

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-71902

(P2020-71902A)

(43) 公開日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H 0 2 9
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	A
HO 1 B 1/10 (2006.01)	HO 1 B 1/10	
CO 1 B 25/14 (2006.01)	CO 1 B 25/14	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-202596 (P2018-202596)
 (22) 出願日 平成30年10月29日 (2018.10.29)

(71) 出願人 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 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 長田 尚己
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CA19 CD01
 5H029 AJ06 AM11 HJ13

(54) 【発明の名称】 硫化物系固体電解質

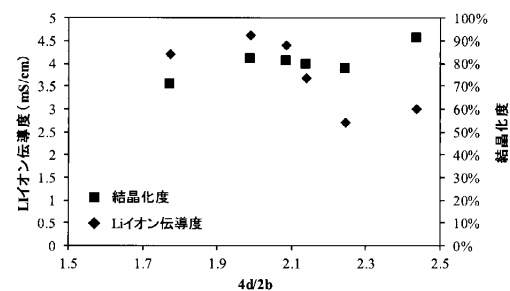
(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質を提供することを目的とする。

【解決手段】リチウム(Li)元素、リン(P)元素、硫黄(S)元素、及びハロゲン元素を含み、LGPS型の結晶構造を有する硫化物系固体電解質であって、

${}^3\text{P}-\text{MAS}-\text{NMR}$ のスペクトルにおいて観測される、前記結晶構造の中の4dのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合(P_{4d})と、前記結晶構造の中の2bのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合(P_{2b})との比(P_{4d}/P_{2b})が、1.77以上、2.14以下であることを特徴とする、硫化物系固体電解質。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム (Li) 元素、リン (P) 元素、硫黄 (S) 元素、及びハロゲン元素を含み、LGP S 型の結晶構造を有する硫化物系固体電解質であって、

${}^3\text{P}-\text{MAS}-\text{NMR}$ のスペクトルにおいて観測される、前記結晶構造の中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{4d}) と、前記結晶構造の中の 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d}/P_{2b}) が、1.77 以上、2.14 以下であることを特徴とする、硫化物系固体電解質。

【請求項 2】

10

結晶化度が 70 % 以上、82 % 以下である、請求項 1 に記載の硫化物系固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硫化物系固体電解質に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。

20

全固体電池の中でも全固体リチウムイオン電池は、リチウムイオンの移動を伴う電池反応を利用するためエネルギー密度が高いという点、また、正極と負極の間に介在する電解質として、有機溶媒を含む電解液に替えて固体電解質を用いるという点で注目されている。

【0003】

特許文献 1 には、Li、P、S を有する硫化物ガラスを 190 ~ 220 で 3 ~ 240 時間熱処理することにより固体電解質を製造する方法が開示されている。

【0004】

特許文献 2 には、一般式： $y\text{LiI} \cdot (100 - y) [(75 - x)\text{Li}_2\text{S} \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot 2.5\text{P}_2\text{S}_5]$ (式中、x および y はモル%を示し、x は 0 より大で 6 未満、y は 0 より大である。) で示される組成を有する硫化物固体電解質材料が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2007/066539 号

【特許文献 2】特開 2014 - 032864 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

40

硫化物系固体電解質の結晶化度を高くするために、当該硫化物系固体電解質の製造時の熱処理温度を高くした場合、ある一定の熱処理温度に到達するとそれ以上熱処理温度を上昇させても、得られる硫化物系固体電解質の結晶化度はある一定の値以上には向上しない。そして、硫化物系固体電解質の結晶化度を高くすると、硫化物系固体電解質の狙いとする結晶構造が崩れて、複相が出現し、硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度が低下するという問題がある。

本開示は、上記実情に鑑み、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質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】

【0007】

50

本開示は、リチウム (Li) 元素、リン (P) 元素、硫黄 (S) 元素、及びハロゲン元素を含み、LGPS型の結晶構造を有する硫化物系固体電解質であって、

^{31}P -MAS-NMRのスペクトルにおいて観測される、前記結晶構造の中の4dのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{4d}) と、前記結晶構造の中の2bのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d}/P_{2b}) が、1.77以上、2.14以下であることを特徴とする、硫化物系固体電解質を提供する。

【0008】

本開示の硫化物系固体電解質においては、結晶化度が70%以上、82%以下であってもよい。

【発明の効果】

【0009】

本開示は、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】LGPS型の結晶構造を有し、ゲルマニウム元素を含まない硫化物系固体電解質の ^{31}P -MAS-NMRのスペクトルである。

【図2】硫化物系固体電解質の結晶構造中の4dのサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{4d}) と2bのサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d}/P_{2b}) と、硫化物系固体電解質の結晶化度及びLiイオン伝導度との関係を示す図である。

【図3】本開示の全固体電池の一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示は、リチウム (Li) 元素、リン (P) 元素、硫黄 (S) 元素、及びハロゲン元素を含み、LGPS型の結晶構造を有する硫化物系固体電解質であって、

^{31}P -MAS-NMRのスペクトルにおいて観測される、前記結晶構造の中の4dのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{4d}) と、前記結晶構造の中の2bのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d}/P_{2b}) が、1.77以上、2.14以下であることを特徴とする、硫化物系固体電解質を提供する。

【0012】

本研究者は、硫化物系固体電解質の結晶化度ではなく、結晶の構造に着目し、単に結晶性を向上させるのではなく、Liイオン伝導度の高くなる結晶構造の条件を見出した。

具体的には、硫化物系固体電解質の ^{31}P -MAS-NMRのスペクトルにおいて観測される、結晶構造の中の4dのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{4d}) と、結晶構造の中の2bのサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d}/P_{2b}) が、1.77以上、2.14以下に制御することにより、硫化物系固体電解質の結晶化度を過度 (例えば90%以上) に高めることなく、硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度を向上させることができることを見出した。

P_{4d}/P_{2b} の値は、LGPS型の結晶構造中の PS_4 四面体とハロゲン原子とが置換することにより変動すると推定される。

そして、本開示によれば、当該 P_{4d}/P_{2b} の値が上記範囲内である硫化物系固体電解質は、上記 P_{4d}/P_{2b} の値の範囲を外れる硫化物系固体電解質と比較してリチウムイオン伝導度が高いことが明らかとなった。

【0013】

LGPS型の結晶構造とは、 $(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{S}_4$ 四面体と LiS_6 八面体が稜を共有して一次元的に連なった一次元鎖が形成され、その一次元鎖が隣の一次元鎖と PS_4 四面体を通じて連結された三次元の骨格構造である。

LGPS型の結晶構造中のリン原子が占めるサイト (位置) には、一次元鎖を構成する

10

20

30

40

50

4 d のサイトと、一次元鎖同士を連結する連結部に位置する 2 b のサイトの 2 つのサイトがあることが知られている。4 d のサイトは、ゲルマニウム原子とリン原子が 1 : 1 の割合 (原子数比) で占め、2 b のサイトはリン原子だけが占めることが知られている。

【 0 0 1 4 】

結晶構造中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合と、2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合は、 ^3P magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (^3P - MAS - NMR) により特定することが可能である。

^3P - MAS - NMR のスペクトルで示されるピークの面積は、一般に測定対象であるリン原子の存在比を反映する。

【 0 0 1 5 】

図 1 は、L G P S 型の結晶構造を有し、ゲルマニウム元素を含まない硫化物系固体電解質の ^3P - MAS - NMR のスペクトルである。

図 1 に示す Peak A は、L G P S 型の結晶構造内の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークを示す。図 1 に示す Peak B は、L G P S 型の結晶構造内の 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークを示す。

ここで、Peak A と、Peak B に着目すると、Peak A と Peak B の強度比は約 2 : 1 である。そのため、図 1 に示す硫化物系固体電解質の結晶構造の中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{4d}) と、結晶構造の中の 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークの面積の割合 (P_{2b}) との比 ($P_{4d} : P_{2b}$) は約 2 : 1 であることがわかる。

【 0 0 1 6 】

一方、通常のゲルマニウム元素を含む L G P S 型の結晶構造を有する物質の場合、4 d のサイトは、ゲルマニウム原子とリン原子が 1 : 1 の割合 (原子数比) で占める。そのため、当該物質の ^3P - MAS - NMR で得られるスペクトルにおいては、Peak A と Peak B の強度比は、約 1 : 1 で現れる。

【 0 0 1 7 】

しかし、図 1 に示すような L G P S 型の結晶構造を有し、ゲルマニウム元素を含まない硫化物系固体電解質の場合は、当該硫化物系固体電解質の結晶構造中の 4 d のサイトはリン原子だけが占めると考えられ、Peak A と Peak B の強度比は理論的には 2 : 1 となる。

そして、本開示の硫化物系固体電解質は、ハロゲン元素を含むことにより、4 d のサイトを占めるリン原子が構成する PS_4 四面体、及び / 又は、2 b のサイトを占めるリン原子が構成する PS_4 四面体が、ハロゲン原子と置換する現象が発生すると推定される。

硫化物系固体電解質の結晶構造中の PS_4 四面体がハロゲン原子と置換することにより、結晶構造が歪むことにより、硫化物系固体電解質の Li イオン伝導性が向上すると推定される。

【 0 0 1 8 】

なお、図示しないが、本研究者は、硫化物系固体電解質が、ハロゲン元素を含まない場合は、 ^3P - MAS - NMR のスペクトルにおいて、上記 Peak A と Peak B の 2 つのピークのいずれも観測されず、 Li_3PO_4 の結晶に由来するリン原子のピークが 1 つだけ観測されることを確認した。

したがって、ハロゲン原子を含まない硫化物系固体電解質の場合は、L G P S 型の結晶構造を構成することは困難であると考えられる。

【 0 0 1 9 】

本開示の硫化物系固体電解質は、 ^3P - MAS - NMR により観測される、結晶構造中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{4d}) と、結晶構造中の 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d} / P_{2b}) が、1 . 77 以上、2 . 14 以下である。

10

20

30

40

50

結晶構造中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークとは、 $^3\text{P} - \text{MAS} - \text{NMR}$ により得られるスペクトルの $85 \pm 0.5 \text{ ppm} \sim 95 \pm 0.5 \text{ ppm}$ の化学シフト値の範囲内のピークである。

結晶構造中の 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピークとは、 $^3\text{P} - \text{MAS} - \text{NMR}$ により得られるスペクトルの $70 \pm 0.5 \text{ ppm} \sim 80 \pm 0.5 \text{ ppm}$ の化学シフト値の範囲内のピークである。

$^3\text{P} - \text{MAS} - \text{NMR}$ の測定条件は特に限定されず、従来公知の測定条件で測定を行うことができる。

測定条件としては、例えば、以下の条件であってもよい。

- ・装置：INOVA 300 (Agilent (旧Varian) 社製)、
- ・試料管：7 mm ϕ ZrO_2 ロータ
- ・回転数：7000 Hz、
- ・標準：リン酸 = 0 ppm、
- ・積算回数：約 500 回、
- ・Gain：auto

10

【0020】

硫化物系固体電解質の $\text{P}_{4d} / \text{P}_{2b}$ を制御する方法は、例えば、硫化物系固体電解質の製造時の原料組成物の非晶質処理時間を調整する方法、ガラスの熱処理温度、熱処理時間等を調整する方法、硫化物系固体電解質の製造時の雰囲気硫黄が豊富な雰囲気にする方法、硫化物系固体電解質中のハロゲン元素の組成比を調製する方法、硫化物系固体電解質中に含まれるハロゲン元素の種類を変更したり、ハロゲン元素の組み合わせを変更したりする方法、これらの方法を組み合わせる方法等が挙げられる。

20

【0021】

硫化物系固体電解質としては、リチウム (Li) 元素、リン (P) 元素、硫黄 (S) 元素、及びハロゲン元素を含み、LGP S 型の結晶構造を有するものであればよい。

LGP S 型の結晶構造を有するか否かの判断は、結晶構造を決定するための従来公知の方法を用いることができ、X線回折 (XRD) 測定等を用いることができる。

【0022】

硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。なお、上記「 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 LiX 、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる材料を意味し、他の記載についても同様である。また、上記 LiX の「X」は、ハロゲン元素を示す。さらに、原料組成物中に LiX は、1 種含まれていてもよく、2 種以上含まれていてもよい。

30

硫化物系固体電解質の具体例としては、 $z\text{LiX} - (100 - z)(0.75\text{Li}_2\text{S} - 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ (z はモル%を示し、 $0 < z < 100$ であり、X はハロゲン元素である) で表されるもの等が挙げられる。

硫化物系固体電解質として、さらに具体的には、 $20\text{LiI} - 80(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 、 $10\text{LiI} - 15\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 、 $10\text{LiI} - 12\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 等が挙げられる。なお、例示した硫化物系固体電解質の原料組成比はモル比である。

40

【0023】

硫化物系固体電解質は、LGP S 型の結晶構造を有するものであれば、結晶であってもガラスセラミックスであってもよい。

本開示において、ガラスとは、結晶化度が 20 % 未満の材料を意味し、ガラスセラミックスとは、結晶化度が 20 % 以上 80 % 未満の材料を意味し、結晶とは、結晶化度が 80 % 以上の材料を意味する。

ガラスは、原料組成物 (例えば LiX 、 Li_2S および P_2S_5 の混合物) を非晶質処理することにより得ることができる。

非晶質処理としては、例えば、メカニカルミリングが挙げられる。メカニカルミリング

50

は、乾式メカニカルミリングであっても良く、湿式メカニカルミリングであっても良いが、後者が好ましい。容器等の壁面に原料組成物が固着することを防止できるからである。

非晶質処理の条件は、メカニカルミリングの場合、例えば、台盤回転数 5 1 0 r p m で 2 0 分以上、4 0 分以下であってもよい。

また、ガラスセラミックスは、ガラスを熱処理することにより得ることができる。

また、結晶は、例えば、ガラスを熱処理すること、原料組成物に対して固相反応処理すること等により得ることができる。

ガラスの熱処理温度は、例えば、1 8 0 以上、2 5 0 以下であってもよい。

ガラスの熱処理時間は、例えば、1 時間以上、5 時間以下であってもよい。

【0024】

硫化物系固体電解質は、結晶化度が 7 0 % 以上、8 2 % 以下であってもよい。

結晶化度が 7 0 % 以上であることにより、硫化物系固体電解質の結晶性をより担保することができ、リチウムイオン伝導度を向上させることができる。

結晶化度が 8 2 % 以下であることにより、硫化物系固体電解質の L G P S 型の結晶構造が崩れることによる複相の出現を抑制することができ、よりリチウムイオン伝導度を向上させることができる。また、熱処理温度を高くする必要がないため、製造コストを低減することができる。

結晶化度は、硫化物系固体電解質について N M R 測定を行い、得られた N M R のスペクトルにおいて、下記式に示す、結晶に帰属されるピーク面積を全体のピーク面積で除した値に 1 0 0 を乗じた値とすることができる。

結晶化度 (%) = (結晶に帰属されるピーク面積) ÷ (全体のピーク面積) × 1 0 0

【0025】

硫化物系固体電解質の形状は、取扱い性の観点から、粒子状であってもよい。

【0026】

本開示の硫化物系固体電解質は、全固体電池の材料として好適に用いられる。

図 3 は、本開示に用いられる全固体電池の一例を示す断面模式図である。

図 3 に示すように、全固体電池 1 0 0 は、正極層 1 2 及び正極集電体 1 4 を含む正極 1 6 と、負極層 1 3 及び負極集電体 1 5 を含む負極 1 7 と、正極 1 6 と負極 1 7 の間に配置される固体電解質層 1 1 を備える。

本開示の硫化物系固体電解質は、具体的には、全固体電池の正極層、負極層、並びに、当該正極層及び負極層の間に配置される固体電解質層からなる群より選ばれる少なくとも一種の層の材料として好適に用いられ、電池特性を向上させる観点から、固体電解質層の材料としてより好適に用いられる。

本開示の硫化物系固体電解質を含んでいてもよいこと以外は、正極、負極、及び固体電解質層に用いられる材料は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。

全固体電池としては、負極の反応として金属リチウムの析出 - 溶解反応を利用したリチウム電池、正負極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行うリチウムイオン電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池及びカルシウム電池等を挙げることができ、好ましくはリチウムイオン電池であってもよい。また、全固体電池は、一次電池であってもよく二次電池であってもよい。

全固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、及び角型等を挙げることができる。

【実施例】

【0027】

硫化物系固体電解質の製造における実験操作は、露点 - 7 0 以下の A r ガスによって雰囲気制御されたグローブボックス内で行った。

【0028】

(実施例 1)

出発原料として、硫化リチウム (L i ₂ S)、五硫化二リン (P ₂ S ₅)、ヨウ化リチウム (L i I)、臭化リチウム (L i B r) を用いた。硫化物系固体電解質の組成が、 1

10

20

30

40

50

0 L i I - 1 2 L i B r - 7 5 (0 . 7 5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂ S ₅) (m o l %) と
なるように各出発原料を秤量した。そして、秤量した各出発原料を混合して混合物を得た。

その後、混合物 1 g を遊星型ボールミルの容器 (4 5 m l 、 Z r O ₂ 製) に投入し、さ
らに Z r O ₂ ボール (φ 4 m m 、 5 0 0 個) を投入し、容器を完全に密閉した。

この容器を遊星型ボールミル機 (フリッチェ製、 P - 7) に取り付け、台盤回転数 5 1
0 r p m で 4 0 時間メカニカルミリングを行い、ガラスの粉末を得た。

作製したガラスの粉末を石英管中に真空封入し、マッフル炉内に静置し、ガラスの粉末
の熱処理として、当該ガラスの粉末を 1 5 分間かけて 2 0 0 まで昇温し、 2 0 0 で 3
時間保持して当該ガラスの粉末を焼成した。その後、当該ガラスの粉末を室温まで炉内に
て自然冷却を行うことで硫化物系固体電解質 (1 0 L i I - 1 2 L i B r - 7 5 (0 . 7
5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂ S ₅)) を得た。

【 0 0 2 9 】

[L i イオン伝導度の測定]

得られた硫化物系固体電解質の粉末を圧粉し、面積 1 c m ² 、厚さ約 0 . 5 m m のペレ
ットを作製した。得られたペレットに対して、インピーダンスアナライザ (V M P 3 、 B
i o - l o g i c 製) を用いた交流インピーダンス法による測定を行い、 1 0 0 k H z に
おける抵抗値を求めた。そして当該抵抗値をペレットの厚さで補正することにより、硫化
物系固体電解質の L i イオン伝導度を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

[³¹ P - M A S - N M R]

得られた硫化物系固体電解質について、³¹ P - M A S - N M R によるリン元素の局所
構造解析を行った。そして、解析結果から、 P _{4 d} / P _{2 b} を算出した。結果を表 1 に示
す。

【 0 0 3 1 】

[結晶化度]

得られた硫化物系固体電解質について、結晶化度の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

(実施例 2)

ガラスの粉末の熱処理の際の焼成温度を 2 2 0 としたこと以外は実施例 1 と同様に硫
化物系固体電解質 (1 0 L i I - 1 2 L i B r - 7 5 (0 . 7 5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂
S ₅)) を得た。

【 0 0 3 3 】

(実施例 3)

ガラスの粉末の熱処理の際の焼成温度を 2 4 0 としたこと以外は実施例 1 と同様に硫
化物系固体電解質 (1 0 L i I - 1 2 L i B r - 7 5 (0 . 7 5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂
S ₅)) を得た。

【 0 0 3 4 】

(実施例 4)

ガラスの粉末の熱処理の際の焼成温度を 1 8 0 としたこと以外は実施例 1 と同様に硫
化物系固体電解質 (1 0 L i I - 1 2 L i B r - 7 5 (0 . 7 5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂
S ₅)) を得た。

【 0 0 3 5 】

(比較例 1)

出発原料として、硫化リチウム (L i ₂ S) 、五硫化二リン (P ₂ S ₅) 、ヨウ化リチ
ウム (L i I) を用いた。

硫化物系固体電解質の組成が、 2 0 L i I - 8 0 (0 . 7 5 L i ₂ S · 0 . 2 5 P ₂ S
S ₅) (m o l %) となるように各出発原料を秤量した。そして、秤量した各出発原料を混
合して混合物を得た。

その後、混合物 1 g を遊星型ボールミルの容器 (4 5 m l 、 Z r O ₂ 製) に投入し、さ

らに ZrO_2 ボール ($\phi 4\text{ mm}$ 、500個)を投入し、容器を完全に密閉した。

この容器を遊星型ボールミル機(フリッチェ製、P-7)に取り付け、台盤回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、ガラスの粉末を得た。

作製したガラスの粉末を石英管中に真空封入し、マッフル炉内に静置し、ガラスの粉末の熱処理として、当該ガラスの粉末を15分間かけて180℃まで昇温し、180℃で3時間保持して当該ガラスの粉末を焼成した。その後、当該ガラスの粉末を室温まで炉内にて自然冷却を行うことで硫化物系固体電解質($20\text{ LiI} - 80(0.75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{ P}_2\text{S}_5)$)を得た。

【0036】

(比較例2)

10

出発原料として、硫化リチウム(Li_2S)、五硫化二リン(P_2S_5)、ヨウ化リチウム(LiI)、臭化リチウム(LiBr)を用いた。硫化物系固体電解質の組成が、 $10\text{ LiI} - 15\text{ LiBr} - 75(0.75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{ P}_2\text{S}_5)$ (mol%)となるように各出発原料を秤量した。そして、秤量した各出発原料を混合して混合物を得た。

その後、混合物1gを遊星型ボールミルの容器(45ml、 ZrO_2 製)に投入し、さらに ZrO_2 ボール($\phi 4\text{ mm}$ 、500個)を投入し、容器を完全に密閉した。

この容器を遊星型ボールミル機(フリッチェ製、P-7)に取り付け、台盤回転数510rpmで20時間メカニカルミリングを行い、ガラスの粉末を得た。

20

作製したガラスの粉末を石英管中に真空封入し、マッフル炉内に静置し、ガラスの粉末の熱処理として、当該ガラスの粉末を15分間かけて250℃まで昇温し、250℃で3時間保持して当該ガラスの粉末を焼成した。その後、当該ガラスの粉末を室温まで炉内にて自然冷却を行うことで硫化物系固体電解質($10\text{ LiI} - 15\text{ LiBr} - 75(0.75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{ P}_2\text{S}_5)$)を得た。

【0037】

(実施例5)

ガラスの粉末の熱処理の際の焼成温度を220℃としたこと以外は比較例2と同様に硫化物系固体電解質($10\text{ LiI} - 15\text{ LiBr} - 75(0.75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{ P}_2\text{S}_5)$)を得た。

【0038】

30

【表1】

	P_{4d}/P_{2b}	Li イオン伝導度 (mS/cm)	結晶化度 (%)
比較例1	2.24	2.71	77
比較例2	2.43	3	91
実施例1	1.77	4.21	79
実施例2	1.99	4.62	70
実施例3	2.08	4.41	82
実施例4	2.14	3.68	81
実施例5	2.05	4.36	81

40

50

【 0 0 3 9 】

表 1 に示すように、 P_{4d} / P_{2b} が、1.77 以上、2.14 以下の範囲内である実施例 1 ~ 5 の硫化物系固体電解質は、 P_{4d} / P_{2b} が、1.77 以上、2.14 以下の範囲外である比較例 1 ~ 2 の硫化物系固体電解質と比較して、 Li イオン伝導度が高い。

そのため、硫化物系固体電解質の P_{4d} / P_{2b} が、1.77 以上、2.14 以下の範囲内であることにより、硫化物系固体電解質の Li イオン伝導度を向上させることができることが実証された。

【 0 0 4 0 】

図 2 は、硫化物系固体電解質の結晶構造中の 4 d のサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{4d}) と 2 b のサイトを占めるリン原子に帰属されるピーク面積の割合 (P_{2b}) との比 (P_{4d} / P_{2b}) と、硫化物系固体電解質の結晶化度及び Li イオン伝導度との関係を示す図である。

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 5 の硫化物系固体電解質は、結晶化度が 70 % ~ 82 % であり、比較例 1 ~ 2 の硫化物系固体電解質は、結晶化度が 77 % ~ 91 % である。

そのため、実施例 1 ~ 5 の硫化物系固体電解質の結晶化度の範囲は、比較例 1 ~ 2 の硫化物系固体電解質の結晶化度の範囲と一部重複する。

したがって、硫化物系固体電解質の P_{4d} / P_{2b} が、1.77 以上、2.14 以下の範囲内であれば、結晶化度に関わらず、硫化物系固体電解質の Li イオン伝導度が高いことがわかる。

また、実施例 1 ~ 5 の硫化物系固体電解質は、比較例 2 の硫化物系固体電解質よりも結晶化度が低い、 Li イオン伝導度が高い。そのため、硫化物系固体電解質の結晶化度を過度に高めることなく、 Li イオン伝導度を向上させることができる。また、結晶化度を過度に高める必要がないため、硫化物系固体電解質の L G P S 型の結晶構造が崩れることによる複相の出現を抑制することができ、 Li イオン伝導度をより向上させることができると考えられる。

【 0 0 4 1 】

なお、比較例 1 ~ 2 の硫化物系固体電解質は、ガラスの粉末の焼結により得られた硫化物系固体電解質の L G P S 型の結晶構造が崩れ、複相が出現したため、 Li イオン伝導度が低下したと推定される。

P_{4d} / P_{2b} が、1.77 以上、2.14 以下の範囲内である硫化物系固体電解質の Li イオン伝導度が当該範囲から外れる硫化物系固体電解質よりも向上するメカニズムは明らかではないが、結晶構造中の PS_4 四面体がハロゲン原子と置換したことにより、硫化物系固体電解質の結晶構造が歪んだために Li イオン伝導性が向上したと推定される。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 2 】

- 1 1 固体電解質層
- 1 2 正極層
- 1 3 負極層
- 1 4 正極集電体
- 1 5 負極集電体
- 1 6 正極
- 1 7 負極
- 1 0 0 全固体電池

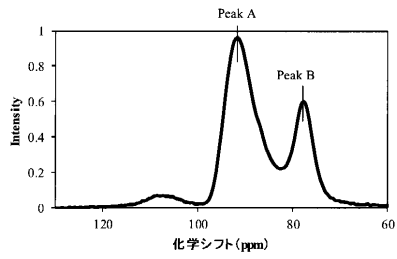
10

20

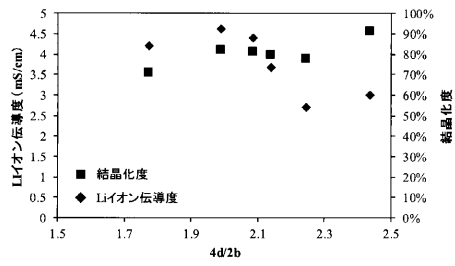
30

40

【図 1】



【図 2】



【図 3】

