(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
2021年6月17日(17.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/117869 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/10 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/046284

(22) 国際出願日： 2020年12月11日(11.12.2020)

(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 2019-223968 2019年12月11日(11.12.2019) JP

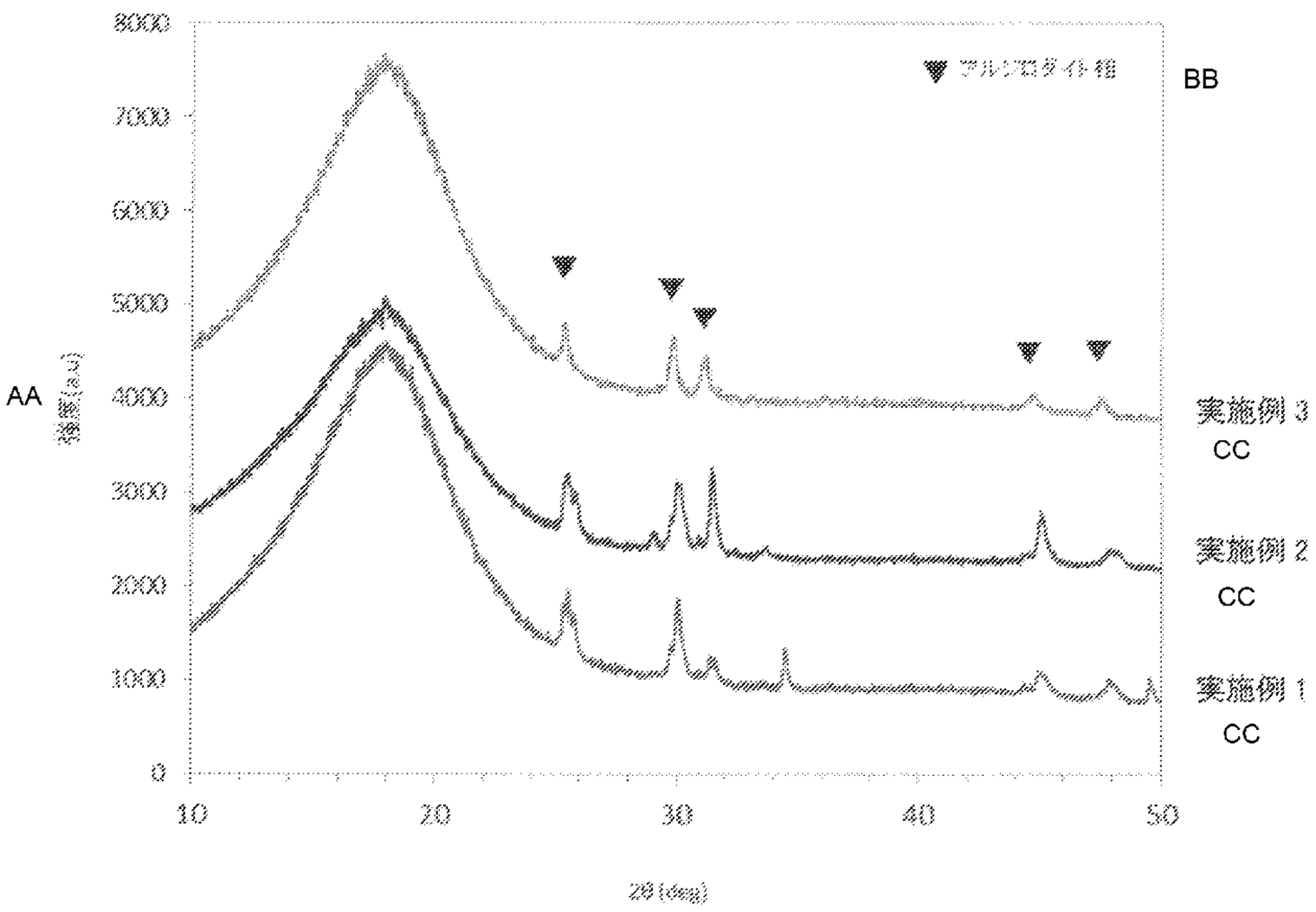
(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中山 祐輝 (**NAKAYAMA Yuki**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 伊藤 崇広 (**ITO Takahiro**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 高橋 司 (**TAKAHASHI Tsukasa**); 〒3620025 埼玉県上尾市上尾下１０１３－１ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 中村 行孝, 外 (**NAKAMURA Yukitaka et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番６号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称： 硫化物固体電解質



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a sulfide solid electrolyte that is capable of maintaining lithium ion conductivity and inhibiting generation of hydrogen sulfide gas; and an electrode composite material, a slurry, and a battery that use the sulfide solid electrolyte. In order to achieve the purpose, provided is a sulfide solid electrolyte containing the element lithium (Li), the element phosphorus (P), the element sulfur (S), at least one halogen (X) element, and a metal (M) element having a first ionization energy of more than 520.2 KJ/mol but less than 1007.3 KJ/mol, and

［続葉有］

(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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

including a crystal phase having a peak at the positions where 2θ = 25.19 ° ± 1.00 ° and 29.62 ° ± 1.00 ° in an X-ray diffraction pattern as measured using CuKα1 rays.

(57) 要約:本発明は、リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生を抑制することができる硫化物固体電解質、並びに、該硫化物固体電解質を用いた電極合材、スラリー及び電池を提供することを目的とし、かかる目的を達成するために、リチウム(Ｌｉ)元素と、リン(Ｐ)元素と、硫黄(Ｓ)元素と、少なくとも一種のハロゲン(Ｘ)元素と、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する少なくとも一種の金属(Ｍ)元素とを含むとともに、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する結晶相を含む、硫化物固体電解質を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 硫化物固体電解質

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質、並びに、該硫化物固体電解質を用いた電極合材、スラリー及び電池に関する。

背景技術

[0002] 固体電池は、可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化を図ることができ、製造コスト及び生産性に優れているとともに、セル内で直列に積層して高電圧化を図れるという特徴も有する。固体電池に用いられる硫化物固体電解質では、リチウムイオン以外は移動しないため、アニオンの移動による副反応が生じない等、安全性及び耐久性の向上につながることが期待される。

[0003] 硫化物固体電解質として、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含むとともに、アルジロダイト（Ａｒｇｙｒｏｄｉｔｅ）型結晶構造を有する結晶相を含む硫化物固体電解質が知られている（例えば、特許文献１～特許文献６）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１６－０２４８７４号公報

特許文献2：国際公開第２０１６／１０４７０２号パンフレット

特許文献3：国際公開第２０１８／００３３３号パンフレット

特許文献4：国際公開第２０１８／０３０４３６号パンフレット

特許文献5：特開２０１８－０２９０５８号公報

特許文献6：特開２０１８－０４５９９７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 硫化物固体電解質は、リチウムイオン伝導性が優れているが、水分との反

応性が高い。このため、硫化物固体電解質を用いてリチウム二次電池を製造する際、硫化物固体電解質が大気に触れて大気中の水分と反応し、有毒な硫化水素ガスを発生する場合や、リチウムイオン伝導性が低下する場合がある。

[0006] そこで、本発明は、リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生を抑制することができる硫化物固体電解質を提供することを目的とする。また、本発明は、該硫化物固体電解質を用いた電極合材、スラリー及び電池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] 本発明者らは、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含むとともに、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する結晶相を含む硫化物固体電解質において、Ｌｉの一部を、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する金属（Ｍ）元素で置換することにより、置換前の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を維持しつつ、置換前の硫化物固体電解質よりも硫化水素ガスの発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下の発明を包含する。

［１］リチウム（Ｌｉ）元素と、リン（Ｐ）元素と、硫黄（Ｓ）元素と、少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素と、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する少なくとも一種の金属（Ｍ）元素とを含むとともに、

ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する結晶相を含む、硫化物固体電解質。

［２］上記［１］に記載の硫化物固体電解質と活物質とを含む電極合材。

［３］上記［１］に記載の硫化物固体電解質と分散媒とを含むスラリー。

［４］正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に位置する固体電解質層とを備える電池であって、前記固体電解質層が、上記［１］に記載の硫化物固体電解質を含む、前記電池。

[0009] なお、本発明における「第一イオン化エネルギー」は、「シュライバー・アトキンス　無機化学（上）　第４版　第Ｉ部　基礎　１．原子構造」に記載された第一イオン化エネルギーと同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。また、本発明で規定する「第一イオン化エネルギー」の単位は「ＫＪ／ｍｏｌ」であり、「シュライバー・アトキンス　無機化学（上）　第４版　付録２」に記載された第一イオン化エネルギーの単位「ｅＶ」と相違するが、１ｅＶ＝９６．４８５ＫＪ／ｍｏｌとして換算することができる。

発明の効果

[0010] 本発明により、リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生を抑制することができる硫化物固体電解質、並びに、該硫化物固体電解質を用いた電極合材、スラリー及び電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、実施例１～３で製造された硫化物固体電解質のＸ線回折パターンを示す図である。

[図2]図２は、実施例４～７で製造された硫化物固体電解質のＸ線回折パターンを示す図である。

[図3]図３は、比較例１及び２で製造された硫化物固体電解質のＸ線回折パターンを示す図である。

[図4]図４は、実施例８～１０及び比較例３で製造された硫化物固体電解質のＸ線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] ≪硫化物固体電解質≫

本発明の硫化物固体電解質は、リチウム（Ｌｉ）元素と、リン（Ｐ）元素と、硫黄（Ｓ）元素と、少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素と、５２０．

２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する少なくとも一種の金属（Ｍ）元素とを含む。なお、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する金属（Ｍ）元素を、以下、単に「金属（Ｍ）元素」と呼ぶ場合がある。

[0013] 少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素は、一種のハロゲン（Ｘ）元素であってもよいし、二種以上のハロゲン（Ｘ）元素であってもよい。少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素は、フッ素（Ｆ）元素、塩素（Ｃｌ）元素、臭素（Ｂｒ）元素及びヨウ素（Ｉ）元素から選択することができる。リチウムイオン伝導性を向上させる観点から、少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素は、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素のうちの少なくとも一種であることが好ましく、リチウムイオン伝導性を向上させるとともに、材料の低弾性化を図る観点から、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素の二種であることがさらに好ましい。

[0014] 少なくとも一種の金属（Ｍ）元素は、一種の金属（Ｍ）元素であってもよいし、二種以上の金属（Ｍ）元素であってもよい。金属（Ｍ）元素の第一イオン化エネルギーは、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満である。第一イオン化エネルギーは、原子の最外殻から電子を１個奪うときに必要な最低限のエネルギーである。Li^+は、半径が小さいため、水和により安定化しやすいとともに、１価であり、静電引力が小さいため、格子エネルギーを減少させる傾向がある。したがって、Li^+は、硫化物固体電解質と水分との反応性を強める傾向がある。これに対して、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する金属（Ｍ）元素は、Li^+よりイオン半径が大きいカチオンを形成するか、あるいは、価数が大きなカチオンを形成するため、硫化物固体電解質と水分との反応性を弱める傾向がある。したがって、リチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素及びハロゲン（Ｘ）元素を含むとともに、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２

θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する結晶相を含む硫化物固体電解質において、Ｌｉの一部を、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する金属（Ｍ）元素で置換することにより、置換前の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を維持しつつ、置換前の硫化物固体電解質よりも硫化水素ガスの発生を抑制することができる。金属（Ｍ）元素の第一イオン化エネルギーは、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満である限り特に限定されないが、置換前の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を維持しつつ、置換前の硫化物固体電解質よりも硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制する観点から、好ましくは５４０ＫＪ／ｍｏｌ以上１０００ＫＪ／ｍｏｌ以下、さらに好ましくは５６０ＫＪ／ｍｏｌ以上８００ＫＪ／ｍｏｌ以下である。

[0015] 金属（Ｍ）元素が形成するカチオンの価数は、通常１、２又は３、好ましくは３である。金属（Ｍ）元素が形成するカチオンの価数が大きい程、格子エネルギーが増大し、硫化物固体電解質の耐水性が向上する。したがって、硫化物固体電解質が水分と反応しにくくなり、硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制することができる。

[0016] 金属（Ｍ）元素としては、例えば、銀（Ａｇ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素、イットリウム（Ｙ）元素等が挙げられるが、これらのうち、リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制する観点から、銀（Ａｇ）元素及びイットリウム（Ｙ）元素が好ましく、イットリウム（Ｙ）元素がさらに好ましい。銀（Ａｇ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素及びイットリウム（Ｙ）元素の第一イオン化エネルギーは、それぞれ、７３１．０ＫＪ／ｍｏｌ、７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ、５８９．６ＫＪ／ｍｏｌ及び６１５．６ＫＪ／ｍｏｌである。

[0017] なお、第一族元素、すなわち、水素（Ｈ）元素、リチウム（Ｌｉ）元素、ナトリウム（Ｎａ）元素、カリウム（Ｋ）元素、ルビジウム（Ｒｂ）元素、

セシウム（Ｃｓ）元素及びフランシウム（Ｆｒ）元素の第一イオン化エネルギーは、それぞれ、１３１２．２ＫＪ／ｍｏｌ、５１３．３ＫＪ／ｍｏｌ、４９５．７ＫＪ／ｍｏｌ、４１８．７ＫＪ／ｍｏｌ、４０３．０ＫＪ／ｍｏｌ、３７５．７ＫＪ／ｍｏｌ及び４００．４ＫＪ／ｍｏｌであり、水銀（Ｈｇ）元素の第一イオン化エネルギーは、１００７．３ＫＪ／ｍｏｌである。したがって、第一族元素及び水銀（Ｈｇ）元素は、金属（Ｍ）元素に該当しない。

[0018] 本発明の硫化物固体電解質におけるリチウム（Ｌｉ）元素、リン（Ｐ）元素、硫黄（Ｓ）元素、ハロゲン（Ｘ）元素及び金属（Ｍ）元素の含有量は、リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生を抑制する観点から適宜調整することができる。

[0019] リチウムイオン伝導性を向上させる観点から、リン（Ｐ）元素の含有量は、本発明の硫化物固体電解質の構成元素の合計モル量を基準として、好ましくは７．４モル％以上８．５モル％以下、さらに好ましくは７．６モル％以上８．３モル％以下、さらに一層好ましくは７．９モル％以上８．２モル％以下である。

[0020] リチウムイオン伝導性を向上させる観点から、リン（Ｐ）元素の含有量に対するリチウム（Ｌｉ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは２．０以上６．５以下、さらに好ましくは３．０以上６．２以下、さらに一層好ましくは４．０以上５．８以下、さらに一層好ましくは４．６以上５．５以下である。

[0021] リチウムイオン伝導性を向上させる観点から、リン（Ｐ）元素の含有量に対する硫黄（Ｓ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは４．０以上５．５以下、さらに好ましくは４．１以上５．３以下、さらに一層好ましくは４．２以上５．０以下、さらに一層好ましくは４．３以上４．６以下である。

[0022] リチウムイオン伝導性を向上させる観点から、リン（Ｐ）元素の含有量に対するハロゲン（Ｘ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは０．５０

以上２．２以下、さらに好ましくは０．８０以上２．０以下、さらに一層好ましくは１．０以上１．９以下、さらに一層好ましくは１．４以上１．８以下である。なお、本発明の硫化物固体電解質が二種以上のハロゲン（Ｘ）元素を含む場合、「ハロゲン（Ｘ）元素の含有量」は、当該二種以上のハロゲン元素の合計含有量を意味する。本明細書を通じて同様である。

[0023] リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制する観点から、リン（Ｐ）元素の含有量に対する金属（Ｍ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは０超２．０以下、さらに好ましくは０．０２以上０．８５以下、さらに一層好ましくは０．０４以上０．７５以下、さらに一層好ましくは０．０８以上０．６５以下である。なお、本発明の硫化物固体電解質が二種以上の金属（Ｍ）元素を含む場合、「金属（Ｍ）元素の含有量」は、当該二種以上の金属（Ｍ）元素の合計含有量を意味する。本明細書を通じて同様である。

[0024] リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制する観点から、リン（Ｐ）元素の含有量に対するリチウム（Ｌｉ）元素及び金属（Ｍ）元素の合計含有量の比は、モル比で、好ましくは２．２以上６．７以下、さらに好ましくは４．４以上６．２以下、さらに一層好ましくは４．８以上５．８以下、さらに一層好ましくは５．２以上５．６以下である。

[0025] リチウムイオン伝導性を維持しつつ、硫化水素ガスの発生をより効果的に抑制する観点から、リチウム（Ｌｉ）元素の含有量に対する金属（Ｍ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは０より大きく１．０以下、さらに好ましくは０．００１以上０．６以下、さらに一層好ましくは０．００５以上０．３以下、さらに一層好ましくは０．０１以上０．２以下である。

[0026] 本発明の硫化物固体電解質が塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素を含む場合、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素の合計含有量に対する塩素（Ｃｌ）元素の含有量の比は、モル比で、好ましくは０．１以上０．９以下、さらに好ましくは０．２以上０．８以下、さらに一層好ましくは０．３以

上０．７以下である。

[0027] 本発明の硫化物固体電解質は、不純物を含んでいてもよい。不純物の含有量は、本発明の硫化物固体電解質の性能に対する悪影響を防止する観点から、本発明の硫化物固体電解質の構成元素の合計モル量を基準として、好ましくは５ｍｏｌ％未満、さらに好ましくは３ｍｏｌ％未満、さらに一層好ましくは１ｍｏｌ％未満である。

[0028] 硫化物固体電解質に含まれる各元素のモル量は、硫化物固体電解質をアルカリ溶融等で溶解して得られる溶液中の各元素量を誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）等の公知の方法を用いて測定することにより、測定することができる。

[0029] 本発明の硫化物固体電解質は、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する。上記ピークに由来する結晶相を、以下、「本発明の結晶相」という場合がある。本発明の硫化物固体電解質は、本発明の結晶相に該当する一種の結晶相を含んでいてもよいし、本発明の結晶相に該当する二種以上の結晶相を含んでいてもよい。本発明の結晶相は、アルジロダイト型結晶構造を有することが好ましい。アルジロダイト型結晶構造は、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構造である。アルジロダイト型結晶構造は、好ましくは立方晶系である。本発明の結晶相がアルジロダイト型結晶構造を有することにより、イオン伝導度を維持しつつ、硫化水素発生を効果的に抑制できる。換言すると、本発明は、本発明の結晶相がアルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質において、特に好ましい金属元素を新たに発見したことを特徴の一つとする。例えば、ガラスセラミックスからなる硫化物固体電解質においては、ガラス化によって金属元素を均一分散させる工程を経るため、いかなる金属元素においても置換が容易であると考えられるが、固相反応によって作製されるアルジロダイト型結晶構造においては特定の金属元素である場合に置換が促進される。

[0030] 本発明の硫化物固体電解質は、本発明の結晶相で構成されていてもよいし、本発明の結晶相と、一種又は二種以上のその他の相とで構成されていてもよい。その他の相は、結晶相であってもよいし、非晶質相であってもよい。その他の相としては、例えば、Li_2S相、LiCl相、LiBr相、Li_3PS_4相、$LiCl_{1-a}Br_a$（0＜a＜1）相等が挙げられる。本発明の硫化物固体電解質が、本発明の結晶相と、一種又は二種以上のその他の相とで構成されている場合、本発明の結晶相が主相であることが好ましい。「主相」とは、本発明の硫化物固体電解質を構成する全ての結晶相の総量を基準として、最も割合の大きい相を意味する。本発明の硫化物固体電解質に含まれる本発明の結晶相の割合は、本発明の硫化物固体電解質を構成する全ての結晶相を基準として、好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは７０質量％以上、さらに一層好ましくは８０質量％以上、さらに一層好ましくは９０質量％以上である。なお、結晶相の割合は、例えば、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により確認することができる。

[0031] 一実施形態において、本発明の硫化物固体電解質は、下記式（Ｉ）：

$Li_aM_bPS_cX_d$・・・（Ｉ）

［式中、Ｘは、少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素であり、Ｍは、少なくとも一種の金属（Ｍ）元素であり、ａは３．０以上６．５以下であり、ｂは、０より大きく６．５以下であり、ｃは３．５以上５．５以下であり、ｄは０．５０以上３．０以下である。］

で表される組成を有する。

[0032] Ｘは、フッ素（Ｆ）元素、塩素（Ｃｌ）元素、臭素（Ｂｒ）及びヨウ素（Ｉ）元素から選択される少なくとも一種のハロゲン元素である。ヨウ素（Ｉ）元素はリチウムイオン伝導性が低下させる傾向があり、フッ素（Ｆ）元素は結晶構造に導入しにくい。したがって、Ｘは、塩素（Ｃｌ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素から選択される少なくとも一種のハロゲン元素であることが好ましい。

[0033] 本発明の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を向上させる観点から

、ａは、好ましくは３．０以上６．５以下、さらに好ましくは３．５以上６．３以下、さらに一層好ましくは４．０以上６．０以下である。ａが３．０以上であることにより、結晶構造内のＬｉ量が少なくなることを抑制し、結果としてリチウムイオン伝導性の低下を抑制することができる。一方、ａが６．５以下であることにより、Ｌｉサイトの空孔の減少を抑制し、結果としてリチウムイオン伝導率の低下を抑制することができる。

[0034] 本発明の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を向上させる観点から、ｂは、好ましくは０．０１０以上３．０以下、さらに好ましくは０．０５０以上１．５以下、さらに一層好ましくは０．０８０以上０．８０以下である。

[0035] 本発明の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を向上させる観点から、ｃは、好ましくは３．５以上５．５以下、さらに好ましくは４．０以上５．３以下、さらに一層好ましくは４．２以上５．０以下である。

[0036] 本発明の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を向上させる観点から、ｄは、好ましくは０．７０以上２．８以下、さらに好ましくは０．９０以上２．４以下、さらに一層好ましくは１．１以上１．８以下である。

[0037] 式（Ｉ）において、Ｐの一部が、ケイ素（Ｓｉ）元素、ゲルマニウム（Ｇｅ）元素、スズ（Ｓｎ）元素、鉛（Ｐｂ）元素、ホウ素（Ｂ）元素、アルミニウム（Ａｌ）元素、ガリウム（Ｇａ）元素、ヒ素（Ａｓ）元素、アンチモン（Ｓｂ）元素及びビスマス（Ｂｉ）元素から選択される一種又は二種以上の元素で置換されていてもよい。

[0038] 本発明の硫化物固体電解質が本発明の結晶相を含むことは、ＣｕＫα線を用いて測定されるＸ線回折パターンによって確認することができる。ＣｕＫα線としては、例えば、ＣｕＫα１線を用いることができる。

[0039] 本発明の硫化物固体電解質は、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有することが好ましい。これらのピークは、本発明の結晶相に由来するピークである。

[0040] 本明細書において、「ピーク」とは、主にピークの頂点を意味する。Ｘ線回折パターンにおいて、各範囲にピークが存在するか否かは、次のようにして判定することができる。例えば、２θ＝２５．１９°±１．００°の位置に存在するピークに関しては、Ｘ線回折パターンにおいて、２θ＝（２５．１９°－１．０°）±０．５°、すなわち、２θ＝２４．１９°±０．５°と、２θ＝（２５．１９°＋１．０°）±０．５°、すなわち、２θ＝２６．１９°±０．５°とのＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の平均値をバックグラウンド（ＢＧ）の強度Ａとし、２５．１９°±１．０°のＸ線強度（ｃｏｕｎｔｓ）の最大値をピーク強度Ｂとしたときに、その比（Ｂ／Ａ）が、１．０１以上、好ましくは１．０５以上、さらに好ましくは１．１０以上であれば、２θ＝２５．１９°±１．００°の位置にピークが存在すると判定することができる。他のピークが所定の位置に存在するか否かを判定する場合も同様である。なお、上記Ｘ線強度は、後述する実施例で用いた装置及び条件にて測定した値である。

[0041] 本発明の硫化物固体電解質は、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置に加えて、２θ＝１５．３４°±１．００°、１７．７４°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°、４７．２２°±１．００°及び５１．７０°±１．００°から選択される１又は２以上の位置にピークを有することがさらに好ましく、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置に加えて、２θ＝３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の全ての位置にピークを有することがさらに一層好ましく、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置に加えて、２θ＝１５．３４°±１．００°、１７．７４°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の全ての位置にピークを有することがさらに一層好ましく、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置に加えて、２θ＝１５

．３４°±１．００°、１７．７４°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°、４７．２２°±１．００°及び５１．７０°±１．００°の全ての位置にピークを有することがさらに一層好ましい。これらのピークは、本発明の結晶相に由来するピークである。

[0042] なお、ピークの位置は、中央値±１．００°で表されているが、中央値±０．５００°であることが好ましく、中央値±０．３００°であることがさらに好ましい。

[0043] 本発明の硫化物固体電解質の形態は、例えば、粉末状である。本発明の硫化物固体電解質のメジアン径D_{50}は、適宜調整することができる。本発明の硫化物固体電解質のメジアン径D_{50}は、好ましくは０．１μｍ以上１００μｍ以下、さらに好ましくは０．２μｍ以上１０μｍ以下である。なお、メジアン径D_{50}は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法によって測定される当該粉末の体積基準の粒度分布において、累積体積が５０％となる粒径である。

[0044] ≪硫化物固体電解質の製造方法≫

本発明の硫化物固体電解質の製造方法は特に限定されない。上述した所望の硫化物固体電解質を得られる製造方法が好ましく、公知の製造方法を用いることができる。なお、本発明の硫化物固体電解質の製造方法については実施例に記載するため、ここでの記載は省略する。

[0045] ≪電極合材≫

本発明の電極合材は、本発明の硫化物固体電解質と活物質とを含む。

[0046] 一実施形態において、本発明の電極合材は、負極合材である。活物質が負極活物質である場合、本発明の電極合材は、負極合材となる。

[0047] 負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属材料等が挙げられ、これらのうち一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。炭素材料や金属材料は、負極活物質として一般的な材料が挙げられるため、ここでの記載は省略する。負極活物質は、電子伝導性を有することが好ましい。

[0048] 本発明の硫化物固体電解質及び負極活物質の配合割合（本発明の硫化物固体電解質：負極活物質）は、電気容量、電子伝導性（電子伝導パス）、イオ

ン伝導性（イオン伝導パス）等を考慮して適宜調整することができる。本発明の硫化物固体電解質及び負極活物質の配合割合は、質量比で、好ましくは９５：５～５：９５、さらに好ましくは９０：１０～１０：９０、さらに一層好ましくは８５：１５～１５：８５である。

[0049] 負極合材は、導電助剤をさらに含んでもよい。負極活物質の電子伝導性が低い場合、負極合材は、導電助剤を含むことが好ましい。導電助剤は、リチウムイオン伝導性を有する限り特に限定されないが、電子伝導度は、好ましくは１×１０^{3}Ｓ／ｃｍ以上、さらに１×１０^{5}Ｓ／ｃｍ以上である。導電助剤としては、一般的な材料を適宜用いることができるため、ここでの記載は省略する。また、導電助剤の含有量は、電気容量、電子伝導性（電子伝導パス）、イオン伝導性（イオン伝導パス）等を考慮して適宜調整することができ、特に限定されない。

[0050] 負極合材は、負極活物質及び固体電解質を互いに密に結着させるための結着剤を含んでもよい。結着剤としては、一般的な材料を適宜用いることができるため、ここでの記載は省略する。

[0051] 負極合材は、例えば、硫化物固体電解質と、負極活物質と、場合により導電助剤及び／又は結着剤とを混合することで製造することができる。混合は、例えば、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、カッターミルを用いて行うことができる。混合は、乾式で行ってもよいし、湿式で行ってもよいが、湿式で行うことが好ましい。湿式で用いる溶媒は、有機溶媒であることが好ましい。

[0052] 別の実施形態において、本発明の電極合材は、正極合材である。活物質として正極活物質が用いられる場合、本発明の電極合材は、正極合材となる。正極合材は、本発明の硫化物固体電解質及び正極活物質を配合することにより得ることができる。

[0053] 正極活物質は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質であり、公知の正極活物質の中から適宜選択することができる。正極活物質としては、例えば、金属酸化物、硫化物等が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、遷移

金属酸化物等が挙げられる。

[0054] 正極合材は、さらに導電助剤を含んでもよい。導電助剤に関する説明は、負極合材と同様である。

[0055] 本発明の硫化物固体電解質及び正極活物質の配合割合、並びに正極合材の製造方法に関する説明は、負極合材と同様である。

[0056]≪スラリー≫

本発明のスラリーは、本発明の硫化物固体電解質と分散媒とを含む。

[0057] 本発明のスラリーにおける本発明の硫化物固体電解質の含有量は、本発明のスラリーの用途等に応じて適宜調整することができる。本発明のスラリーは、本発明の硫化物固体電解質の含有量に応じて種々の粘度を有し、粘度に応じて、インク、ペースト等の種々の形態をとる。本発明のスラリーは、本発明の電池の製造に使用することができる。本発明のスラリーにおける本発明の硫化物固体電解質の含有量は、本発明のスラリーの総質量を基準として、好ましくは１０質量％以上９０質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以上８０質量％以下、さらに一層好ましくは３０質量％以上７０質量％以下である。

[0058] 本発明のスラリーに含まれる分散媒は、本発明の硫化物固体電解質を分散させることができる液体である限り特に限定されない。分散媒としては、例えば、水、有機溶媒等が挙げられる。分散媒は、一種の溶媒であってもよいし、二種以上の溶媒の混合物であってもよい。

[0059]≪電池≫

本発明の電池は、正極層と、負極層と、正極層及び負極層の間に位置する固体電解質層とを備える電池であり、固体電解質層は、本発明の硫化物固体電解質を含む。

[0060] 本発明の電池は、好ましくは固体電池であり、好ましくはリチウム固体電池である。リチウム固体電池は、一次電池であってもよいし、二次電池であってもよいが、リチウム二次電池であることが好ましい。固体電池は、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５

０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。固体電池の形態としては、例えば、ラミネート型、円筒型及び角型等が挙げられる。

[0061] 正極層は、正極活物質を含む層であり、好ましくは本発明の正極合材を含む層である。正極層の厚さは、好ましくは０．０１ｍｍ以上１０ｍｍ以下である。正極層の製造方法としては、公知な方法と同様の方法を用いることができる。

[0062] 負極層は、負極活物質を含む層であり、好ましくは本発明の負極合材を含む層である。負極層の厚さは、好ましくは１００ｎｍ以上５ｍｍ以下、さらに好ましくは１μｍ以上３ｍｍ以下、さらに一層好ましくは５μｍ以上１ｍｍ以下である。負極層の製造方法としては、公知な方法と同様の方法を用いることができる。

[0063] 電解質層は、本発明の硫化物固体電解質を含む層である。電解質層は、本発明の硫化物固体電解質以外の固体電解質を含んでもよい。電解質層は、バインダーを含んでもよい。バインダーとしては、本発明の負極合材の結着剤と同様のものを使用することができる。電解質層の厚さは、好ましくは０．００１ｍｍ以上１ｍｍ以下である。電解質層の製造方法としては、公知な方法と同様の方法を用いることができる。

[0064] 本発明の電池は、好ましくは集電体をさらに備える。

[0065] 本発明の電池は、各部材を接合することにより製造することができる。接合方法としては、公知な方法と同様の方法を用いることができる。

実施例

[0066] 〔実施例１〕

（１）硫化物固体電解質の製造

$Li_{4.8}Mg_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、ＭｇＳ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した。これらの粉末の混合物にヘプタンを加え、湿式粉砕混合ボールミルで１０時間粉砕混合を行った後、真空乾燥器にて真空乾燥し

て原料粉末を得た。得られた原料粉末をカーボン製の容器（４０ｍｍ×３０ｍｍ×２０ｍｍ、非気密性）に８０体積％まで充填した後、管状電気炉にて硫化水素ガス（H_2S）を１．０Ｌ／分流通させながら３００℃（品温）で４時間加熱した後、さらに５００℃（品温）で４時間加熱し、焼成物を得た。昇降温速度は２００℃／時間とした。得られた焼成物を乳鉢で粗粉砕し、ヘプタンを加え、湿式粉砕混合ボールミルで３時間粉砕混合を行った後、目開き１μｍのステンレス篩で整粒し、粉末状の硫化物固体電解質を得た。なお、実施例１で使用した添加元素はＭｇ（Ｍｇの第一イオン化エネルギー：７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＭｇの含有量の比は、モル比で、０．１２５である。

[0067] 上記秤量、混合、電気炉へのセット、電気炉からの取り出し、解砕及び整粒作業は全て、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実施した。

[0068] 得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{4.8}Mg_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0069] 得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図１に示す。

なお、Ｘ線回折法は、株式会社リガク製のＸＲＤ装置「ＲＩＮＴ－ＴＴＲＩＩＩ」を用いて、走査軸：２θ／θ、走査範囲：５～８０ｄｅｇ、ステップ幅：０．０２ｄｅｇ、走査速度：２０ｄｅｇ／ｍｉｎ、の条件下で行った。具体的には、アルゴン雰囲気中で固体電解質粉末上に流動パラフィンを数滴滴下した後、大気中でＸ線回折法を行った。

[0070] （２）硫化水素（H_2S）の発生量の測定

アルゴン雰囲気下で、上記（１）で得られた実施例１の硫化物固体電解質粉末を５０ｍｇ秤量し、密閉容器（容積１７５０ｃｍ^3、露点－３０℃、温度２５℃の乾燥空気）内に静置した。密閉容器内の空気をエアーポンプによって循環しつつ、硫化水素センサー（理研計器株式会社製ＧＸ－２００９）を

用いて硫化水素の発生量を測定した。固体電解質粉末を乾燥空気に曝露してから１時間経過後までに発生した硫化水素の体積を測定した。表１において硫化水素の発生量は、固体電解質粉末の単位質量当たりの値で表示してある。

[0071] （３）導電率の測定

上記（１）で得られた実施例１の硫化物固体電解質粉末を、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２００ＭＰａの圧力にて一軸加圧成形して直径１０ｍｍ、厚み２～５ｍｍのペレットを作製し、ペレットの上面及び下面の両方に電極としてカーボンペーストを塗布した後、１８０℃で３０分熱処理を行い、イオン導電率測定用サンプルを作製した。イオン導電率（単位：Ｓ／ｃｍ）は、室温（２５℃）にて、東陽テクニカ社製の装置である、ソーラトロン１２５５Ｂを用いて、測定周波数０．１Ｈｚ～１ＭＨｚの条件下、交流インピーダンス法にて測定した。

[0072] 実施例１の結果を表１に示す。

[0073] 〔実施例２〕

$Li_{4.8}Ca_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、ＣａＳ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例２で使用した添加元素はＣａ（Ｃａの第一イオン化エネルギー：５８９．６ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＣａの含有量の比は、モル比で、０．１２５である。

[0074] 実施例２で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{4.8}Ca_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0075] 実施例２で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図１に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0076] 実施例２の結果を表１に示す。

[0077] 〔実施例３〕

$Li_{4.8}Ag_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、$Ag_2S$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例３で使用した添加元素はＡｇ（Ａｇの第一イオン化エネルギー：７３１．０ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＡｇの含有量の比は、モル比で、０．１２５である。

[0078] 実施例３で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{4.8}Ag_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0079] 実施例３で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図１に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0080] 実施例３の結果を表１に示す。

[0081] 〔実施例４〕

$Li_{5.3}Mg_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、$MgCl_2$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例４で用いられた添加元素はＭｇ（Ｍｇの第一イオン化エネルギー：７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＭｇの含有量の比は、モル比で、０．０１９である。

[0082] 実施例４で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.3}Mg_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0083] 実施例４で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図２に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0084] 実施例４の結果を表１に示す。

[0085] 〔実施例５〕

$Li_{5.3}Ca_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、$CaCl_2$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例５で用いられた添加元素はＣａ（Ｃａの第一イオン化エネルギー：５８９．６ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＣａの含有量の比は、モル比で、０．０１９である。

[0086] 実施例５で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.3}Ca_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0087] 実施例５で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図２に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0088] 実施例５の結果を表１に示す。

[0089] 〔実施例６〕

$Li_{5.3}Ag_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、ＡｇＣｌ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例６で用いられた添加元素はＡｇ（Ａｇの第一イオン化エネルギー：７３１．０ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＡｇの含有量の比は、モル比で、０．０１９である。

[0090] 実施例６で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.3}Ag_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0091] 実施例６で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析したと結果を図２に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0092] 実施例６の結果を表１に示す。

[0093] 〔実施例７〕

$Li_{5.3}Y_{0.1}PS_{4.5}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、$Y_2S_3$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例７で用いられた添加元素はＹ（Ｙの第一イオン化エネルギー：６１５．６ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＹの含有量の比は、モル比で、０．０１９である。

[0094] 実施例７で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.3}Y_{0.1}PS_{4.5}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0095] 実施例７で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図２に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0096] 実施例７の結果を表１に示す。

[0097] 〔実施例８〕

$Li_{5.7}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.3}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、$MgCl_2$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点、管状電気炉にて硫化水素ガスに代えてアルゴン（Ａｒ）ガスを０．５Ｌ／分流通させた点、及び、導電率の測定を以下のように行った点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例８で用いられた添加元素はＭｇ（Ｍｇの第一イオン化エネルギー：７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＭｇの含有量の比は、モル比で、０．０１７である。

[0098] 導電率の測定は、次のように行った。実施例８で得られた硫化物固体電解質粉末を、十分に乾燥されたアルゴンガス（露点－６０℃以下）で置換されたグローブボックス内で、約６ｔ／ｃｍ^{2}の加重を加え一軸加圧成形し、直径１０ｍｍ、厚み約１ｍｍ～８ｍｍのペレットからなるリチウムイオン伝導率測定用サンプルを作製した。リチウムイオン伝導率の測定は、東陽テクニカ

株式会社製のソーラトロン１２５５Ｂを用いて、温度２５℃、周波数１００Ｈｚ～１ＭＨｚ、振幅１００ｍＶの条件下、交流インピーダンス法にて測定した。

[0099] 実施例８で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.7}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.3}$であることを確認した。

[0100] 実施例８で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図４に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。図４に示すように、実施例８で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析したところ、実施例１～７で得られた硫化物固体電解質と同様、２θ＝２５．１９°±１．００°、２９．６２°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の位置にピークを有していた。また、バックグラウンド強度が小さい影響で、２θ＝１５．３４°±１．００°及び１７．７４°±１．００°の位置に存在するピークも観測することができた。

[0101] 実施例８の結果を表２に示す。

[0102] 〔実施例９〕

$Li_{5.2}Mg_{0.6}PS_{4.8}Cl_{1.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、$MgCl_2$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点、管状電気炉にて硫化水素ガスに代えてアルゴン（Ａｒ）ガスを０．５Ｌ／分流通させた点、及び、導電率の測定を実施例８と同様に行った点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例９で用いられた添加元素はＭｇ（Ｍｇの第一イオン化エネルギー：７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＭｇの含有量の比は、モル比で、０．１１５である。

[0103] 実施例９で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.2}Mg_{0.6}PS_{4.8}Cl_{1.8}$であることを確認した。

[0104] 実施例９で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図４に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。実施例９で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析したところ、実施例１～７で得られた硫化物固体電解質と同様、２θ＝２５．１９°±１．００°、２９．６２°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の位置にピークを有していた。また、バックグラウンド強度が小さい影響で、２θ＝１５．３４°±１．００°及び１７．７４°±１．００°の位置に存在するピークも観測することができた。

[0105] 実施例９の結果を表２に示す。

[0106] 〔実施例１０〕

$Li_{5.6}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.2}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、$MgCl_2$粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点、管状電気炉にて硫化水素ガスに代えてアルゴン（Ａｒ）ガスを０．５Ｌ／分流通させた点、及び、導電率の測定を実施例８と同様に行った点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、実施例１０で用いられた添加元素はＭｇ（Ｍｇの第一イオン化エネルギー：７３７．３ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＭｇの含有量の比は、モル比で、０．０１８である。

[0107] 実施例１０で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.6}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.2}$であることを確認した。

[0108] 実施例１０で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図４に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。実施例１０で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析したところ、実施例１～７で得られた硫化物固体電解質と同様、２θ＝２５．１９°±１．００°、２９．６２°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の位置にピークを有

していた。また、バックグラウンド強度が小さい影響で、２θ＝１５．３４°±１．００°及び１７．７４°±１．００°の位置に存在するピークも観測することができた。

[0109] 実施例１０の結果を表２に示す。

[0110] 〔比較例１〕

$Li_{4.8}Na_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末、ＬｉＢｒ粉末、$Na_2S$粉末及びＮａＣｌ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、比較例１で用いられた添加元素はＮａ（Ｎａの第一イオン化エネルギー：４９５．７ＫＪ／ｍｏｌ）であり、Ｌｉの含有量に対するＮａの含有量の比は、モル比で、０．０１９である。

[0111] 比較例１で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{4.8}Na_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0112] 比較例１で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図３に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0113] 比較例１の結果を表１に示す。

[0114] 〔比較例２〕

$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$の組成となるように、$Li_2S$粉末、$P_2S_5$粉末、ＬｉＣｌ粉末及びＬｉＢｒ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、比較例２において添加元素は用いなかった。

[0115] 比較例２で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$であることを確認した。

[0116] 比較例２で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した

結果を図３に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。

[0117] 比較例２の結果を表１に示す。

[0118] 〔比較例３〕

$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$の組成となるように、Li_2S粉末、P_2S_5粉末及びＬｉＣｌ粉末を、全量で５ｇとなるように秤量した点、管状電気炉にて硫化水素ガスに代えてアルゴン（Ａｒ）ガスを０．５Ｌ／分流通させた点、及び、導電率の測定を実施例８と同様に行った点を除き、実施例１と同様にして、粉末状の硫化物固体電解質を製造し、硫化水素発生量及び導電率を測定した。なお、比較例３において添加元素は用いなかった。

[0119] 比較例３で得られた硫化物固体電解質の組成をＩＣＰ発光分析法で測定し、得られた硫化物固体電解質の組成が$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$であることを確認した。

[0120] 比較例３で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析した結果を図４に示す。なお、ＸＲＤ測定条件は実施例１と同様とした。比較例３で得られた硫化物固体電解質をＸ線回折法（ＸＲＤ）で分析したところ、比較例１及び２で得られた硫化物固体電解質と同様、２θ＝２５．１９°±１．００°、２９．６２°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°及び４７．２２°±１．００°の位置にピークを有していた。また、バックグラウンド強度が小さい影響で、２θ＝１５．３４°±１．００°及び１７．７４°±１．００°の位置に存在するピークも観測することができた。

[0121] 比較例３の結果を表２に示す。

[0122]

[表1]

表 1

	組成式	添加元素		導電率 (S/cm)	硫化水素発生量 (mL/g)
		種類	添加元素/Li (モル比)		
実施例 1	$Li_{4.8}Mg_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Mg	0.125	1.14×10^{-3}	0.13
実施例 2	$Li_{4.8}Ca_{0.6}PS_{4.7}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Ca	0.125	6.76×10^{-4}	0.14
実施例 3	$Li_{4.8}Ag_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Ag	0.125	2.56×10^{-3}	0.14
実施例 4	$Li_{5.3}Mg_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$	Mg	0.019	2.16×10^{-3}	0.17
実施例 5	$Li_{5.3}Ca_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.9}Br_{0.8}$	Ca	0.019	5.61×10^{-4}	0.16
実施例 6	$Li_{5.3}Ag_{0.1}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Ag	0.019	4.44×10^{-3}	0.16
実施例 7	$Li_{5.3}Y_{0.1}PS_{4.5}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Y	0.019	2.97×10^{-3}	0.09
比較例 1	$Li_{4.8}Na_{0.6}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	Na	0.019	3.33×10^{-3}	0.24
比較例 2	$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$	なし	0	4.08×10^{-3}	0.39

[0123] [表2]

表 2

	組成式	添加元素		導電率 (S/cm)	硫化水素発生量 (mL/g)
		種類	添加元素/Li (モル比)		
実施例 8	$Li_{5.7}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.3}$	Mg	0.017	2.38×10^{-3}	0.86
実施例 9	$Li_{5.2}Mg_{0.6}PS_{4.8}Cl_{1.8}$	Mg	0.115	2.18×10^{-3}	0.55
実施例 10	$Li_{5.6}Mg_{0.1}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	Mg	0.018	2.99×10^{-3}	0.94
比較例 3	$Li_{5.8}PS_{4.8}Cl_{1.2}$	なし	0	3.35×10^{-3}	>1.05*

＊ 測定限界以上

[0124] 表１及び２に示すように、実施例１～１０では、リン元素と、硫黄元素と、ハロゲン元素とを含むとともに、ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する結晶相を含む、硫化物固体電解質において、Ｌｉの一部を、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌ超１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する金属元素（Ａｇ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｙ）で置換することにより、置換前の硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導性を維持しつつ、置換前の硫化物固体電解質よりも硫化水素ガスの発生を抑制することができた。

請求の範囲

[請求項1] リチウム（Ｌｉ）元素と、リン（Ｐ）元素と、硫黄（Ｓ）元素と、少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素と、５２０．２ＫＪ／ｍｏｌより大きく１００７．３ＫＪ／ｍｏｌ未満の第一イオン化エネルギーを有する少なくとも一種の金属（Ｍ）元素とを含むとともに、

ＣｕＫα１線を用いて測定されるＸ線回折パターンにおいて、２θ＝２５．１９°±１．００°及び２９．６２°±１．００°の位置にピークを有する、硫化物固体電解質。

[請求項2] 前記少なくとも一種の金属（Ｍ）元素が、銀（Ａｇ）元素、マグネシウム（Ｍｇ）元素、カルシウム（Ｃａ）元素、イットリウム（Ｙ）元素のうちの少なくとも一種である、請求項１に記載の硫化物固体電解質。

[請求項3] 前記リン（Ｐ）元素の含有量に対する前記リチウム（Ｌｉ）元素の含有量の比が、モル比で、２．０以上６．５以下であり、

前記リン（Ｐ）元素の含有量に対する前記硫黄（Ｓ）元素の含有量の比が、モル比で、４．０以上５．５以下であり、

前記リン（Ｐ）元素の含有量に対する前記少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素の含有量の比が、モル比で、０．５０以上２．２以下であり、

前記リン（Ｐ）元素の含有量に対する前記金属（Ｍ）元素の含有量の比が、モル比で、０超２．０以下である、請求項１又は２に記載の硫化物固体電解質。

[請求項4] 前記リン（Ｐ）元素の含有量に対する前記リチウム（Ｌｉ）元素及び前記金属（Ｍ）元素の合計含有量の比が、モル比で、２．２以上６．７以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質。

[請求項5] 前記リチウム（Ｌｉ）元素の含有量に対する前記金属（Ｍ）元素の含有量の比が、モル比で、０より大きく１．０以下である、請求項１

～４のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質。

[請求項6] 前記少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素が、塩素（ＣｌＩ）元素及び臭素（Ｂｒ）元素のうちの少なくとも一種である、請求項１～５のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質。

[請求項7] 下記式：

$Li_aM_bPS_cX_d$

［式中、Ｘは、前記少なくとも一種のハロゲン（Ｘ）元素であり、Ｍは、前記少なくとも一種の金属（Ｍ）元素であり、ａは３．０以上６．５以下であり、ｂは、０より大きく２．０以下であり、ｃは３．５以上５．５以下であり、ｄは０．５０以上３．０以下である。］

で表される組成を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質。

[請求項8] 前記Ｘ線回折パターンにおいて、２θ＝１５．３４°±１．００°、１７．７４°±１．００°、３０．９７°±１．００°、４４．３７°±１．００°、４７．２２°±１．００°及び５１．７０°±１．００°から選択される位置にピークを有する、請求項１～７のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質。

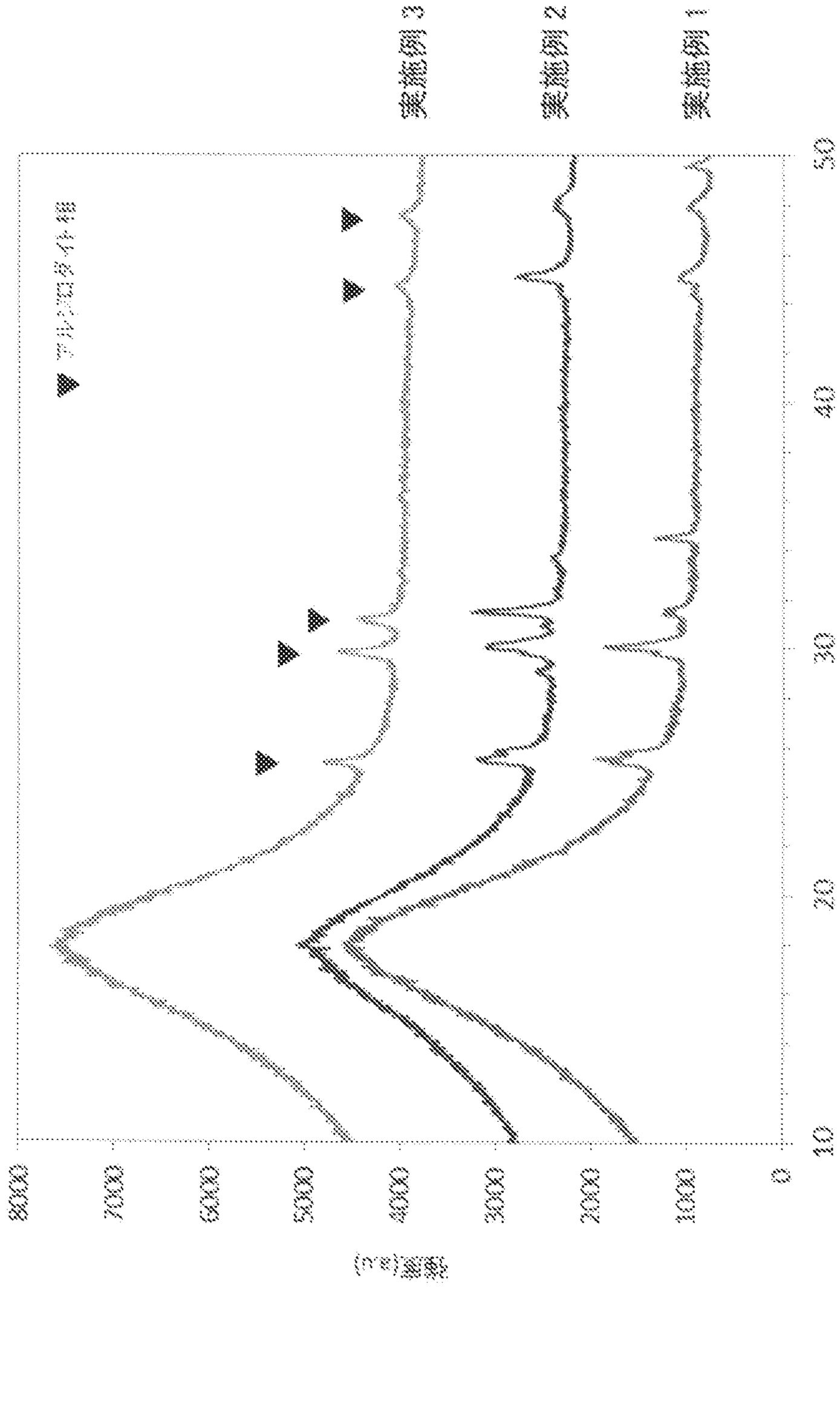
[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質と活物質とを含む電極合材。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質と分散媒とを含むスラリー。

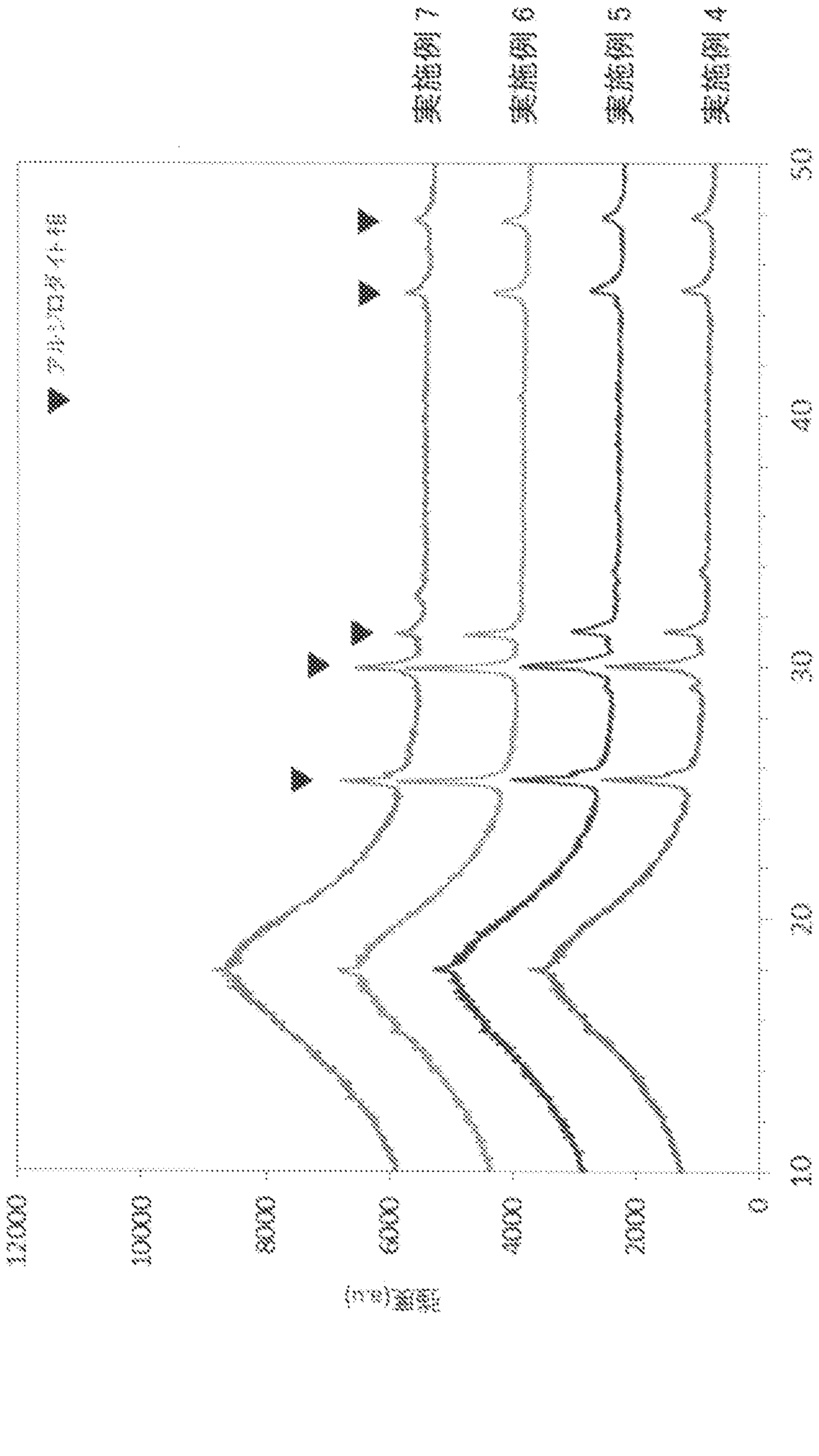
[請求項11] 正極層と、負極層と、前記正極層及び前記負極層の間に位置する固体電解質層とを備える電池であって、

前記固体電解質層が、請求項１～８のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質を含む、前記電池。

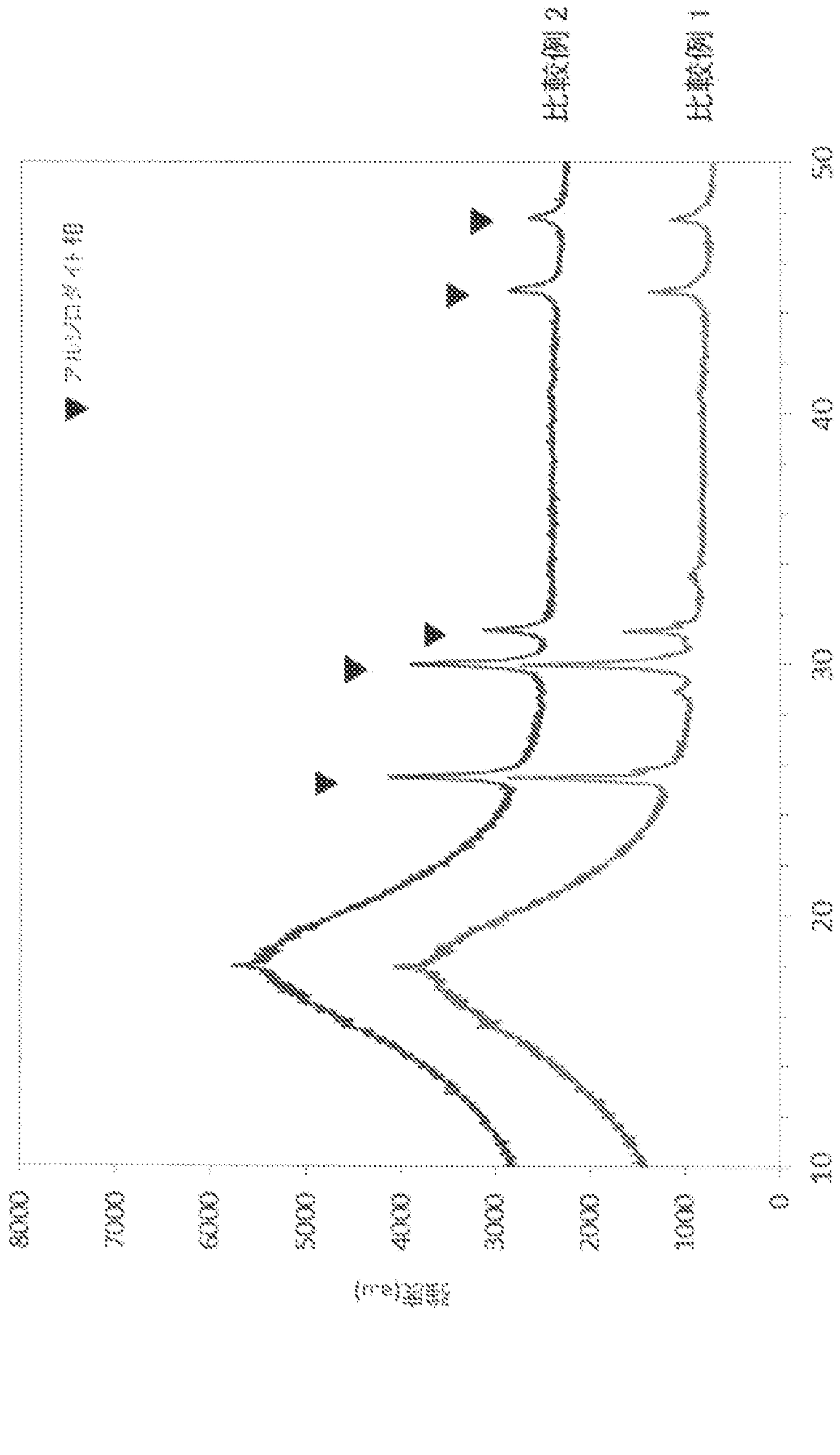
[図1]



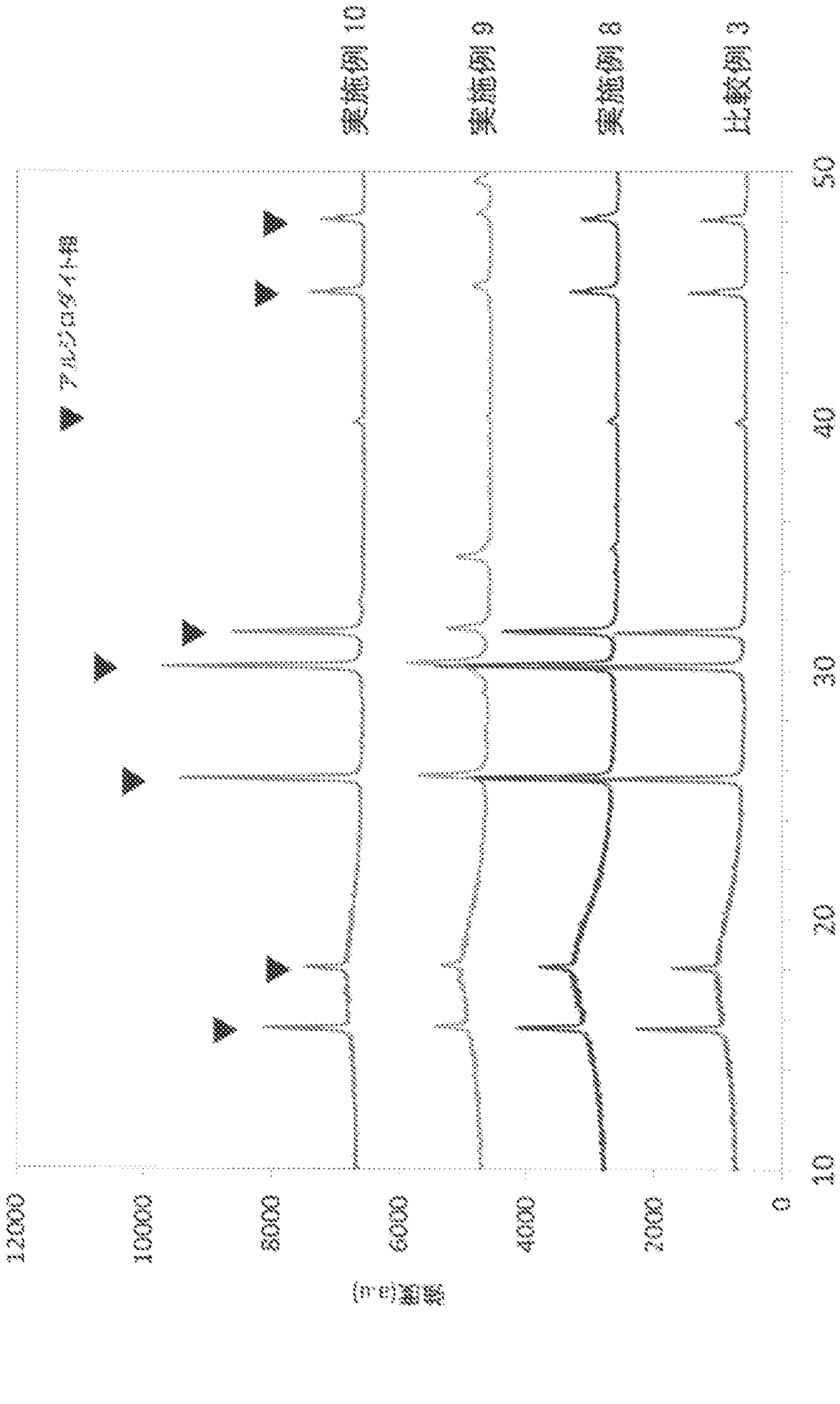
[図2]


実施例7
実施例6
実施例5
実施例4
550
60
30
2θ (deg)
0
10
20
12000
10000
8000
6000
4000
2000
強度(a.u.)

[図3]


比較例2
比較例1
実施例4
2θ (deg)
10
20
30
40
50
強度(cps)
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
80000

[図4]


実施例10
実施例9
実施例8
比較例3
50
40
30
28 (day)
20
10
0
120000
100000
80000
60000
40000
20000
強度(a.u.)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B 1/10(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i
FI: H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M6/18 A; H01M6/18 C; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058
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)
H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62; H01M6/18; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

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	WO 2018/164224 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraphs [0012]-[0119], fig. 1-12	1, 5-6, 8-11
A	paragraphs [0012]-[0119], fig. 1-12	2-4, 7
A	WO 2018/047565 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 15 March 2018 (2018-03-15)	2-4, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 February 2021 (22.02.2021)	02 March 2021 (02.03.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/046284

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/164224 A1	13 Sep. 2018	US 2020/0006808 A1 paragraphs [0034]-[0260], fig. 1-12	
WO 2018/047565 A1	15 Mar. 2018	WO 2018/047566 A1 US 2019/0140313 A1 US 2019/0140314 A1 US 2019/0305371 A1 EP 3511948 A1 EP 3511949 A1 CN 109690696 A CN 109690697 A KR 10-2019-0051962 A KR 10-2019-0058467 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046284

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 1/10(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 6/18(2006.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i
FI: H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M6/18 A; H01M6/18 C; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62; H01M6/18; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

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

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

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）

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
X	WO 2018/164224 A1 (出光興産株式会社) 13.09.2018 (2018-09-13) [0012]-[0119],図1-12	1,5-6,8-11
A	[0012]-[0119],図1-12	2-4,7
A	WO 2018/047565 A1 (出光興産株式会社) 15.03.2018 (2018-03-15)	2-4,7

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“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
“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
“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）
“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
“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
22.02.2021	02.03.2021

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）
木村　励 5G 4092

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2020/046284

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/164224 A1	13.09.2018	US 2020/0006808 A1 [0034]-[0260],Figs.1-12	
WO 2018/047565 A1	15.03.2018	WO 2018/047566 A1 US 2019/0140313 A1 US 2019/0140314 A1 US 2019/0305371 A1 EP 3511948 A1 EP 3511949 A1 CN 109690696 A CN 109690697 A KR 10-2019-0051962 A KR 10-2019-0058467 A	