伝導率の変化を表 4 に示す。

なお、再熱処理後のリチウムイオン伝導率は、例 1 及び例 1 7 では 6 5 0 °C で 3 0 分の熱処理で伝導率が半分以下となったこと、並びに、例 4 及び例 2 7 では伝導率の上がり幅が小さいまたは伝導率が向上するという事実から見積もった値である。また、例 4 9 ~ 例 5 2 はその製造方法から、酸化物と混合する前に結晶は形成されていない。そのため、表 4 の「結晶」におけるリチウムイオン伝導率はないことを表すために空欄としている。

[0101]

[表4]

表 4

例	結晶						酸化物アニオン			固体電解質				
	組成	元素比			リチウムイオン伝導率(mS/cm)	M	O	M+O	リチウムイオン伝導率再熱処理前 (mS/cm)	リチウムイオン伝導率再熱処理後 (mS/cm)	(M+O)/(Li+P+S+Ha+M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1	
		Li	P	S										Cl
45	Li ₆ PS ₅ Cl	6	1	5	1	0.0000	0.0000	0.0000	1.1	0.01~0.5	0.0000	0.0000	0.0971	
46		6	1	5	1	0.0447	0.0893	0.1340	2.2	1~3	0.0102	0.0102	0.0971	
47	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	5.4	1	4.4	1.6	0.0000	0.0000	0.0000	0.5	0.01~0.2	0.0000	0.0000	0.1633	
48		5.4	1	4.4	1.6	0.2659	0.5318	0.7977	4.8	3~6	0.0604	0.0604	0.1633	
49	Li ₆ PS ₅ Cl	6	1	5	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.8	0.01~0.5	0.0000	0.0000	0.0971	
50		6	1	5	1	0.0447	0.0893	0.1340	2.0	1~3	0.0102	0.0102	0.0971	
51	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	5.4	1	4.4	1.6	0.0000	0.0000	0.0000	0.3	0.01~0.2	0.0000	0.0000	0.1633	
52		5.4	1	4.4	1.6	0.2659	0.5318	0.7977	6.2	3~6	0.0604	0.0604	0.1633	

[0102] [例 5 3]

例 3 5 の硫化物系固体電解質と、例 3 6 の M-O 結合を有する Q O 構造の酸化物アニオンを含む硫化物系固体電解質とを、等モル量混合した混合物を得る。混合物を 6 5 0 °C で 3 0 分熱処理を行い、M-O 結合を有する Q O 構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得る。

熱処理前後におけるリチウムイオン伝導率の変化を表 5 に示す。なお、混合物の結晶及び酸化物アニオンの元素比は、例 3 5 及び例 3 6 の元素比の平均を取る。また、熱処理前のリチウムイオン伝導率は、表 1 の例 1 ~ 例 5 を参照に考えられる範囲を記載した値である。熱処理後のリチウムイオン伝導率は、例 4 5 ~ 例 5 2 と同様に見積もった値である。

[0103] [例 5 4]

例 3 5 に代えて例 4 0 の硫化物系固体電解質を、例 3 6 に代えて例 4 1 の M-O 結合を有する Q O 構造の酸化物アニオンを含む硫化物系固体電解質を、それぞれ用いる以外は、例 5 3 と同様にして、M-O 結合を有する Q O 構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得る。

熱処理前後におけるリチウムイオン伝導率の変化を、例 5 3 と同様にして算出する。結果を表 5 に示す。

[0104]

[表5]

例	結晶						酸化物アニオン				固体電解質			
	組成	元素比			M		O	M+O	リチウムイオン 伝導率熱処理前 (mS/cm)	リチウムイオン 伝導率熱処理後 (mS/cm)	(M+O)/(Li+P+S+Ha+M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1	
		Li	P	S	Cl	Si								
53	Li ₆ PS ₅ Cl	6	1	5	1	0.0223	0.0447	0.0670	1~2	1~2	0.0051	0.0051	0.0971	
54	Li _{5.4} PS _{4.4} Cl _{1.6}	6	1	5	1	0.1329	0.2659	0.3988	2~6	2~6	0.0298	0.0298	0.0971	

[0105] 表1及び表2の結果から、硫化物系固体電解質は、Q0構造の酸化物アニオンを結晶構造中に含まない場合には、650℃30分という条件の熱処理により、リチウムイオン伝導率が半分以下、場合によっては2割以下まで低下した。これは、かかる熱処理により、結晶が熱分解したことを意味する。一方、Q0構造の酸化物アニオンを結晶構造中に含む硫化物系固体電解質は、リチウムイオン伝導率の低下率が減少し、高温での安定性が改善されたことが確認された。また、結晶構造や酸化物アニオンの種類や量によっては、熱処理前よりも高いリチウムイオン伝導率を示した。これは、高温での安定性に非常に優れ、かつ、熱処理により更にリチウムイオン伝導率が高いアルジロダイト型の結晶へと再構成されたと考えられる。また、このような組成のアルジロダイト型の結晶を用いると、焼結過程において、バルクのイオン伝導率の向上と粒界抵抗の低減の両方の効果が得られると考えられる。このような高温での安定性より、表4の見積りによる結果は妥当であると本発明者らは考えている。

[0106] 表3の結果から、熱処理温度を750℃とさらに高温にしても、上記効果は確認され、非常に高い熱安定性を示した。さらに、アルジロダイト型の結晶を経ずに、Li、P、S、Haの原材料と酸化物とが混合された原料組成物を熱処理しても、Q0構造の酸化物アニオンを結晶構造中に含む硫化物系固体電解質が得られた。すなわち、予めアルジロダイト型の結晶を得てから熱処理をしても、結晶化を兼ねて熱処理をしても、所望する構造の硫化物系固体電解質が得られることが確認された。

さらに表5の結果から、Q0構造の酸化物アニオンを含む組成物と、酸化物を含まないアルジロダイト型の結晶とを混合して熱処理した場合、組成物中のQ0構造の酸化物アニオンが、アルジロダイト型の結晶構造中に入って再構成され、高温において安定な硫化物系固体電解質が得られるものと推測される。

[0107] 酸化物であるSiO₂粉末が添加された例4の硫化物系固体電解質について、放射光X線回折測定を行い、リートベルト法による構造精密化解析を行っ

た。そして、アルジロナイト結晶構造中のリチウムイオンの移動経路として考えられる3種のイオン間距離である、(1) リチウムサイト48h-24g-48h間距離 (Doublet jump間距離) と、(2) ケージ内距離 (Intra-cage jump間距離) と、(3) ケージ間距離 (Inter-cage jump間距離) を算出した (J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 10909-10918 Figure 1)。その結果、例4の(1)の距離は、2.26396 Åであり、(2)の距離は2.28013 Åであり、(3)の距離は2.42153 Åであった。また、格子定数を算出した。例4の格子定数は9.85087 Åであった。なお、J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 10909-10918 Figure 1に示される基本構造のアルジロナイト型結晶 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) における(1)の距離は1.95772 Åであり、(2)の距離は2.25333 Åであり、(3)の距離は2.76089 Åである。また、同文献によれば、基本構造のアルジロナイト型結晶の格子定数は9.85980 Åである。

[0108] [例1-1~1-3]

ドライ窒素雰囲気下で、表6に記載の元素比となるように、硫化リチウム粉末 (Sigma社製、純度99.98%)、五硫化ニリン粉末 (Sigma社製、純度99%) 及び塩化リチウム粉末 (Sigma社製、純度99.99%) を秤量し、同雰囲気中、遊星ボールミルを用いて400 rpmで4時間混合した。次いで、混合物を、カーボンコートされた石英管に真空封入し、450°Cで5時間加熱することでアルジロナイト型の結晶を得た。なお、結晶にBrが含まれる場合には、Br源として臭化リチウム粉末 (Sigma社製、純度99.995%) を用いた。

得られたアルジロナイト型の結晶に、 SiO_2 粉末 (アズワン社製、石英試験管SJTシリーズを粉砕して使用) を添加し、乳鉢にて混合して混合物を得た。 SiO_2 粉末の添加量は、Si及びOの元素比がそれぞれ表6に記載の量となるように調整した。

得られた混合物をペレット化し、石英管に真空封入し、750℃で30分熱処理を行うことで、Si-O結合を有するQ0構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。ここで、例1-2及び例1-3におけるアルジロダイト型の結晶はいずれもHaとしてCl及びBrを含む。アルジロダイト型の結晶におけるClの含有量をx(at%)、Brの含有量をy(at%)として、例1-2では $(x/y) = 7$ であり、例1-3では $(x/y) = 1$ である。

熱処理前のアルジロダイト型結晶と、得られた硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率を表6に示す。

[0109]

[表6]

表 6

例	組成	結晶						酸化物アニオン					固体電解質			
		元素比						M			O	M+O	リチウムイオン 伝導率(mS/cm)	(M+O) / (Li+P+S+Ha +M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1
		Li	P	S	Cl	Br	Si	Al	Zr							
1-1	$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.5	1	4.4	1.6	0.0	0.2			0.4	0.6	6.8	0.0458	0.0458	0.1633	
1-2	$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.4}\text{Br}_{0.2}$	5.5	1	4.4	1.4	0.2	0.2			0.4	0.6	7.5	0.0458	0.0458	0.1633	
1-3	$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$	5.5	1	4.4	0.8	0.8	0.2			0.4	0.6	8.8	0.0458	0.0458	0.1633	

[0110] [例 2-1~2-3]

例 1-1~1-3 の各硫化物系固体電解質を用いた全固体型リチウムイオン二次電池のサイクル特性を評価した。

(固体電解質粉末の作製)

まず、カーボン容器の中に例 1-1、例 1-2 及び 1-3 の硫化物系固体電解質をそれぞれ入れ、露点 -60°C 以下の N_2 雰囲気にて、 450°C 、60 分の条件で加熱することで熱処理し、例 2-1、例 2-2 及び例 2-3 の硫化物系固体電解質をそれぞれ得た。

例 2-1、例 2-2 及び例 2-3 の硫化物系固体電解質の組成式およびリチウムイオン伝導率を表 7 に示す。ここでの組成式は下記方法の組成分析により得た値である。ただし、O は Si の 2 倍の値とした。

(組成分析方法)

グローブボックス内で秤量した固体電解質粉末をアルカリ水溶液に溶かし、P と S と Si については ICP 発光分光分析 (装置: 日立ハイテックス社製、型番 PS3520UVDD11)、Li については原子吸光法による分析 (装置: 日立ハイテックス社製、型番 ZA3300、Li 測定時には CsCl を溶液濃度が 0.1% になるように添加した)、元素 Cl、Br についてはイオンクロマトグラフ法による分析 (装置: Thermo Fisher Scientific 社製、型番 ICS-2100 (カラム: AS11HC)、 H_2O_2 を少量加え超純水にて希釈して測定した) を行い、組成分析を行った。

[0111] 得られた例 2-1~例 2-3 の各硫化物系固体電解質を遊星ボールミル (伊藤製作所社製、型番 LP-4) により粒径 2 mm のアルミナボールを用い乾式粉碎し、目開き $43\ \mu\text{m}$ の篩を通して、D50 が $3\ \mu\text{m}$ の粒度分布の硫化物系固体電解質粉末を得た。なお、表 7 におけるリチウムイオン伝導率は、当該粉碎を行う前の測定値である。操作は全てドライ窒素雰囲気下で実施した。Microtrac 製レーザー回折粒度分布測定機 MT3300EX11 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

平均粒径（D50）を測定した。

[0112] （正極合材の作製）

正極活物質として、 LiNbO_3 コートがなされた層状岩塩型 LiCoO_2 粉末（体積平均粒子径： $10\ \mu\text{m}$ ）を用い、上記で作製した硫化物系固体電解質粉末を35部、正極活物質を60部、導電助剤（アセチレンブラック、デンカ株式会社製、HS100）を5部混合し正極合材を作製した。 LiNbO_3 コートの厚みは、TEM観察より7nmであった。

[0113] （全固体型リチウムイオン二次電池の作製）

上記で作製した硫化物系固体電解質粉末80mgを直径10mmのプラスチック製の円筒に投入し、加圧成型して固体電解質層とした。次いで、同じ円筒に上記で作製した正極合材を10mg投入し再び加圧成型し、正極層を形成した。さらに正極合材とは反対側から、インジウム箔とリチウム箔を投入して負極層とした。このようにして全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、拘束圧10kNにて、充放電試験を実施した。

[0114] （充放電試験）

作製した全固体型リチウムイオン二次電池を用いて、それぞれ25℃で充放電の電流密度0.1C、充放電電位範囲1.9–3.7Vで定電流充放電試験を100サイクル実施した。充放電試験の結果から、以下の式で表される容量維持率（%）を求め、全固体型リチウムイオン二次電池のサイクル特性を評価した。各例の容量維持率（%）を表7に示す。

容量維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100

[0115]

[表7]

例	結晶							酸化物アニオン					固体電解質				リチウムイオン 二次電池 容量維持率 (%)
	組成	元素比						M+O	O	M			粉砕前 リチウムイオン 伝導率(mS/cm)	(M+O)/ (Li+P+S+Ha +M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1	
		Li	P	S	Cl	Br				Si	Al	Zr					
2-1	$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.3}\text{Cl}_{1.7}$	5.5	1	4.3	1.7	0.0		0.2			0.4	0.6	0.6	0.0458	0.0458	0.1744	85
2-2	$\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{4.3}\text{Cl}_{1.5}\text{Br}_{0.2}$	5.6	1	4.3	1.5	0.2		0.2			0.4	0.6	0.6	0.0455	0.0455	0.1744	90
2-3	$\text{Li}_{5.6}\text{PS}_{x.3}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$	5.6	1	4.3	0.8	0.8		0.2			0.4	0.6	0.6	0.0458	0.0458	0.1633	93

表7

[0116] [例3-1～例3-10]

アルジロダイト型の結晶の原材料が不純物を含む場合を想定し、硫化リチウムの一部を Na_2S 、 K_2S 、 MgS 又は CaS に置換した以外は例26と同様の条件で硫化物系固体電解質を製造した。具体的には、アルジロダイト型の結晶が表8に示す組成比となるように原材料の混合比等を調整した以外は例26と同様にして例3-1～例3-10の硫化物系固体電解質を得た。ここで、アルジロダイト型の結晶が Na を含む場合は Na_2S 粉末（株式会社高純度化学研究所製、2N）を、 K を含む場合は K_2S 粉末（株式会社高純度化学研究所製、2Nup）を、 Mg を含む場合は MgS 粉末（株式会社高純度化学研究所製、3N）を、 Ca を含む場合は CaS 粉末（株式会社高純度化学研究所製、2Nup）をそれぞれ用いた。

なお、表8において、 R は Na 、 K 、 Mg 及び Ca からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表す。

[0117]

[表8]

表 8

例	組成	結晶						酸化物アニオン				固体電解質				
		元素比						M				リチウムイオン伝導率 (mS/cm)	(M+O) / (Li+P+S+Ha+R+M+O)	$\beta / (\alpha + \beta)$	D+0.1	
		Li	P	S	Cl	R		Si	Al	Zr	O					M+O
3-1	$\text{Li}_{5.37}\text{Na}_{0.03}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.37	1	4.4	1.6	0.03		0.2659			0.5318	0.7977	4.6	0.0604	0.0604	0.1667
3-2	$\text{Li}_{5.35}\text{Na}_{0.05}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.35	1	4.4	1.6	0.05		0.2659			0.5318	0.7977	5.5	0.0604	0.0604	0.1689
3-3	$\text{Li}_{5.24}\text{Na}_{0.16}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.24	1	4.4	1.6	0.16		0.2659			0.5318	0.7977	4.0	0.0604	0.0604	0.1810
3-4	$\text{Li}_{5.37}\text{K}_{0.03}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.37	1	4.4	1.6	0.03		0.2659			0.5318	0.7977	4.8	0.0604	0.0604	0.1667
3-5	$\text{Li}_{5.35}\text{K}_{0.05}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.35	1	4.4	1.6	0.05		0.2659			0.5318	0.7977	4.9	0.0604	0.0604	0.1689
3-6	$\text{Li}_{5.24}\text{K}_{0.16}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.24	1	4.4	1.6	0.16		0.2659			0.5318	0.7977	3.5	0.0604	0.0604	0.1810
3-7	$\text{Li}_{5.37}\text{Ca}_{0.01}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.37	1	4.4	1.6	0.01		0.2659			0.5318	0.7977	4.4	0.0605	0.0605	0.1644
3-8	$\text{Li}_{5.35}\text{Ca}_{0.03}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.35	1	4.4	1.6	0.03		0.2659			0.5318	0.7977	5.8	0.0605	0.0605	0.1667
3-9	$\text{Li}_{5.24}\text{Ca}_{0.08}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.24	1	4.4	1.6	0.08		0.2659			0.5318	0.7977	5.3	0.0608	0.0608	0.1722
3-10	$\text{Li}_{5.35}\text{Mg}_{0.03}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$	5.35	1	4.4	1.6	0.03		0.2659			0.5318	0.7977	5.0	0.0605	0.0605	0.1667

- [0118] 表6の結果から、例1-1～例1-3の硫化物系固体電解質は、いずれもQO構造の酸化物アニオンを結晶構造中に含むことで、750℃で30分の熱処理前よりも熱処理後のリチウムイオン伝導率が高い結果となった。なかでも、アルジロダイト型の結晶がHaとしてCl及びBrを含み、その比率が好ましい範囲に調整されている例1-2、例1-3では熱処理後のリチウムイオン伝導率が特に大きい結果となった。
- [0119] また、表7の結果から、例1-1、例1-2及び1-3の硫化物系固体電解質に対し450℃、60分の熱処理を行った例2-1、例2-2及び2-3の硫化物系固体電解質では、さらにリチウムイオン伝導率が向上した。すなわち、熱処理において、バルクのイオン伝導率の向上と粒界抵抗の低減の両方の効果が得られたと推測される。また、例2-1、例2-2及び2-3の硫化物系固体電解質を含む全固体型リチウムイオン二次電池を用いた充放電試験の結果から、例2-1、例2-2及び2-3はいずれも容量維持率の値が大きく、サイクル特性に優れることが確認された。なかでも、アルジロダイト型の結晶がHaとしてCl及びBrを含み、その比率が好ましい範囲に調整されている例2-2及び2-3の硫化物系固体電解質においては、サイクル特性に特に優れる結果となった。
- [0120] また、表8の結果から、硫化物系固体電解質がRを含む場合であっても、650℃で30分の熱処理前よりも熱処理後のリチウムイオン伝導率が高い結果となり、Rを含まない場合と同様に高温での安定性が改善されたことが確認された。
- [0121] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2020年7月7日出願の日本特許出願（特願2020-117194）、2020年10月13日出願の日本特許出願（特願2020-172693）及び2021年5月21日出願の日本特許出願（特願2021-086406）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質であって、
- 、
- 結晶相と、前記結晶相の結晶構造中に存在するアニオンと、を含み、
- 、
- 前記結晶相はLi、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶を含み、
- 前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、
- 前記アニオンは、MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンを含み、
- 前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である、硫化物系固体電解質。
- [請求項2] 各元素の含有量 (at%) が、 $\{ (M+O) / (Li+P+S+Ha+M+O) \} \leq 0.2$ の関係を満たす、請求項1に記載の硫化物系固体電解質。
- [請求項3] 前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量 (at%) の比を $Li_a-P-S_b-Ha_c$ で表した際に、 $5 < a < 7$ 、 $4 < b < 6$ かつ $0 < c < 2$ の関係を満たす、請求項1又は2に記載の硫化物系固体電解質。
- [請求項4] 前記Li、P、S、Ha、M及びOの元素の含有量の合計が90質量%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。
- [請求項5] 前記酸化物アニオンを構成する前記Mが、Si、Al、Zr及びBからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。
- [請求項6] 各元素の含有量 (at%) を用いて $\alpha = (Li+P+S+Ha)$ 、 $\beta = (Si+Al+Zr+B+O)$ 、 $\gamma = (Ha/P)$ とした際に、

下記関係式を満たす、請求項1～5のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

$$0 < \{ \beta / (\alpha + \beta) \} < (D + 0.1)$$

$$D = (0.1104 \times \gamma - 0.1133)$$

[請求項7] 前記HaがCl及びBrを含み、前記アルジロダイト型の結晶におけるClの含有量をx(at%)、Brの含有量をy(at%)として、(x/y)が0.1以上1.0以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

[請求項8] 前記HaがCl及びBrを含み、前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量(at%)の比を $Li_{a_1} - P - S_b - Cl_{c_1} - Br_{c_2}$ で表した際に、 c_1 が0.1以上1.5以下であり、 c_2 が0.1以上1.9以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

[請求項9] 前記アルジロダイト型の結晶がRで示されるNa、K、Mg及びCaからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含み、前記アルジロダイト型の結晶に含まれる元素の含有量(at%)の比を $Li_{a_1} - R_{a_2} - P - S_b - H a_c$ で表した際に、 a_2 が0.001～0.4である、請求項1～8のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

[請求項10] 下記の方法で全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、充放電試験を行った際に、下記式で表される容量維持率が80%以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

(方法)

(正極合材の作製)

正極活物質として、厚さ7nmの $LiNbO_3$ コートがなされた層状岩塩型 $LiCoO_2$ 粉末(体積平均粒子径:10 μ m)を用い、前記硫化物系固体電解質を35部、正極活物質を60部、導電助剤(アセチレンブラック、デンカ株式会社製、HS100)を5部混合し正極合材を作製する。前記 $LiNbO_3$ コートの厚みは、透過電子顕微

鏡（TEM）観察により特定する。

（全固体型リチウムイオン二次電池の作製）

前記硫化物系固体電解質80mgを直径10mmのプラスチック製の円筒に投入し、加圧成型して固体電解質層とする。次いで、前記円筒に前記正極合材を10mg投入し、再び加圧成型し、正極層を形成する。さらに前記正極合材とは反対側から、インジウム箔とリチウム箔を投入して負極層とする。このようにして全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、拘束圧10kNにて、充放電試験を実施する。

（充放電試験）

前記全固体型リチウムイオン二次電池を用いて、25℃で充放電の電流密度0.1C、充放電電位範囲1.9-3.7Vで定電流充放電試験を100サイクル実施する。充放電試験の結果から、以下の式で表される容量維持率（%）を求める。

容量維持率（%）=（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100

[請求項11] 前記硫化物系固体電解質を含む固体電解質層を含むリチウムイオン二次電池を充放電した際に、前記固体電解質層と正極層との界面に酸化物層が形成される、請求項1～10のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質を含むリチウムイオン二次電池。

[請求項13] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得ること、

前記アルジロダイト型の結晶に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQ

Q構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQ構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項14]

リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料と、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物と、を混合して原料組成物を得ること、及び

前記原料組成物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQ構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQ構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項15]

リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を反応させて中間生成物を得ること、

前記中間生成物に、MとOとが結合したM-O結合を有する酸化物

を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項16]

リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S及びHaを含む原材料を混合して加熱により結晶化し、アルジロダイト型の結晶を得ること、

MとOとが結合したM-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンを含む組成物を得ること、

前記アルジロダイト型の結晶と前記組成物と、を混合した混合物を得ること、及び

前記混合物の熱処理を行い、結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を得ること、を含み、

前記HaはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記Mは周期表の第2～14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

結晶構造中に、M-O結合を有するQO構造の酸化物アニオンが存在するアルジロダイト型の結晶を含む、硫化物系固体電解質の製造方

法。

[請求項17] 前記熱処理を500℃以上の温度で行う、請求項13～16のいずれか1項に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 25/14</i> (2006.01)i; <i>C01D 15/04</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/10</i> (2006.01)i; <i>H01B 13/00</i> (2006.01)i FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/06 A; C01B25/14; H01B13/00 Z; C01D15/04; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01B1/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B25/14; C01D15/04; H01M4/131; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/10; H01B13/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1952196 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 26 February 2019 (2019-02-26) claims 1-17, paragraphs [0001]-[0135], fig. 1-3	1-6, 10-17
Y		9
A		7-8
Y	JP 2017-117753 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29) paragraphs [0014]-[0064], fig. 2-6	9
A	WO 2018/038164 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 01 March 2018 (2018-03-01)	1-17
A	WO 2015/012042 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 29 January 2015 (2015-01-29)	1-17
A	US 2011/0318650 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 29 December 2011 (2011-12-29)	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 September 2021		Date of mailing of the international search report 28 September 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025677

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG, Zhuoran, ZHANG, Jianxing, JIA, Huanhuan, AN, Tao, XIE, Jia. Enhancing ionic conductivity of solid electrolyte by lithium substituton in halogenated Li-Argyrodite. Journal of Power Sources. 19 December 2019, 450, 227601 entire text, all drawings	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025677

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR	10-1952196	B1	26 February 2019	WO 2019/107879	A1
JP	2017-117753	A	29 June 2017	US 2017/0187066	A1
				paragraphs [0036]-[0104], fig. 2-6	
				KR 10-2017-0077014	A
WO	2018/038164	A1	01 March 2018	CN 109641805	A
				KR 10-2019-0040195	A
				EP 3505500	A1
				US 2019/0237801	A1
WO	2015/012042	A1	29 January 2015	KR 10-2015-0132265	A
				CN 105229841	A
				EP 3026749	A1
				US 2016/0156064	A1
US	2011/0318650	A1	29 December 2011	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01B 25/14(2006.01)i; C01D 15/04(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i</p> <p>FI: H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/06 A; C01B25/14; H01B13/00 Z; C01D15/04; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01B1/10</p>																								
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01B25/14; C01D15/04; H01M4/131; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/10; H01B13/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年														
日本国実用新案公報	1922-1996年																							
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																							
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																							
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																							
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td rowspan="3">KR 10-1952196 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 26.02.2019 (2019 - 02 - 26) 請求項1-17, 段落[0001]-[0135], 図1-3</td> <td>1-6, 10-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>7-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-117753 A (三星電子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 段落[0014]-[0064], 図2-6</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/038164 A1 (国立大学法人東京工業大学) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/012042 A1 (三井金属鉱業株式会社) 29.01.2015 (2015 - 01 - 29)</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011/0318650 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 29.12.2011 (2011 - 12 - 29)</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	KR 10-1952196 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 26.02.2019 (2019 - 02 - 26) 請求項1-17, 段落[0001]-[0135], 図1-3	1-6, 10-17	Y	9	A	7-8	Y	JP 2017-117753 A (三星電子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 段落[0014]-[0064], 図2-6	9	A	WO 2018/038164 A1 (国立大学法人東京工業大学) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)	1-17	A	WO 2015/012042 A1 (三井金属鉱業株式会社) 29.01.2015 (2015 - 01 - 29)	1-17	A	US 2011/0318650 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 29.12.2011 (2011 - 12 - 29)	1-17
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																						
X	KR 10-1952196 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 26.02.2019 (2019 - 02 - 26) 請求項1-17, 段落[0001]-[0135], 図1-3	1-6, 10-17																						
Y		9																						
A		7-8																						
Y	JP 2017-117753 A (三星電子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 段落[0014]-[0064], 図2-6	9																						
A	WO 2018/038164 A1 (国立大学法人東京工業大学) 01.03.2018 (2018 - 03 - 01)	1-17																						
A	WO 2015/012042 A1 (三井金属鉱業株式会社) 29.01.2015 (2015 - 01 - 29)	1-17																						
A	US 2011/0318650 A1 (WEST VIRGINIA UNIVERSITY) 29.12.2011 (2011 - 12 - 29)	1-17																						
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																								
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献											
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																							
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																							
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																							
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																							
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																								
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16.09.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.09.2021</p>																							
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>宮田 透 4X 4863</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																							

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Zhuoran Zhang, Jianxing Zhang, Huanhuan Jia, Tao An, Jia Xie, Enhancing ionic conductivity of solid electrolyte by lithium substituton in halogenated Li-Argyrodite, Journal of Power Sources, 2019.12.19, 450, 227601 全文,全図	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025677

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
KR	10-1952196	B1	26.02.2019	WO	2019/107879	A1	
JP	2017-117753	A	29.06.2017	US	2017/0187066	A1	
					段落[0036]-[0104], 図2-6		
				KR	10-2017-0077014	A	
WO	2018/038164	A1	01.03.2018	CN	109641805	A	
				KR	10-2019-0040195	A	
				EP	3505500	A1	
				US	2019/0237801	A1	
WO	2015/012042	A1	29.01.2015	KR	10-2015-0132265	A	
				CN	105229841	A	
				EP	3026749	A1	
				US	2016/0156064	A1	
US	2011/0318650	A1	29.12.2011	(ファミリーなし)			