

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6986468号
(P6986468)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 1/10 (2006. 01)

H O 1 B 1/10

H O 1 M 10/0562 (2010. 01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 B 1/06 (2006. 01)

H O 1 B 1/06 A

H O 1 B 13/00 (2006. 01)

H O 1 B 13/00 Z

C O 1 B 25/14 (2006. 01)

C O 1 B 25/14

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2018-42355 (P2018-42355)
 (22) 出願日 平成30年3月8日 (2018. 3. 8)
 (65) 公開番号 特開2018-174130 (P2018-174130A)
 (43) 公開日 平成30年11月8日 (2018. 11. 8)
 審査請求日 令和2年7月6日 (2020. 7. 6)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-70815 (P2017-70815)
 (32) 優先日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 菅野 了次
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{P}^{5+}_x\text{S}_{4-z}\text{X}_z$ ($\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{S}_{4-z}\text{X}_z$) で示される硫化物系組成物を含み、 $0.2 \leq x < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ であり、

X は、F、Cl、N または OH の少なくともいずれか1つであり、

CuK α 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置にピークを有することを特徴とする、固体電解質材料。

【請求項2】

イオン伝導度が 0.4 mS/cm 以上であることを特徴とする、請求項1に記載の固体電解質材料。

【請求項3】

請求項1または2に記載の固体電解質材料の製造方法であって、

前記硫化物系組成物の構成成分を含有する原料として、P の単体及び化合物、S 化合物、および Li 化合物を用いて、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、

前記イオン伝導性材料を加熱することにより、前記硫化物系組成物を得る加熱工程と、を有し、

ここで、前記 P の化合物、前記 S 化合物および前記 Li 化合物の少なくとも1つがフッ

10

20

化物、塩化物、窒化物または水酸化物の少なくともいずれか1つを含んでいること、を特徴とする、固体電解質材料の製造方法。

【請求項4】

前記加熱工程における加熱温度が、 $230^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることを特徴とする、請求項3に記載の固体電解質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質材料、特にLi元素、P(IV)元素、P(V)元素、S元素およびF、Cl、NまたはOHの少なくともいずれか1つの元素または基を含んでなる固体電解質材料およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、タブレットパソコンなどの情報電子機器の高性能化に伴い、1回の充電でこれらの情報電子機器を長時間駆動させるための高性能な蓄電池が望まれている。また、温室効果ガスの削減、ガソリン価格の高騰などのために、ハイブリッド自動車や電気自動車が急速に普及し、これらに搭載されたモーターを駆動させるための高出力かつ高容量の蓄電池が望まれている。このような要求を満たす電池として、現在、リチウム電池が主に使用されている。

【0003】

20

現在、リチウム電池の電解質として、イオン伝導性が高いこと、電位窓が広いこと、安価なことなどを理由に、可燃性の有機溶媒が使用されている。しかし、リチウム電池のエネルギー密度は非常に高いため、可燃性の有機溶媒は安全性の観点から好ましくない。リチウム電池の安全性をより高めるために、難燃性の材料をリチウム電池の電解質として使用することが望ましい。このような難燃性の材料として無機固体電解質が注目されている。

【0004】

無機固体電解質として、窒化物、酸化物、硫化物などの非晶質、または結晶質の無機系電解質がある。硫化物系ガラス固体電解質として、硫化リチウム、二硫化ゲルマニウム、およびヨウ化リチウムの3成分系ガラス状固体電解質(特許文献1)や、一般式 $\text{Li}_2\text{-X}$ で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラスに、リン酸リチウムを存在させた固体電解質(特許文献2)が知られている。これらのイオン伝導度は 10^{-4}S/cm レベルである。さらに、非晶質ではなく、結晶質として高いイオン伝導性を目指して SiS_4 や PO_4 、 PS_4 、 PN_4 四面体を基本構造とする結晶物質が探索され、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ 系固体電解質でイオン伝導度 $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{S/cm}$ が報告されている(特許文献3)。

30

【0005】

固体電解質の中で、リチウムイオン伝導度が非常に高い固体電解質として、硫化物系チオリシコン(thio-LISICON: Lithium SuperIonic CONductor)と呼ばれる硫化物系固体電解質が知られている。その中でも $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ のイオン伝導度は、 $2.2 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ であり、硫化物系チオリシコンの中でも最も高い(たとえば、非特許文献1参照)。また、電解質の安定性を向上させるためにリチウム以外の金属元素を含まない硫化物系チオリシコンとして、 Li-P-S 系および Li-P-S-O 系の硫化物系固体電解質が報告されている(たとえば、非特許文献2および3参照)。

40

【0006】

特許文献4は、特徴的なX線回折ピーク、特に $2\theta = 17.90^{\circ}$ 付近にピークを有する、 Li-P-S 系の硫化物系固体電解質を提案している。また、特許文献5は、 $\text{Li}_{5x+2y+3}\text{P}^{(\text{III})}_y\text{P}^{(\text{V})}_{1-x-y}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.3$)の組成を含む硫化物固体電解質材料を提案している。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公平6-70906号公報

【特許文献2】特許第3184517号公報

【特許文献3】特許第3744665号公報

【特許文献4】特開2017-033770号公報

【特許文献5】国際公開2014196442号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】R. Kanno and M. Murayama, "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON The Li₂S-GeS₂-P₂S₅ System", Journal of The Electrochemical Society, 148(7), A742-A746 (2001) 10

【非特許文献2】M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada and R. Kanno, "Material design of new lithium ionic conductor, Thio-LISICON, in the Li₂S-P₂S₅ System", Solid State Ionics, 170, 173-180 (2004)

【非特許文献3】K. Takeda, M. Osada, N. Ohta, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe and T. Sasaki, "Lithium ion conductive oxysulfide, Li₃P₂O₄-Li₃P₂S₄", Solid State Ionics, 176, 2355-2359 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

しかしながら、電池の高出力化の観点から、さらに、イオン伝導性が良好で且つ電池化学的に安定な固体電解質が求められている。例えば、上記のとおり、Geを含むLGP型硫化物系固体電解質等で高いイオン伝導度を示すことが報告されているが、さらに高いイオン伝導度が求められており、またGeはコストが高く、また耐還元性のような化学的安定性が低いことが指摘されている。そこで、本発明は、電解質の安定性を向上させるためにリチウム以外の金属元素を含まないLi-P-S-X系（ここで、XはF、Cl、NまたはOHの少なくともいずれか1つである）の硫化物系固体電解質の中で、高いイオン伝導性を有する可能性がある新たな固体電解質、およびそれを容易に得るための製造方法を開発することを目的とする。 30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を採用した。

(1) 請求項1の発明の固体電解質材料は、組成式 $\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{S}_{4-z}\text{X}_z$ ($\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y}\text{S}_{4-z}\text{X}_z$) で示される硫化物系組成物を含み、 $0.2 \leq x < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ であり、

Xは、F、Cl、NまたはOHの少なくともいずれか1つであり、

CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置にピークを有する。 40

(2) 請求項2の発明は、請求項1に記載の固体電解質材料であって、イオン伝導度が 0.4 mS/cm 以上である。

(3) 請求項3の発明は、請求項1または2に記載の固体電解質材料の製造方法であって、

上記硫化物系組成物の構成成分を含有する原料として、Pの単体及び化合物、S化合物、およびLi化合物を用いて、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、

上記イオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物系組成物を得る加熱工程と、を有し、

ここで、上記Pの化合物、上記S化合物および上記Li化合物の少なくとも1つがフッ 50

化物、塩化物、窒化物または水酸化物の少なくともいずれか1つを含んでいることを特徴とする。

(4) 請求項4の発明は、請求項3に記載の固体電解質材料の製造方法であって、上記加熱工程における加熱温度が、230℃～300℃の範囲内である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、Li-P-S-X系の硫化物系固体電解質を含み、従来知られていなかった新規な結晶構造を含み、イオン伝導度および化学的安定性の高い固体電解質材料を、容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

【図1】図1は、本発明における硫化物系固体電解質の組成の範囲を示すLi₂S-P S₂-P₂S₅-Li X系の三角錐形状の組成図である。

【図2】図2は、Li_{4-4y-x-z}P⁴⁺_{1+y-x}P⁵⁺_xS_{4-z}X_zの組成(X=F、ClまたはOH)を有し、新規の結晶構造Bを有する硫化物系固体電解質のX線回折図形である。

【図3】図3は、Li_{4-4y-x-z}P⁴⁺_{1+y-x}P⁵⁺_xS_{4-z}X_zの組成(X=N)を有し、新規の結晶構造Bを有する硫化物系固体電解質のX線回折図形である。

【図4】図4は、新規相BのX線回折ピーク結果を、既知の結晶構造のピークと並べて表示したものである。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明者は、鋭意検討した結果、組成式Li_{4-4y-x-z}P⁴⁺_{1+y-x}P⁵⁺_xS_{4-z}X_z(Li_{4-4y-x-z}P_{1+y}S_{4-z}X_z)で示される硫化物系組成物を含み、0.2≤x<1.0、0≤z≤0.2、0≤y≤0.075である固体電解質材料が従来知られていなかった新規な結晶構造を含み、イオン伝導度及び化学的安定性が高く、且つ容易に製造できることを見出し、本発明に想到した。以下、本発明の詳細について説明するが、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

【0014】

(硫化物系固体電解質)

30

図1のLi₂S-P S₂-P₂S₅-Li X系の三角錐形状の組成図を参照して本発明における硫化物系固体電解質(硫化物系組成物)を説明する。この三角錐状の組成図は、Li₂Sを上部の頂点としたとき、三角錐の底面がLi X、-P⁽⁴⁺⁾₂S₂、P⁽⁵⁺⁾₂S₅を頂点とする三元図(Li X-P⁽⁴⁺⁾₂S₂-P⁽⁵⁺⁾₂S₅の三元図)であって、三角錐の下方ほど(底面に近いほど)Xの成分が多く、三角錐の上方ほど(頂点Li₂Sに近いほど)Sの成分が多くなる。本発明における硫化物系固体電解質は、三角錐の内部(側面を含まない)にプロットされる組成を有し、その組成式は、Li_{4-4y-x-z}P⁴⁺_{1+y-x}P⁵⁺_xS_{4-z}X_z(=Li_{4-4y-x-z}P_{1+y}S_{4-z}X_z)と表現することができる。ここで、zはSとXの比率に関する係数であって、z=0の場合が三角錐の左手前側面(Li₂S-P⁽⁴⁺⁾₂S₂-P⁽⁵⁺⁾₂S₅の硫化物系三元図)に相当し、z=1の場合が底面(Li X-P⁽⁴⁺⁾₂S₂-P⁽⁵⁺⁾₂S₅の三元図)に相当し、zが0から大きくなるにつれて、組成物はXを多く含み、三角錐では底面側に移動することになる。なお、図1では、zの代わりにkを用いているが、z=1-k(k=1-z)と読み替えることができる。例えば、図1でLi[S_{k/2}X_{1-k}]は、zを用いて表現すれば、Li[S_{(1-z)/2}X_z]である。

40

x、yの係数について、図1の右側のLi[S、X]-P S₂-P₂S₅ systemの三元図(平面図)を用いて、説明する。これらの三元図(平面図)は、三角錐から切り出した面であって、三角形の頂点がP⁽⁴⁺⁾₂S₂、1/2 P⁽⁵⁺⁾₂S₅、およびLi[S、X](詳しくはz=0.1または0.2である、Li[S_{0.45}X_{0.1}]またはLi[S_{0.4}X_{0.2}]である)。この三元図(平面図)において、xは、5価のP(P

50

$5 +$) の比率に関する係数であって、 x が大きいほど、頂点 $1 / 2 P^{5+} S_5$ (三元図 (平面図) の右下) の近くにプロットされる。 y は、4 価の P (P^{4+}) の比率に関する係数であって、 y が大きいほど、頂点 $P S_2$ (三元図 (平面図) の左下) の近くにプロットされる。 x 、 y との関係で、 Li の組成比 ($4 - 4y - x - z$) が決定される。

本発明における硫化物系固体電解質は、上記の組成式 $Li_{4-4y-x-z} P^{4+}_{1+y-x} P^{5+}_x S_{4-z} X_z$ ($= Li_{4-4y-x-z} P_{1+y} S_{4-z} X_z$) で示され、 $0.2 \leq x < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ である。言い換えると、本発明における硫化物系固体電解質は、 X (F 、 Cl 、 N または OH の少なくともいずれか 1 つ) を含むことを特徴の 1 つとする。参考までに、特許文献 4 は、組成式 $Li_{3+x} P_{1-y} S_4$ を有する硫化物系固体電解質を開示しているが、これは、 $Li_2 S$ 、 $P_2 S_4$ 、 $P_2 S_5$ を頂点とする三元図にプロットされるものであり、 X (F 、 Cl 、 N または OH の少なくともいずれか 1 つ) を含んでいない。図 1 の三角錐にプロットしようとする場合、三角錐の左手前側の側面にプロットされるものであって、三角錐の内部の組成ではない。つまり、本発明における硫化物系固体電解質は、特許文献 4 等とは異なる組成を有するものである。また、後述するが、本発明における硫化物系固体電解質は、特許文献 4 の硫化物系固体電解質とは、異なる特徴的 X 線回折ピークを有する。

【0015】

本発明における硫化物系固体電解質は、 X (F 、 Cl 、 N または OH の少なくともいずれか 1 つ) を含んでいることを特徴の 1 つとしており、つまり、ハロゲン化物、窒化物や水酸化物を含んでいる。なお、水酸化物の少なくとも一部は酸化物として存在し得る。ハロゲン化物、窒化物、水酸化物、酸化物は、化学安定性に優れた形態である場合があり、本発明における硫化物系固体電解質の化学的安定性を向上させる。また、硫化物系固体電解質は、特異な結晶構造を有しており、その特異な結晶構造、例えばイオンの通り抜けられるトンネル構造等、により高いイオン伝導性が得られると考えられている。その結晶構造内の S の一部が X (F 、 Cl 、 N または OH (または OH に由来する O)) の少なくともいずれか 1 つ) で置換される場合、イオン伝導に寄与するトンネルの形状が変化し、イオン伝導性が向上する効果も期待できる。 X に関する係数 z の範囲は、 $0 \leq z \leq 0.2$ である。ただし、概して、 X の含有量が多いほど、 S との置換量は多くなるが、 X の含有量が多すぎると、所望の結晶構造が得られないことがある。したがって、 X 含有量に関する係数 z の下限は、好ましくは 0 より大きく、より好ましくは 1 以上、さらに好ましくは 1 超であってもよい。係数 z の上限は、好ましくは 2 未満、より好ましくは 1.8 以下または未満、さらに好ましくは 1.5 以下または未満であってもよい。

【0016】

本発明における硫化物系固体電解質は、上記の組成式 $Li_{4-4y-x-z} P^{4+}_{1+y-x} P^{5+}_x S_{4-z} X_z$ ($= Li_{4-4y-x-z} P_{1+y} S_{4-z} X_z$) で示され、 $0.2 \leq x < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.075$ である。

従来知られていた硫化物系固体電解質として、 $LGP S$ 型結晶構造、 α 型結晶構造 ($Li_3 P S_4$ の α 相で見られる結晶構造)、 β 型結晶構造 ($Li_3 P S_4$ の β 相で見られる結晶構造) があり、これらの結晶構造の中には、優れたイオン伝導性を有することが知られている。

本発明の上記の組成範囲内では、驚くべきことに、これまで知られていた結晶構造とは異なる、新規の結晶構造 B が見出され、その優れたイオン伝導性も確認された。以下で、結晶構造 B について説明する。なお、結晶構造は、 $Cu K \alpha$ 線を用いた X 線回折測定におけるピーク位置によって、識別可能である。本発明における硫化物系固体電解質は、複数の結晶構造が併存する、混相状態となることもある。例えば、本発明の上記の組成物が、 $LGP S$ 型結晶構造と、 α 型結晶構造を含み、それらのピークが重なりあったものが X 線回折測定で観測されることもありえる。

【0017】

本発明における硫化物系固体電解質は、これまで知られていた結晶構造とは異なる、新規の結晶構造 B を有するものである。その新規な結晶構造 B とは、 $Cu K \alpha$ 線を用いた X

10

20

30

40

50

線回折測定における $2\theta = 17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置にピークを有するものである。

これは、前述の L G P S 型結晶構造、 α 型結晶構造 (Li_3PS_4 の α 相で見られる結晶構造)、 β 型結晶構造 (Li_3PS_4 の β 相で見られる結晶構造) とは異なっている。図 4 に、新規な結晶構造 B で見られる X 線回折ピークと、結晶構造を有することが従来知られていた $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 系固体電解質で見られる X 線回折ピークとの比較を示す。この比較から、新規な結晶構造 B は、従来知られていた結晶構造とは異なるものであることが明らかである。本発明の新規な結晶構造 B は、特に $19.1 \pm 0.1^\circ$ の位置のピークが大きく、それ以外のピークは相対的に小さい。新規な結晶構造 B が他の結晶構造との混相になり、新規相 B の小さいピークが他の結晶構造のピークに埋没する場合であっても、 $19.1 \pm 0.1^\circ$ のピークが明確に突出していれば、新規相 B が存在することが示唆される。

【0018】

ここで、本発明の新規な結晶構造 B に係る、ピーク位置 $2\theta = 17.8^\circ$ 、 19.1° 、 21.7° 、 23.8° 、 30.85° は実測値に基づく数値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が実測値 ($2\theta = 17.8^\circ$ 等) から多少前後する場合がある。そのため、上記ピークを、 $17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置のピークとして定義する。

【0019】

本発明における硫化物系固体電解質は、新規の結晶構造 B を有することができ、イオン伝導性が高いことが期待できる。本発明における硫化物系固体電解質のイオン伝導性は、 0.4 mS/cm 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.5 mS/cm 以上、さらに好ましくは 0.6 mS/cm 以上、より好ましくは 0.7 mS/cm 以上、より好ましくは 0.8 mS/cm 以上、さらに好ましくは 0.9 mS/cm 以上、より好ましくは 1.0 mS/cm 以上であってもよい。

【0020】

イオン伝導度の測定は以下の要領で行うことができる。

粉碎した試料を焼結ペレット用セルに入れた後、約 169 MPa の圧力を常温用セルに適用してペレットを作製する。その後、 550°C で 12 時間の焼結を行って、種々の組成の固体電解質材料よりなる焼結ペレットを得る。ペレットの径はおよそ 10 mm であり、厚さは $1 \sim 2 \text{ mm}$ として測定用試料を作製する。電極は Au を用いて、これを測定用試料に貼り合わせ、 $\text{Au}/\text{測定用試料}/\text{Au}$ の電池とする。測定用試料のイオン伝導度の測定には、N F 社製 Frequency Response Analyzer を使用した。 $15 \text{ MHz} \sim 100 \text{ Hz}$ の測定範囲、 $26^\circ\text{C} \sim 127^\circ\text{C}$ の測定温度、 $50 \sim 100 \text{ mV}$ の交流電圧および 2 秒の積算時間の条件で交流インピーダンス測定を行い、試料のイオン伝導度を測定する。

【0021】

本発明の固体電解質材料は、高いイオン伝導性及び化学的安定性を有するものであるもので、イオン伝導性及び化学的安定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、本発明の固体電解質材料は、少なくとも硫化物系組成物 (硫化物系固体電解質) を含有する材料であり、硫化物系組成物 (硫化物系固体電解質) のみを含有していてもよく、さらに他の化合物 (例えばバインダー) を含有していてもよい。

【0022】

本発明の固体電解質材料の製造方法を説明する。本発明の固体電解質材料の製造方法は、上記の本発明に係る固体電解質材料の製造方法であって、

硫化物系組成物の構成成分を含有する原料として、P の単体及び化合物、S 化合物、および Li 化合物を用いて、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、

上記イオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物系組成物を得る加熱工程と、を有する。

【0023】

本発明における原料として、Pの単体及び化合物、S化合物、およびLi化合物を用いる。Pの単体は純リンであり、ここでのPの価数は0価である(P^0)。Pの化合物は、硫化物(P_2S_5 等)、水酸化物(H_3PO_4 等)、窒化塩化物($Cl_6N_3P_3$ 等)等であり、ここでのPの価数は5価である(P^{5+})。S化合物は、硫化物であって、他の原料元素の硫化物、フッ化物、または塩化物等であってもよく、 P_2S_5 、 Li_2S 、 SF_6 、 SCl_2 等であってもよい。Li化合物は、他の原料元素の硫化物、フッ化物、塩化物、窒化物または水酸化物であってもよく、 Li_2S 、 LiF 、 $LiCl$ 、 Li_3N 、 $LiOH$ 等であってもよい。上記化合物の少なくとも1つがフッ化物、塩化物、窒化物または水酸化物の少なくともいずれか1つを含む。そのため、本発明に係る固体電解質材料は、組成式 $Li_{4-4y-x-z}P^{4+}_{1+y-x}P^{5+}_xS_{4-z}X_z$ ($Li_{4-4y-x-z}P_{1+y}S_{4-z}X_z$) で示される硫化物系固体電解質(Xは、F、Cl、NまたはOHの少なくともいずれか1つである)を含む。

ここで、本発明における原料として、価数が0価のリン(P)と、5価のリン(P)とを用いる。イオン伝導性材料合成工程および加熱工程において、5価のPと0価のPとの間で酸化還元反応を生じ(5価のPが酸化され、0価のPは還元される)、その結果4価のP(P^{4+})が生成する。これにより、本発明における硫化物系固体電解質(硫化物系組成物)は、4価のPを含む。

硫化物系固体電解質が所望の組成式を有するように、組成比に応じて各原料を用いることが好ましい。

【0024】

イオン伝導性材料合成工程について説明する。イオン伝導性材料合成工程では、まず、メカニカルミリングにより、上記原料を微細化して、原料の結晶性を低下させる。結晶質の原料の結晶性を一度低くすることで、電気化学的安定性およびイオン伝導性の高い、結晶構造を有する、硫化物系固体電解質が析出しやすい環境にすることができる。微細化は、最終目的物である硫化物系固体電解質において、所望のピークを有する結晶相が析出しやすい環境となるように、原料では所望のピークが十分にブロードになる程度まで、微細化することが望ましい。原料はすべて微細化してもよく、その一部のみを微細化してもよい。特に、Li元素を含有する化合物(Li_2S 等)を微細化するのが好ましい。Li元素を含有する化合物は、結晶性が高いことが多く、そのような結晶性のLi化合物が残っていると、最終目的物である硫化物系固体電解質の析出を抑制することが考えられる。

【0025】

メカニカルミリングは、原料を、機械的エネルギーを付与しながら粉碎する方法である。原料に対して機械的エネルギーを付与することで、原料を微細化してその結晶性を低下させる。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ができ、中でもボールミルおよび振動ミルが好ましい。

【0026】

ボールミルの条件は、微細化した原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、微細化速度は速くなり、処理時間が長いほど、微細化は進む。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~700rpmの範囲内、中でも250rpm~600rpm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。特に、Li元素を含有する化合物(Li_2S 等)を十分に微細化するために、10~40時間、ボールミルで微細化することが好ましい。

【0027】

振動ミルの条件は、微細化した原料を得ることができるものであれば特に限定されるも

10

20

30

40

50

のではない。振動ミルの振動振幅は、例えば5 mm～15 mmの範囲内、中でも6 mm～10 mm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500 rpm～2000 rpmの範囲内、中でも1000 rpm～1800 rpm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。一般的に、振動ミルは、ボールミルより粉碎効率が劣るが、P元素を含有する化合物（ P_2S_5 等）は、Li元素を含有する化合物（ Li_2S 等）より容易に微細化されるので、振動ミルでの微細化が適している。P元素を含有する化合物（ P_2S_5 等）は、30分程度、振動ミルで処理しても、十分に微細化することができる。

10

また、Pの単体（純リン）については、さらに容易に微細化されるので、5分程度の手混ぜであってもよい。

【0028】

次に、微細化した原料を混合して、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。

イオン伝導性材料は、その組成が上述の好ましい組成範囲になるように、原料を秤量して混合される。

まず、微細化した各原料を手混ぜして混合してもよく、さらにボールミル等の機械的混合で、十分に混合して、非晶質化したイオン伝導性材料を合成することができる。機械的混合法として、上記微細化で用いた種々のメカニカルミリングを同様の条件で利用することができる。微細化に加えて、合成においてもメカニカルミリングを利用することにより、原料の結晶性をさらに低下させ、原料どうしを均一に混合して、非晶質化したイオン伝導性材料を合成できる。十分に混合するために、10～40時間、ボールミルで微細化することが好ましい。

20

【0029】

加熱工程について説明する。加熱工程は、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、本発明における硫化物系固体電解質を得る工程である。非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、結晶性の向上を図る。

【0030】

加熱温度は、所望の硫化物系固体電解質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、硫化物系固体電解質が結晶化する温度以上の温度であることが好ましい。具体的には、上記加熱温度が230℃以上であることが好ましく、240℃以上であることがより好ましく、250℃以上であることがさらに好ましく、260℃以上であることがさらに好ましい。一方、上記加熱温度は、作業性や安全性の観点から低いほど好ましく、具体的には500℃以下であることが好ましく、400℃以下であることがより好ましく、350℃以下であることがさらに好ましく、300℃以下であることがさらに好ましい。なお、特許文献5に酸素（O）を含むLi-P-S系硫化物固体電解質材料が開示されているが、これは550℃以上の溶融工程を加えており、これに比べて本発明の製造方法では容易に硫化物系固体電解質を得ることができる。

30

また、加熱時間は、所望の硫化物系固体電解質が得られるように適宜調整することが好ましい。本発明における硫化物系固体電解質を得るための加熱時間は、4時間程度であってもよく、容易に硫化物系固体電解質を得ることができる。さらに、加熱後に、室温まで冷却される際には、所望の硫化物系固体電解質が得られるように、自然冷却を採用してもよいし、またはアニーリングをおこなってもよい。

40

【0031】

固体電解質材料を製造する一連の工程は、空気中の水分によって原料、得られた固体電解質材料が劣化することを防止するために、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で作業することが好ましい。

【実施例】

【0032】

以下、実施例を参照して、本発明をさらに詳細に説明する。なお、下記の実施例は本発

50

明を限定するものではない。

【0033】

($\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{P}^{5+}_x\text{S}_{4-z}\text{X}_z$ 系試料の作製)

アルゴン雰囲気グローブボックス内に、出発原料の Li_2S 、 LiX 、 P_2S_5 、および P （純リン）を用意した。 Li_2S 、 LiX （ LiF 、 LiCl 、 Li_3N または LiOH ）をボールミルで380 rpm、10～40時間微細化し、 P_2S_5 を振動ミルで30分微細化し、 P （純リン）を手で5分粉碎（微細化）して秤量した。微細化した原料を手で5分混合し、さらにボールミルで380 rpm、40時間混合して混合試料を調製した。その混合試料をペレッターに入れ、一軸プレス機を用いてそのペレッターに20 MPaの圧力を印加して、 $\phi 13\text{ mm}$ のペレットを成形した。カーボンコートした石英管にこのペレットを10 Paの略真空で封入した。そして、ペレットを入れた石英管を2時間で230℃～290℃まで昇温させた後、4時間保持し、その後自然冷却した。さらに、その後の評価のために、粉碎を行った。

10

【0034】

合成した試料の組成を、図1の三元図（平面図）にプロットする。図1の三元図（平面図）はそれぞれ、図1の三角錐形状の組成図において、 PS_2 と $1/2\text{P}_2\text{S}_5$ の辺から、 $z=0.1$ 、 $z=0.2$ の $\text{Li}[\text{S}, \text{X}]$ の点まで切り出したものである。また、図1の三元図（平面図）では、組成式 $\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{P}^{5+}_x\text{S}_{4-z}\text{X}_z$ における組成比に関する x 、 y のガイドラインも併記した。

【0035】

得られた試料のうち以下の条件のものについて、粉末X線回折およびイオン伝導度の測定および評価を行った。

20

【表1】

番号	組成	ボールミル（混合）	焼成
1	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	380 rpm, 40 時間	250℃, 4時間
2	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$	380 rpm, 40 時間	230℃, 4時間
3	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$	380 rpm, 40 時間	240℃, 4時間
4	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.9}(\text{OH})_{0.1}$	380 rpm, 40 時間	260℃, 4時間
5	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	380 rpm, 40 時間	260℃, 4時間
6	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.8}\text{Cl}_{0.2}$	380 rpm, 40 時間	260℃, 4時間
7	$\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$	380 rpm, 40 時間	260℃, 4時間
8	$\text{Li}_{3.6}\text{PS}_{3.8}\text{N}_{0.2}$	380 rpm, 40 時間	290℃, 4時間
9	$\text{Li}_{3.5}\text{PS}_{3.9}\text{N}_{0.1}$	380 rpm, 40 時間	290℃, 4時間
10	$\text{Li}_{3.4}\text{PS}_{3.8}\text{N}_{0.2}$	380 rpm, 40 時間	290℃, 4時間

30

40

【0036】

（粉末X線回折測定）

作製した試料に含まれる結晶を同定するために、粉末X線回折装置Ultima-IV（株式会社リガク製）およびSmart Lab（株式会社リガク製）を使用して、粉末X線回折測定を行った。粉末X線回折測定には、X線波長1.5418 ÅのCu-K α 線を使用した。10～35°の範囲で0.01°ステップで回折角（2 θ ）で粉末X線回折測定を行った。

【0037】

（焼結ペレットのイオン伝導度の測定）

粉碎した試料を焼結ペレット用セルに入れた後、169 MPaの圧力を常温用セルに適

50

用してペレットを作製した。その後、550℃で12時間の焼結を行って、種々の組成の固体電解質材料（硫化物系固体電解質）よりなる焼結ペレットを得た。ペレットの径はおよそ10mmであり、厚さは1～2mmとして測定用試料を作製した。電極はAuを用いて、これを測定様試料に貼り合わせ、Au/測定用試料/Auの電池とした。測定用試料のイオン伝導度の測定には、NF社製 Frequency Response Analyzerを使用した。15MHz～100Hzの測定範囲、26℃～127℃の測定温度、50～100mVの交流電圧および2秒の積算時間の条件で交流インピーダンス測定を行い、試料のイオン伝導度を測定した。また、比較例として、本発明の固体電解質材料とは異なる固体電解質材料を用いた場合のイオン伝導度についても調査を行った。

【0038】

10

[評価]

(粉末X線回折)

図1の三元図（平面図）中にプロットされた固体電解質材料を用いて、X線回折（XRD）測定を行った。その結果の一部を図2および図3に示す。（図2ではX=F、ClまたはOHであり、図3ではX=Nである。）図2および図3に記載の組成の固体電解質材料では、 $2\theta = 17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置にピークが確認され、新規な結晶構造Bを有することが示唆された。

【0039】

本発明の新規の結晶構造は、これまで知られていた結晶構造とは異なる。図4は、新規相BのX線回折ピーク結果を、既知の結晶構造のピークと並べて表示したものである。新規相Bの特徴的なピークは、 $2\theta = 17.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $21.7^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $23.8^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $30.85^\circ \pm 0.1^\circ$ の位置に見られた。特に、最も大きいピークは、 $19.1^\circ \pm 0.1^\circ$ に位置しており、後述するイオン伝導性の結果等とも照らし合わせて、硫化物系固体電解質の新規な結晶構造Bによるピークであることを確認した。

20

【0040】

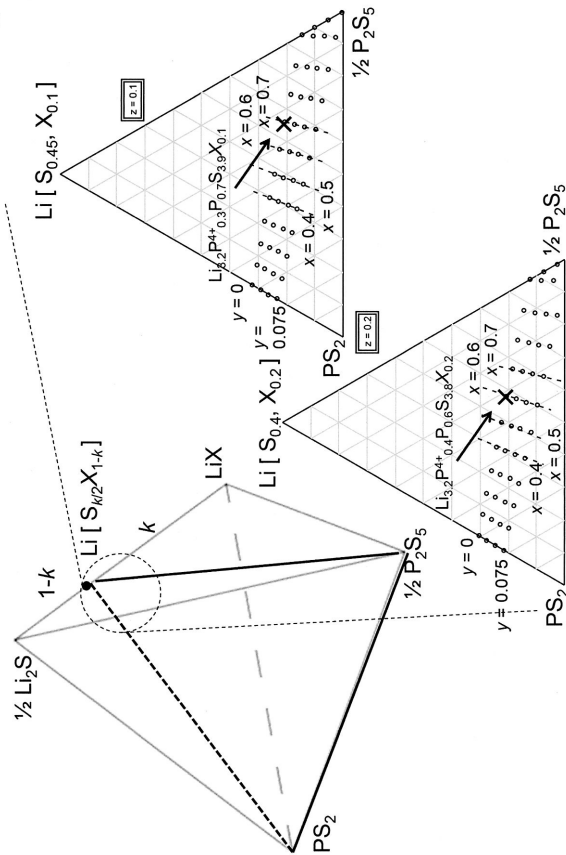
(焼結ペレットのイオン伝導度)

得られた $\text{Li}_{4-4y-x-z}\text{P}^{4+}_{1+y-x}\text{P}^{5+}_x\text{S}_{4-z}\text{X}_z$ 系試料の粉末を焼結ペレットにしたもので、26～127℃におけるイオン伝導度を測定した。これより求められるイオン伝導度 σ は、実施例#4の $\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.9}(\text{OH})_{0.1}$ のものが $0.84\text{mS}/\text{cm}$ であり、実施例#5の $\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ のものが $0.91\text{mS}/\text{cm}$ であり、実施例#6の $\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{3.8}\text{Cl}_{0.2}$ のものが $0.9\text{mS}/\text{cm}$ であり、実施例#9の $\text{Li}_{3.5}\text{PS}_{3.9}\text{Cl}_{0.1}$ のものが $1.2\text{mS}/\text{cm}$ であった。これは従来のLGP S型固体電解質で報告されているイオン伝導度に匹敵する。

30

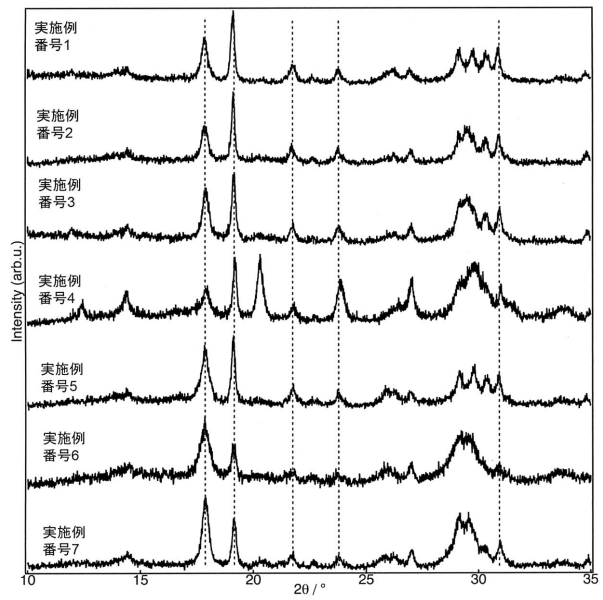
【図 1】

図1



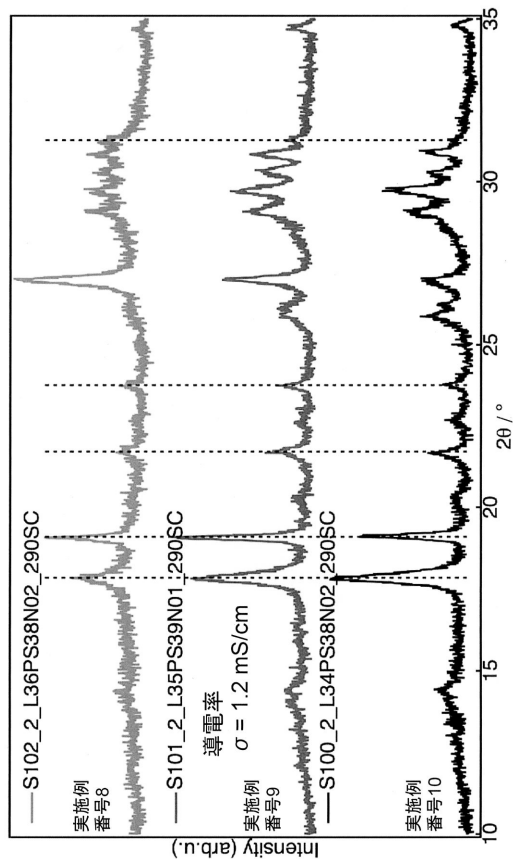
【図 2】

図2



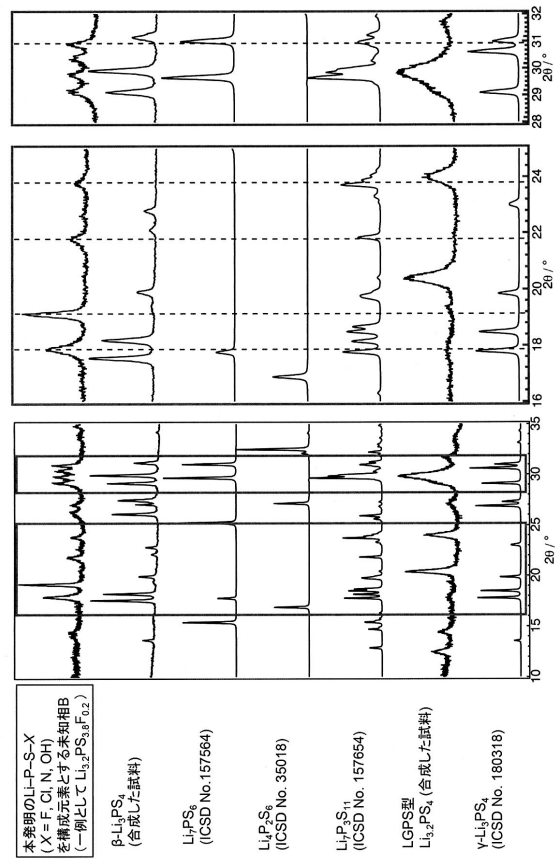
【図 3】

図3



【図 4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 堀 智

東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大学法人東京工業大学内

審査官 須藤 竜也

(56)参考文献 特開2018-174129 (JP, A)

国際公開第2017/022464 (WO, A1)

特開2016-027545 (JP, A)

国際公開第2015/198848 (WO, A1)

特開2017-016863 (JP, A)

特開2017-045613 (JP, A)

米国特許出願公開第2016/0028104 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/10

C01B 25/14

H01M 10/0562

H01B 1/06

H01B 13/00