

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7601782号
(P7601782)

(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 O 1 M	10/0562(2010.01)	H O 1 M	10/0562		
H O 1 M	10/052 (2010.01)	H O 1 M	10/052		
H O 1 M	4/13 (2010.01)	H O 1 M	4/13		
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
H O 1 M	6/18 (2006.01)	H O 1 M	6/18	C	
請求項の数 8 (全12頁)					
(21)出願番号	特願2021-553454(P2021-553454)	(73)特許権者	000006183		
(86)(22)出願日	令和2年10月20日(2020.10.20)		三井金属鉱業株式会社		
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/039369		東京都品川区大崎1丁目11番1号		
(87)国際公開番号	WO2021/085235	(74)代理人	110002170		
(87)国際公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)		弁理士法人翔和国際特許事務所		
審査請求日	令和5年7月7日(2023.7.7)	(72)発明者	星 裕二		
(31)優先権主張番号	特願2019-196776(P2019-196776)		埼玉県上尾市原市1333-2 三井金		
(32)優先日	令和1年10月29日(2019.10.29)		属鉱業株式会社内		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	松嶋 英明		
			埼玉県上尾市原市1333-2 三井金		
		(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】

アルジロダ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Aと、
 LiX （式中、 X は前記と同じ定義である。）で表される化合物Bと、を含み、
前記化合物Bの結晶子サイズが60nm以下である、固体電解質。

【請求項2】

25℃における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】

前記化合物Aの結晶子サイズが200nm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】

前記化合物Bが、 $LiCl_yBr_z$ （式中、 y 及び z は、 $y+z=1$ を満たす数である）で表される請求項1ないし3のいずれか一項に記載の固体電解質。

【請求項5】

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2.0μm以下である請求項1ないし4のいずれか一項に記載の固体電解質。

【請求項6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の固体電解質と活物質とを含む電極合剤。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の固体電解質を含有する固体電解質層。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項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技術としては、例えば特許文献 1 に記載のものが知られている。同文献には、リチウムイオン電池に用いられる固体電解質の一つである硫化物固体電解質についての記載がある。硫化物固体電解質の結晶構造としては種々のものが知られているところ、その一つにアルジロダイト型結晶構造がある。同文献には、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む化合物を含む固体電解質は、ハロゲン化リチウムを含まないか、又はハロゲン化リチウムを含む場合にはその量は少ないことが望ましい旨が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】US 2019/305371A1

【発明の概要】

【0005】

従来、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む化合物を含む固体電解質に、異相としてハロゲン化リチウムが含まれていると、該固体電解質のリチウムイオン伝導率を高めることが容易でないと考えられてきた。また、ハロゲン化リチウムが含まれている固体電解質のリチウムイオン伝導性を高めるための手法はこれまで知られていなかった。したがって本発明の課題は、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む化合物を含む固体電解質のリチウムイオン伝導率を高めることにある。

【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、 $Li_aP S_bX_c$ (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 A と、

LiX (式中、 X は前記と同じ定義である。) で表される化合物 B と、を含み、

前記化合物 B の結晶子サイズが 60 nm 以下である、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 $Li_aP S_bX_c$ (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 A を含む。化合物 A 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。本発明の固体電解質は、化合物 A に加えて LiX (式中、 X は前記と同じ定義である。) で表される化合物 B も含む。

10

20

30

40

50

【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。当該異相を構成する化合物としては、例えば、 Li_3PS_4 が挙げられる。

【0009】

化合物Aにおいて、化合物A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は、例えば、10質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよい。中でも、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主相として含んでいることが好ましい。

10

ここで「主相」とは、本発明の固体電解質を構成するすべての結晶相の総量に対して最も割合の大きい相を指す。よって、化合物Aの含有割合は、本発明の固体電解質を構成する全結晶相に対して、例えば60質量%以上であることが好ましく、中でも70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上であることが更に好ましい。

一方、「異相」とは、本発明の固体電解質を構成するすべての結晶相の総量に対して、上述した主相よりも割合が小さい相を指す。よって、化合物Bの含有割合は、本発明の固体電解質を構成する全結晶相に対して、例えば40質量%以下であることが好ましく、中

20

でも30質量%か、20質量%以下、10質量%以下であることが更に好ましい。

なお、結晶相の割合は、例えばX線回折測定によって含有割合を算出して判定することができる。

【0010】

アルジロナイト型結晶構造の結晶相を有するとは、化学式： Ag_8GeS_6 で表される鉱物に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を有する結晶相を含む化合物A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。

【0011】

本発明の固体電解質に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が含有されているか否かは、例えば、XRD測定により確認することができる。すなわち、 $\text{Cu K}\alpha 1$ 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、アルジロナイト型結晶構造の結晶相は、 $2\theta = 15.34^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $25.19^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $29.62^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ \pm 1.00^\circ$ 、 $51.70^\circ \pm 1.00^\circ$ 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、前記ピークは、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。

30

40

【0012】

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。一方、化合物Bは、本発明の固体電解質において好ましくは副相をなすものであり、化合物Aとは異相の物質である。したがって本発明の固体電解質についてX線回折測定を行うと、アルジロナイト型結晶構造の結晶相と、化合物Bに由来する結晶相とが少なくとも観察される。

【0013】

本発明の固体電解質は、化合物Bの結晶子サイズが制御されていることが好ましい。詳細には、化合物Bは、その結晶子サイズが小さな値に制御されていることが好ましく、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

50

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を製造すると、生成物中に不可避免的に化合物Bが共存する場合がある。化合物Bは、固体電解質のリチウムイオン伝導性の向上の点からは、その存在量が極力少ないことが望ましく、存在しないことが理想的である。しかし、現在主流となっている化合物Aの製造方法においては、生成物中に化合物Bが存在しないようにすることは容易ではない。そこで本発明者は、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に、異相として化合物Bが共存する場合であっても、リチウムイオン伝導性を高める手段について種々検討した。その結果、異相である化合物Bの結晶子サイズを小さな値に制御することで、固体電解質におけるリチウムイオンの伝導パスが妨げられないようになり、固体電解質のリチウムイオン伝導性が向上することを見出だした。

10

【0015】

上述の有利な効果を一層顕著なものとする観点から、本発明の固体電解質においては、化合物Bの結晶子サイズを、例えば60nm以下とすることが好ましく、57nm以下とすることが更に好ましく、55nm以下とすることが一層好ましい。また、化合物Bの結晶子サイズは、例えば、30nm以下であることが好ましく、中でも15nm以下であることが好ましく、特に11nm以下であることが好ましい。化合物Bの結晶子サイズ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化合物Bの結晶子サイズの下限値は10nm程度であり、この程度に化合物Bの結晶子サイズが小さければ、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。

20

【0016】

本発明の固体電解質に含まれる化合物Bの結晶子サイズは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。

【0017】

本発明の固体電解質は、それに含まれる化合物Bの結晶子サイズ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5.0mS/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

【0018】

本発明の固体電解質に異相として含まれる化合物Bは、上述のとおり LiX で表されるものである。Xは少なくとも一種のハロゲン元素を表す。Xとしては、例えばフッ素、塩素、臭素及びヨウ素が挙げられる。Xが一種類である場合、化合物Bとしては、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 又は LiI などが挙げられる。Xが二種類である場合、化合物Bは $LiX^1_yX^2_z$ 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 $y+z=1$ 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(すなわち $LiCl_yBr_z$)、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Bは $LiX^1_yX^2_zX^3_v$ 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 $y+z+v=1$ 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B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Bが含まれる場合もある。本発明の固体電解質中に化合物Bが一種のみ含まれる場合、当該化合物Bの結晶子サイズ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Bが二種以上含まれる場合には、少なくとも一種の化合物Bの結晶子サイズ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Bの結晶子サイズが上述した範囲を満たすことが更に好ましい。

40

【0019】

50

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。

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表す。Xが一種類である場合、化合物Aとしては、 $Li_aP S_bF_c$ 、 $Li_aP S_bCl_c$ 、 $Li_aP S_bBr_c$ 及び $Li_aP S_bI_c$ などが挙げられる。Xが二種類である場合、化合物Aは $Li_aP S_bX^1_yX^2_z$ 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 $Li_aP S_bX^1_yX^2_zX^3_v$ 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。

【0020】

本発明においては、仕込み量が $Li_aP S_bX_c$ 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】

本発明においては、化合物Bの結晶子サイズを制御することに加えて、化合物Aの結晶子サイズを制御することも好ましい。詳細には、化合物Aは、その結晶子サイズが小さな値に制御されていることが好ましい。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一層向上したものとなる。この有利な効果を一層顕著なものとする観点から、本発明の固体電解質においては、化合物Aの結晶子サイズを、例えば200nm以下とすることが好ましく、150nm以下とすることが更に好ましく、100nm以下とすることが一層好ましい。また、化合物Aの結晶子サイズは、例えば、71nm以下であることが好ましく、中でも56nm以下であることが好ましく、特に53nm以下であることが好ましい。化合物Aの結晶子サイズ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化合物Aの結晶子サイズの下限値は40nm程度であり、この程度に化合物Aの結晶子サイズが小さければ、本発明の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。

【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、当該化合物Aの結晶子サイズ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、すべての化合物Aの結晶子サイズが上述した範囲を満たすことが好ましい。

【0023】

本発明の固体電解質に含まれる化合物Aの結晶子サイズは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。

【0024】

本発明の固体電解質は、化合物A及び化合物B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。

【0025】

本発明の固体電解質は、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2.0 μm 以下であることが好ましく、中でも1.8 μm 以下であることが好ましく、特に1.5 μm 以下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0.45 μm 以上であることが好ましく、中でも0.50 μm 以上であることが好ましく、特に0.55 μm 以上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、該固体電解質に含まれている化合物Bの結晶子サイズを十分に小さくすることができ、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可能となる。このことに加えて、本発明の固体電解質に他の固体電解質を組み合わせる用いたときに、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もある。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、該固体電解質の粉末全体の表面積が増えることを抑制し、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。

【0026】

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、1.0 μm 以下であることが好ましく、中でも0.8 μm 以下であることが好ましく、特に0.6 μm 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0.0 μm 以上であることが好ましく、中でも0.1 μm 以上であることが好ましく、特に0.2 μm 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、8.0 μm 以下であることが好ましく、中でも6.5 μm 以下であることが好ましく、特に5.0 μm 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0.50 μm 以上であることが好ましく、中でも0.75 μm 以上であることが好ましく、特に1.00 μm 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Bの結晶子サイズを十分に小さくすることができ、且つ該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可能となるので好ましい。

【0027】

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、化合物B(LiX)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結晶構造を有する結晶相を含む化合物が得られる。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。

【0028】

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。この固体電解質中には少量の化合物Bが共存する。この化合物Bの結晶子サイズを制御する操作を行うことによって、固体電解質のリチウムイオン伝導性を高めることができる。化合物Bの結晶子サイズを制御するためには、固体電解質を所定の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。

【0029】

粉碎処理は湿式又は乾式で行うことができる。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0.1mm以上50mm以下とすることができる。

【0030】

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用いることができる。

【0031】

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%未満に設定することが、リチウムイオン伝導性の高い固体電解質を首尾よく得る点から好ましい。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、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、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。

【0032】

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2 μm 以下、更に好ましくは1.8 μm 以下、一層好ましくは1.5 μm 以下となるように粉碎の程度を調整することが、固体電解質に含まれる化合物Bの結晶子サイズを十分に小さくして、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。湿式粉碎後の固体電解質の体積累積粒径 D_{50} が上述の値以下となるように粉碎の程度を調整することは、固体電解質に含まれる化合物Aの結晶子サイズを十分に小さくして、固体電解質のリチウムイオン伝導性を高める観点からも好ましい。

【0033】

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。

【0034】

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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0035】

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 20MPa 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。

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

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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いてもよい。

【0039】

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いてもよい。

【実施例】

【0040】

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。

【0041】

〔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

10

20

30

40

50

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°C 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結晶構造の結晶相及び $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の結晶相を有するものであることが確認された。

【0042】

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 0.3 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。100 質量部のスラリーに対して 15 質量部のビーズを用い、3 時間にわたって湿式粉碎を行った。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 $53 \mu\text{m}$ の篩で篩い分けして、目的とする固体電解質を得た。また、粉碎時間やエネルギー等のその他の諸条件については、目的とする固体電解質に合わせて適宜選択した。

【0043】

〔実施例 2 及び 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。

【0044】

〔比較例 1〕

スラリー濃度を表 1 に示す値に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして固体電解質を得た。

【0045】

〔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 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ の結晶相の結晶子サイズ及び $\text{LiCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ の結晶相の結晶子サイズを求めた。また、以下に述べる方法で体積累積粒径 D_{10} 、 D_{50} 、及び D_{95} を測定した。それらの結果を以下の表 1 に示す。

【0046】

〔結晶子サイズの測定〕

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 $\text{D}/\text{teX Ultra } 250$ 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 $2\theta/\theta$ 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、化合物 B は 53818 の CIF ファイルを用いた。

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。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

10

20

30

40

50

n V I I 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、化合物 B 中の X（ハロゲン原子）の組み合わせで格子定数が増えることから、化合物 B の格子定数の初期値を、X R D 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整した。例えば、S 値では 1.5 以下が目安となる。解析された結晶子サイズは、「表示」－「解析結果」から得た。

【0047】

〔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。

【0048】

〔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。

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、交流インピーダンス法によって行った。

【0049】

10

20

30

40

50

【表 1】

	焼成温度 (℃)	スラリー濃度 (mass%)	結晶子サイズ(nm)		D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₅ (μm)	リチウムイオン伝導率 (mS/cm)
			化合物 B	化合物 A				
実施例 1	450	12	54.7	70.8	0.41	0.69	1.69	5.1
実施例 2	490	15	10.6	52.5	0.40	0.69	1.90	6.4
実施例 3	490	9	14.1	55.2	0.32	0.55	1.55	7.8
比較例 1	450	50	64.5	291.3	1.74	3.77	8.99	3.1

【 0 0 5 0 】

表 1 に示す結果から明らかとなっており、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】

【 0 0 5 1 】

本発明によれば、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶相を含む化合物を含有する固体電解質にハロゲン化リチウムが含まれている場合であっても、リチウムイオン伝導率を高めることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2018-029058 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562

H01M 10/052

H01M 4/13

H01M 4/62

H01M 6/18

H01B 1/06

H01B 1/10