

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/030436 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028838

(22) 国際出願日: 2017年8月8日(08.08.2017)

(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 2016-157888 2016年8月10日(10.08.2016) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宇都野 太 (UTSUNO, Futoshi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 寺井恒太(TERAII, Kota); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人平和国際特許事務所 (HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番地 芝信神田ビル3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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質

(57) Abstract: A sulfide solid electrolyte which contains lithium, phosphorus, sulfur and one or more elements X selected from the group consisting of halogen elements and chalcogen elements excluding sulfur, and which has an argyrodite crystal structure. With respect to this sulfide solid electrolyte, the molar ratio a of lithium to phosphorus (Li/P), the molar ratio b of sulfur to phosphorus (S/P) and the molar ratio c of the elements X to phosphorus (X/P) satisfy the following formulae (1)-(3). $5.0 \leq a \leq 7.1$ (1) $1.0 < a - b \leq 1.5$ (2) $6.5 \leq a + c < 7.1$ (3) (In the formulae, $b > 0$ and $c > 0$.)

(57) 要約: リチウムと、リンと、硫黄と; 硫黄を除くカルコゲン元素及びハロゲン元素からなる群より選択される1種以上の元素Xと、を含み、アルジロダイト型結晶構造を含み、リチウムのリンに対するモル比 a (Li/P)、硫黄のリンに対するモル比 b (S/P) 及び元素Xのリンに対するモル比 c (X/P) が、下記式(1)~(3)を満たす、硫化物固体電解質。 $5.0 \leq a \leq 7.1$ (1) $1.0 < a - b \leq 1.5$ (2) $6.5 \leq a + c < 7.1$ (3) (式中、 $b > 0$ 且つ $c > 0$ を満たす。)

WO 2018/030436 A1

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、電極合材及びリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及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。該電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン電池が注目を浴びている。

現在市販されているリチウムイオン電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質に変えて、電池を全固体化したリチウムイオン電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0003] リチウムイオン電池に用いられる固体電解質として、硫化物固体電解質が知られている。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が、その1つとしてアルジロダイト (Argyrodite) 結晶構造がある(特許文献1～5、非特許文献1～3)。

アルジロダイト結晶構造は、安定性が高い結晶であり、また、イオン伝導度の高いものも存在する。しかしながら、量産化可能な製造方法の開発やイオン伝導度のさらなる改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2010-540396号公報

特許文献2：国際公開WO2015/011937

特許文献3：国際公開WO2015/012042

特許文献4：特開2016-24874号公報

特許文献5：国際公開WO2016/104702

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Angew. chem Vol. 47 (2008), No. 4, P. 755-758

非特許文献2：Phys. Status. Solidi Vol. 208 (2011), No. 8, P. 1804-1807

非特許文献3：Solid State Ionics Vol. 221 (2012) P. 1-5

発明の概要

[0006] 本発明の目的の1つは、イオン伝導度の高い、アルジロダイト型結晶構造を含む、新規な硫化物固体質を提供することである。

[0007] 本発明の一実施形態によれば、リチウムと、リンと、硫黄と、硫黄を除くカルコゲン元素及びハロゲン元素からなる群より選択される1種以上の元素Xと、を含み、

アルジロダイト型結晶構造を含み、

前記リチウムのリンに対するモル比a (Li/P)、前記硫黄のリンに対するモル比b (S/P) 及び前記元素Xのリンに対するモル比c (X/P) が、下記式(1)～(3)を満たす、硫化物固体電解質が提供される。

$$5. 0 \leq a \leq 7. 1 \quad (1)$$

$$1. 0 < a - b \leq 1. 5 \quad (2)$$

$$6. 5 \leq a + c < 7. 1 \quad (3)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 0$ を満たす。)

[0008] 本発明の一実施形態によれば、イオン伝導度の高い、アルジロダイト型結晶構造を含む、新規な硫化物固体電解質が提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1で得た中間体のX線回折パターンである。

[図2]実施例1で得た硫化物固体電解質のX線回折パターンである。

[図3]比較例7の混合粉末のX線回折パターンである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態に係る硫化物固体電解質は、リチウムと、リンと、硫黄と、硫黄を除くカルコゲン元素及びハロゲン元素からなる群より選択される1種以上の元素Xと、を含む。そして、リチウムのリンに対するモル比a (Li/P)、硫黄のリンに対するモル比b (S/P)及び元素Xのリンに対するモル比c (X/P)が、下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とする。

$$5. \quad 0 \leq a \leq 7.1 \quad (1)$$

$$1. \quad 0 < a - b \leq 1.5 \quad (2)$$

$$6. \quad 5 \leq a + c < 7.1 \quad (3)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 0$ を満たす。)

[0011] 一般的なアルジロダイト結晶を含む硫化物固体電解質の化学量論組成は、 $Li_{7-x}P S_{6-x}X_x$ で表される。本実施形態の硫化物固体電解質は、一般的な組成と異なる組成を有する。Sの組成ずれを α 、Xの組成ずれを β とした場合、本実施形態の硫化物固体電解質の組成は $Li_{7-x}P S_{6-x+\alpha}X_{x+\beta}$ で表される。この場合において、上記式(2)の $a - b$ は、 $a - b = 7 - x - (6 - x + \alpha) = 1 - \alpha$ となり、Sの組成ずれと相関する値であり、上記式(3)の $a + c$ は、 $a + c = 7 - x + x + \beta = 7 + \beta$ となり、Xの組成ずれと相関する値である。

式(2)の $1. \quad 0 < a - b \leq 1.5$ は、 $1. \quad 0 < 1 - \alpha \leq 1.5$ となり、さらに式を変形すると $-0.5 \leq \alpha < 0$ となる。即ち、本実施形態の硫化物固体電解質は、一般的なアルジロダイト結晶を含む硫化物固体電解質よりも、S(硫黄)の一部が欠陥した硫化物固体電解質である。

[0012] 硫黄を除くカルコゲン元素としては、酸素(O)、セレン(Se)、テルル(Te)等が挙げられる。

また、ハロゲン元素としては、F、Cl、Br、I等が挙げられる。

上記式 (2) は、 $1.0 < a - b \leq 1.4$ であることが好ましく、 $1.0 < a - b \leq 1.3$ であることがより好ましい。

上記式 (3) は、 $6.7 \leq a + c < 7.1$ であると好ましく、 $6.85 \leq a + c < 7.1$ であるとより好ましい。

本実施形態の硫化物固体電解質では、上記式 (1)、上記式 (2) が $1.0 < a - b \leq 1.5$ および上記式 (3) が $6.5 \leq a + c < 7.1$ の場合には、イオン伝導度が 5.1 mS/cm 以上である。上記式 (1)、上記式 (2) が $1.0 < a - b \leq 1.4$ および上記式 (3) が $6.7 \leq a + c < 7.1$ の場合には、イオン伝導度が 5.8 mS/cm 以上と、より高くすることができる。さらに、上記式 (1)、上記式 (2) が $1.0 < a - b \leq 1.3$ および上記式 (3) が $6.85 \leq a + c < 7.1$ の場合には、イオン伝導度が 6.9 mS/cm 以上と、さらに高くすることができる。

[0013] 硫化物固体電解質における各元素のモル比や組成は、ICP発光分析法で測定することができる。ICP発光分析法の測定方法は、実施例に記載する。

各元素のモル比は、原料における各元素の含有量を調製することにより制御できる。

[0014] 元素Xのイオン半径が小さいほどアルジロナイト型結晶構造中に含まれる元素Xが多くなり、イオン伝導度が高くなることから、リチウムのリンに対するモル比aは、元素Xのイオン半径により調整することが好ましい。元素Xは、イオン半径の大きさにより、下記の3つの群 (X_1 , X_2 及び X_3) に分類できる。

X_1 : F、Cl、O

X_2 : Br

X_3 : I、Se、Te

元素Xにおいて、元素 X_1 の占めるモル比が最も大きい場合、上記式 (1) は、 $5.2 \leq a \leq 6.5$ であることが好ましく、 $5.25 \leq a \leq 6.4$ であることがより好ましい。また、元素Xにおいて、元素 X_2 の占めるモル比が最

も大きい場合、上記式(1)は、 $5.2 \leq a \leq 6.8$ であることが好ましく、 $5.3 \leq a \leq 6.6$ であることがより好ましい。また、元素Xにおいて、元素X₃の占めるモル比が最も大きい場合、上記式(1)は、 $5.5 \leq a \leq 7.0$ であることが好ましく、 $5.5 \leq a \leq 6.8$ であることがより好ましい。

[0015] 元素Xは、ハロゲン元素のみで構成されていることが好ましい。

上記リンは硫化物固体電解質の骨格構造を構成する元素である。

[0016] 本実施形態の硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造を含む。硫化物固体電解質の一部がアルジロダイト型結晶構造であっても、全部がアルジロダイト型結晶構造であってもよい。

本実施形態の硫化物固体電解質は、例えば、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 25.2 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $29.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有することにより、アルジロダイト型結晶構造を有していると判断できる。 $2\theta = 25.2 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $29.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークは、アルジロダイト型結晶構造に由来するピークである。アルジロダイト型結晶構造は、 PS_4^{3-} を主たる骨格の単位構造とし、その周辺にリチウム元素(Li)で囲まれた硫黄元素(S)やハロゲン元素(X)が配置されている構造である。

アルジロダイト型結晶構造の回折ピークは、例えば、 $2\theta = 15.3 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $17.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $31.1 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $44.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $47.7 \pm 0.5 \text{ deg}$ にも現れることがある。本実施形態の硫化物固体電解質は、これらのピークを有していてもよい。

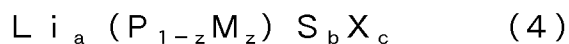
[0017] なお、本願において回折ピークの位置は、中央値をAとした場合、 $A \pm 0.5 \text{ deg}$ で判定しているが、 $A \pm 0.3 \text{ deg}$ であることが好ましい。例えば、上述した $2\theta = 25.2 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの場合、中央値Aは 25.2 deg であり、 $2\theta = 25.2 \pm 0.3 \text{ deg}$ の範囲に存在することが好ましい。本願における他のすべての回折ピーク位置の判定についても同様である。

[0018] アルジロダイト型結晶構造としては、例えば、非特許文献1～3、特表2010-540396号公報、特開2011-096630号公報、特開2013-211171号公報に開示されている結晶構造を挙げることができる。

[0019] 本実施形態の硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造以外の結晶構造を含んでいてもよい。一般に硫化物固体電解質中には、多種の結晶成分及び非晶質成分が混在している。本実施形態において、結晶構造を含む硫化物固体電解質は、X線回折測定においてX線回折パターンに、硫化物固体電解質由来のピークが観測される硫化物固体電解質である。また、残留原料が含まれている場合も考えられる。

[0020] 本実施形態の硫化物固体電解質は、上記リチウム、リン、硫黄及び元素Xの他に、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb、Bi等の元素を含んでいてもよい。硫化物固体電解質が、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及びBiからなる群より選択される1以上の元素Mを含む場合、上記(1)～(3)における各元素のモル比は、元素Mとリンの合計に対するモル比とする。例えば、リチウムのリンに対するモル比 a (Li/P)は、 $Li / (P + M)$ とする。

[0021] 本実施形態の硫化物固体電解質は、例えば、下記式(4)で表される組成を満たすことが好ましい。



(式中、Mは、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及びBiからなる群より選択される1以上の元素であり、Xは、F、Cl、Br、I、O、Se及びTeからなる群から選択される1以上の元素である。 $a \sim c$ は上記式(1)～(3)を満たす。 z は $0 \leq z \leq 0.3$ である。)

[0022] 式(4)において、X全体に対する上記元素 X_1 の占めるモル比が最も大きい場合、 a は、 $5.2 \leq a \leq 6.5$ であることが好ましく、 $5.25 \leq a \leq 6.4$ であることがより好ましい。また、元素 X_2 の占めるモル比が最も大きい場合、 a は、 $5.2 \leq a \leq 6.8$ であることが好ましく、 $5.3 \leq a \leq 6$

、6であることがより好ましい。元素 X_3 の占めるモル比が最も大きい場合、 a は、 $5 \leq a \leq 7$ 、0であることが好ましく、 $5 \leq a \leq 6$ 、8であることがより好ましい。

[0023] 式(4)の X はF、Cl、Br及びIから選択される1以上のハロゲン元素であることが好ましい。これにより、ハロゲン元素がアルジロナイト型結晶構造中に取り込まれて、イオン伝導性が高くなる。ハロゲン元素を2種以上含む場合、各元素の含有比は限定されない。

z は0が好ましい。

[0024] また、本実施形態の硫化物固体電解質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ degに回折ピーク（アルジロナイト型結晶構造に起因する回折ピークではない）を有しないか、有する場合には下記式(5)を満たすことが好ましい。

$$0 < I_A / I_B < 0.05 \quad (5)$$

(式中、 I_A は $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ degのうちアルジロナイト型結晶構造の回折ピークではないものの回折ピークの強度を表し、 I_B は $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ degの回折ピークの強度を表す。)

[0025] I_A で特定される結晶構造(以下、 Li_3PS_4 結晶構造という。)は、低イオン伝導性であるため、固体電解質のイオン伝導度を低下させる。上記式(5)は、アルジロナイト型結晶構造に比して、 Li_3PS_4 結晶構造の量が相対的に少ないことを表す。式(5)は、 $0 < I_A / I_B < 0.03$ であることがより好ましく、 $0 < I_A / I_B < 0.02$ であることがさらに好ましい。

なお、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ degのいずれかは、通常、比較的ピーク強度の強いアルジロナイト型結晶構造の回折ピークと重なるため測定できない場合がある。従って、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ degのうちアルジロナイト型結晶構造の回折ピークではないものとは、通常、観測されるこれら2つのピ

ークのうち強度の弱い方を意味する。

[0026] 本実施形態の硫化物固体電解質は、後述する原料の混合物に、機械的応力を加えて反応させることにより、中間体を作製する工程と、中間体を熱処理して結晶化する工程を有する製造方法により作製できる。

[0027] 使用する原料は、製造する硫化物固体電解質が必須として含む元素、すなわち、リチウム、リン、硫黄及び元素Xを全体として含む2種以上の化合物又は単体を組み合わせて使用する。

[0028] リチウムを含む原料としては、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) 等のリチウム化合物、及びリチウム金属単体等が挙げられる。中でも、リチウム化合物が好ましく、硫化リチウムがより好ましい。

上記硫化リチウムは、制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、特開平7-330312号公報、特開平9-283156号公報、特開2010-163356号公報、特開2011-84438号公報に記載の方法により製造することができる。

具体的には、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを70℃~300℃で反応させて、水酸化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる(特開2010-163356号公報)。

また、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを10℃~100℃で反応させて、水酸化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる(特開2011-84438号公報)。

[0029] リンを含む原料としては、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、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 等のリン化合物、及びリン単体等が挙げられる。これらの中でも、硫化リンが好ましく、五硫化二リン (P_2S_5) がより好ましい。五硫化二リン (P_2S_5) 等のリン化合物、リン単体は、工業的に製造され、販売されているものであれば、限定なく使用することができる。

[0030] 元素Xを含む原料としては、例えば、下記式(6)で表される、ハロゲン化合物を含むことが好ましい。



[0031] 式(6)中、Mは、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、リン(P)、硫黄(S)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、セレン(Se)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)、テルル(Te)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、又はこれらの元素に酸素元素、硫黄元素が結合したものを示し、リチウム(Li)又はリン(P)が好ましく、リチウム(Li)がより好ましい。

Xは、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、及びヨウ素(I)から選択されるハロゲン元素である。

また、lは1又は2の整数であり、mは1~10の整数である。mが2~10の整数の場合、すなわち、Xが複数存在する場合は、Xは同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、後述するSiBrCl₃は、mが4であって、XはBrとClという異なる元素からなるものである。

[0032] 上記式(6)で表されるハロゲン化合物としては、具体的には、NaI、NaF、NaCl、NaBr等のハロゲン化ナトリウム；LiF、LiCl、LiBr、LiI等のハロゲン化リチウム；BCl₃、BBr₃、BI₃等のハロゲン化ホウ素；AlF₃、AlBr₃、AlI₃、AlCl₃等のハロゲン化アルミニウム；SiF₄、SiCl₄、SiCl₃、Si₂Cl₆、SiBr₄、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、SiI₄等のハロゲン化ケイ素；PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、PBr₃、POBr₃、PI₃、P₂Cl₄、P₂I₄等のハロゲン化リン；SF₂、SF₄、SF₆、S₂F₁₀、SCl₂、S₂Cl₂、S₂Br₂等のハロゲン化硫黄；GeF₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂等のハロゲン化ゲルマニウム；AsF₃、AsCl₃、AsBr₃、AsI₃、AsF₅等のハロゲン化ヒ素；SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄等のハロゲン化セレン；SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF

2、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 SnI_2 等のハロゲン化スズ； SbF_3 、 SbCl_3 、 SbBr_3 、 SbI_3 、 SbF_5 、 SbCl_5 等のハロゲン化アンチモン； TeF_4 、 Te_2F_{10} 、 TeF_6 、 TeCl_2 、 TeCl_4 、 TeBr_2 、 TeBr_4 、 TeI_4 等のハロゲン化テルル； PbF_4 、 PbCl_4 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 等のハロゲン化鉛； BiF_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 、 BiI_3 等のハロゲン化ビスマス等が挙げられる。

[0033] 中でも、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI) 等のハロゲン化リチウム、五塩化リン (PCl_5)、三塩化リン (PCl_3)、五臭化リン (PBr_5)、三臭化リン (PBr_3) 等のハロゲン化リンが好ましく挙げられる。中でも、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等のハロゲン化リチウム、 PBr_3 が好ましく、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等のハロゲン化リチウムがより好ましく、 LiCl と LiBr がさらに好ましい。

ハロゲン化合物は、上記の化合物の中から一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。すなわち上記の化合物の少なくとも1つを用いることができる。また、この場合において、ハロゲン元素は、上記のハロゲン元素の中から一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 本実施形態では、リチウム化合物、リン化合物、及びハロゲン化合物を含み、該リチウム化合物、及びリン化合物の少なくとも一方が硫黄元素を含むことが好ましく、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとの組合せがより好ましく、硫化リチウムと五硫化二リンとハロゲン化リチウムの組合せが更に好ましい。

[0035] 本実施形態においては、上記の原料に機械的応力を加えて反応させ、中間体とする。ここで、「機械的応力を加える」とは、機械的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械的応力を加える手段としては、例えば、遊星ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉砕機や、混練機等を挙げることができる。

従来技術（例えば、特許文献2等）では、原料粉末の結晶性を維持できる程度に粉碎混合している。一方、本実施形態では原料に機械的応力を加えて反応させ、ガラス成分を含む中間体とすることが好ましい。すなわち、従来技術よりも強い機械的応力により、原料粉末の少なくとも一部が結晶性を維持できない状態まで粉碎混合する。これにより、中間体の段階でアルジロダイト型結晶構造の基本骨格である PS_4 構造を生じさせ、かつ、ハロゲンを高分散させることができる。その結果、次工程の熱処理時に、安定相であるアルジロダイト型結晶構造となる際に、ハロゲンがアルジロダイト型結晶構造に取り込まれ易くなる。また、領域毎に異なる相を経ないため、 Li_3PS_4 結晶構造等の低イオン伝導相が生じにくいと推定している。これにより、本実施形態の硫化物固体電解質は高いイオン伝導度を発現すると推定している。

尚、中間体がガラス（非晶質）成分を含むことは、XRD測定において非晶質成分に起因するブロードなピーク（ハローパターン）の存在により確認できる。

また、本実施形態の硫化物固体電解質は、特許文献1のように原料を550°Cで6日間も加熱する必要はないため、量産性が高い。

[0036] イオン伝導度の高い硫化物固体電解質とは、アルジロダイト型結晶構造中でリチウムが動き易い硫化物固体電解質である。本実施形態の硫化物固体電解質は、S（硫黄）の一部が欠陥した硫化物固体電解質であり、アルジロダイト型結晶構造の非架橋アニオンサイトにSの欠陥が生じていると推定される。当該欠陥があることでアルジロダイト型結晶構造中のリチウム量が減り、リチウムの拡散が起こり易くなって、高いイオン伝導度が得られる。

[0037] 尚、ガラス成分を含む中間体を経由せずに、原料から直接、アルジロダイト型結晶構造を含む硫化物固体電解質を製造する場合、イオン伝導度の高い硫化物固体電解質を得るのは難しい。原料から直接、硫化物固体電解質を製造する場合には、熱処理中にS（硫黄）が飛び易く、未反応のハロゲン化リチウムが残存し易いためである。未反応のハロゲン化リチウムが残存するこ

とで、アルジロナイト結晶構造にハロゲンが入っていかず、また、得られる硫化物固体電解質中に Li_3PS_4 相などの低伝導相が析出し易い。

ガラス成分を含む中間体を製造し、原子レベルで材料を混ぜ合わせることで、ガラス成分を含む中間体の熱処理中において、Sが飛ぶこと無く、未反応ハロゲン化リチウムの残存も生じず、低伝導相の析出を防ぐことができる。

[0038] 粉砕混合の条件としては、例えば、粉砕機として遊星ボールミル機を使用した場合、回転速度を数十～数百回転/分とし、0.5時間～100時間処理すればよい。より具体的に、本願実施例で使用した遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-7）の場合、遊星ボールミルの回転数は350rpm以上400rpm以下が好ましく、360rpm以上380rpm以下がより好ましい。

粉砕メディアであるボールは、例えば、ジルコニア製ボールを使用した場合、その直径は0.2～20mmが好ましい。

[0039] 粉砕混合で作製した中間体を、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、熱処理する。熱処理温度は350～650℃が好ましく、400～550℃がより好ましい。

従来技術（例えば、特許文献2～5）では、硫化水素気流下で原料混合物を焼成している。これにより、焼成時に硫黄が補完されるため、加熱による硫黄欠損が抑制されると考える。一方、本実施形態では硫化水素不存在下で熱処理することができる。この場合、従来技術の固体電解質よりも硫黄の含有量が少なくなり、結晶構造中に硫黄の欠損が生じることでイオン伝導度の高い硫化物固体電解質が得られると考えている。

[0040] 例えば、本実施形態の硫化物固体電解質の原料として、硫化リチウム、五硫化ニリン、ハロゲン化リチウムを使用する場合には、投入原料のモル比を、硫化リチウム：五硫化ニリン：ハロゲン化リチウム＝37～88：8～25：0.1～50とすることができる。これらの原料に、機械的応力を加えて反応させ、中間体とした後、上述したように硫化水素不存在下で熱処理す

ることで、上記式(1)～(3)を満たす本実施形態の硫化物固体電解質を得ることができる。

また、投入原料の種類やモル比を調整することによっても、上記式(1)～(3)を満たす本実施形態の硫化物固体電解質を得ることが可能である。例えば、硫化リンを使用する場合に、五硫化二リン(P_2S_5)の一部又は全部を三硫化二リン(P_2S_3)とすることが挙げられる。その他、リン源として単体リン(P)を用いることや、リチウム源として金属リチウム(Li)を用いることなどが考えられる。いずれも、 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiX の3つの原料から計算される量論比から、相対的に硫黄を少なくするものである。

[0041] 本実施形態の硫化物固体電解質は、リチウムイオン二次電池等の固体電解質層、正極、負極等に用いることができる。

[0042] [電極合材]

本発明の一実施形態に係る電極合材は、上述した本発明の硫化物固体電解質と、活物質を含む。又は、本発明の硫化物固体電解質により製造される。活物質として負極活物質を使用すると負極合材となる。一方、正極活物質を使用すると正極合材となる。

[0043] ・負極合材

本発明の硫化物固体電解質に負極活物質を配合することにより負極合材が得られる。

負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属材料等を使用することができる。これらのうち2種以上からなる複合体も使用できる。また、今後開発される負極活物質も使用することができる。

また、負極活物質は電子伝導性を有していることが好ましい。

炭素材料としては、グラファイト(例えば、人造黒鉛)、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロピーズ(MCMB)、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛及び難黒鉛化性炭素等が挙げられる。

金属材料としては、金属単体、合金、金属化合物が挙げられる。当該金属単体としては、金属ケイ素、金属スズ、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミニウムが挙げられる。当該合金としては、ケイ素、スズ、リチウム、インジウム及びアルミニウムのうち少なくとも1つを含む合金が挙げられる。当該金属化合物としては、金属酸化物が挙げられる。金属酸化物は、例えば酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アルミニウムである。

[0044] 負極活物質と固体電解質の配合割合は、負極活物質：固体電解質＝95重量%：5重量%～5重量%：95重量%が好ましく、90重量%：10重量%～10重量%：90重量%がより好ましく、85重量%：15重量%～15重量%：85重量%がさらに好ましい。

負極合材における負極活物質の含有量が少なすぎると電気容量が小さくなる。また、負極活物質が電子伝導性を有し、導電助剤を含まないか、又は少量の導電助剤しか含まない場合には、負極内の電子伝導性（電子伝導パス）が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考えられる。一方、負極合材における負極活物質の含有量が多すぎると、負極内のイオン伝導性（イオン伝導パス）が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考えられる。

[0045] 負極合材は導電助剤をさらに含有することができる。

負極活物質の電子伝導性が低い場合には、導電助剤を添加することが好ましい。導電助剤は、導電性を有していればよく、その電子伝導度は、好ましくは $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 以上である。

導電助剤の具体例としては、好ましくは炭素材料、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む物質であり、より好ましくは導電性が高い炭素単体、

炭素単体以外の炭素材料；ニッケル、銅、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、ルテニウム、金、白金、ニオブ、オスニウム又はロジウムを含む金属単体、混合物又は化合物である。

なお、炭素材料の具体例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック；黒鉛、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは単独でも2種以上でも併用可能である。なかでも、電子伝導性が高いアセチレンブラック、デンカブラック、ケッチェンブラックが好適である。

[0046] 負極合材が導電助剤を含む場合の導電助剤の合材中の含有量は、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～20質量%である。導電助剤の含有量が少なすぎると、負極の電子伝導性が低下してレート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考ええる。一方、導電助剤の含有量が多すぎると、負極活物質の量及び／又は固体電解質の量が少なくなる。負極活物質の量が少なくなると電気容量が低下すると推測する。また、固体電解質の量が少なくなると負極のイオン伝導性が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考ええる。

[0047] 負極活物質と固体電解質を互いに密に結着させるため、さらに結着剤を含んでもよい。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

[0048] 負極合材は、固体電解質と負極活物質、並びに任意の導電助剤及び／又は結着剤を混合することで製造できる。

混合方法は限定されないが、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混合する乾式混合；及び有機溶媒中に原料を分散させた後に、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、フィルミックスを用いて混合し、その後溶媒を除去する湿式混合を適用することができる。これらのうち、負極活物質粒子を破壊しないために湿式混合が好ましい。

[0049] ・正極合材

本発明の固体電解質に正極活物質を配合することにより正極合材が得られる。

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、電池分野において正極活物質として公知のものが使用できる。また、今後開発される正極活物質も使用することができる。

[0050] 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。硫化物には、金属硫化物、非金属硫化物が含まれる。

金属酸化物は、例えば遷移金属酸化物である。具体的には、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ （ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）、 $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$ 、 $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$ 、 $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ （ここで、 $0 \leq Y < 1$ ）、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ （ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ 、 $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ （ここで、 $0 < Z < 2$ ）、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 CuO 、 $Li(Ni_aCo_bAl_c)O_2$ （ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）等が挙げられる。

金属硫化物としては、硫化チタン（ TiS_2 ）、硫化モリブデン（ MoS_2 ）、硫化鉄（ FeS 、 FeS_2 ）、硫化銅（ CuS ）及び硫化ニッケル（ Ni_3S_2 ）等が挙げられる。

その他、金属酸化物としては、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）、鉛酸ビスマス

($\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$) 等が挙げられる。

非金属硫化物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

上記の他、セレン化ニオブ (NbSe_3)、金属インジウム、硫黄も正極活物質として使用できる。

[0051] 正極合材は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。

導電助剤は、負極合材と同様である。

[0052] 正極合材の固体電解質及び正極活物質の配合割合、導電助剤の含有量、並びに正極合材の製造方法は、上述した負極合材と同様である。

[0053] [リチウムイオン電池]

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、上述した本発明の硫化物固体電解質及び電極合材のうち少なくとも1つを含む。又は、本発明の硫化物固体電解質及び電極合材のうち少なくとも1つにより製造される。

リチウムイオン電池の構成は限定されないが、一般に、負極層、電解質層及び正極層をこの順に積層した構造を有する。以下、リチウムイオン電池の各層について説明する。

[0054] (1) 負極層

負極層は、好ましくは本発明の負極合材から製造される層である。

又は、負極層は、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、100nm以上5mm以下が好ましく、1 μm 以上3mm以下がより好ましく、5 μm 以上1mm以下がさらに好ましい。

負極層は公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法(静電スプレー法、静電スクリーン法等)により製造することができる。

[0055] (2) 電解質層

電解質層は、固体電解質を含む層又は固体電解質から製造された層である。当該固体電解質は限定されないが、好ましくは本発明の硫化物固体電解質である。

電解質層は、固体電解質のみからなってもよく、さらにバインダーを含ん

でもよい。当該バインダーとしては、本発明の負極合材の結着剤と同じものが使用できる。

[0056] 電解質層の厚さは、0.001mm以上1mm以下であることが好ましい。

電解質層の固体電解質は、融着していてもよい。融着とは、固体電解質粒子の一部が溶解し、溶解した部分が他の固体電解質粒子と一体化することを意味する。また、電解質層は、固体電解質の板状体であってもよく、当該板状体は、固体電解質粒子の一部又は全部が溶解し、板状体になっている場合も含む。

電解質層は、公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

[0057] (3) 正極層

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又は本発明の正極合材から製造された層である。

正極層の厚さは、0.01mm以上10mm以下であることが好ましい。

正極層は、公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

[0058] (4) 集電体

本実施形態のリチウムイオン電池は、好ましくは集電体をさらに備える。例えば負極集電体は負極層の電解質層側とは反対側に、正極集電体は正極層の電解質層側とは反対側に設ける。

集電体として、銅、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、リチウム、又はこれらの合金等からなる板状体や箔状体等が使用できる。

[0059] 本実施形態のリチウムイオン電池は、上述した各部材を貼り合せ、接合することで製造できる。接合する方法としては、各部材を積層し、加圧・圧着する方法や、2つのロール間を通して加圧する方法（roll to roll）

11) 等がある。

また、接合面にイオン伝導性を有する活物質や、イオン伝導性を阻害しない接着物質を介して接合してもよい。

接合においては、固体電解質の結晶構造が変化しない範囲で加熱融着してもよい。

また、本実施形態のリチウムイオン電池は、上述した各部材を順次形成することでも製造できる。公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

なお、評価方法は以下のとおりである。

(1) イオン伝導度測定と電子伝導性測定

各例で製造した硫化物固体電解質を、錠剤成形機に充填し、ミニプレス機を用いて407 MPa（プレス表示値22 MPa）の圧力を加え成形体とした。電極としてカーボンを成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、測定用の成形体（直径約10 mm、厚み0.1~0.2 cm）を作製した。この成形体について交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を測定した。伝導度の値は25℃における数値を採用した。

なお、本実施例で用いたイオン伝導度の測定方法では、イオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満の場合には、イオン伝導度を正確に測ることができないため、測定不能とした。

また、この成形体について直流電気測定により電子伝導度を測定した。電子伝導度の値は25℃における数値を採用した。なお、5Vの電圧を印加したときの電子伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満の場合、電子伝導性は測定不能とした。

[0061] (2) X線回折（XRD）測定

各例で製造した硫化物固体電解質の粉末から、直径10 mm、高さ0.1

～0.3 cmの円形ペレットを成形して試料とした。この試料を、XRD用気密ホルダーを用いて空気に触れさせずに測定した。回折ピークの 2θ 位置は、XRD解析プログラムJADEを用いて重心法にて決定した。

株式会社リガクの粉末X線回折測定装置SmartLabを用いて以下の条件にて実施した。

管電圧：45 kV

管電流：200 mA

X線波長：Cu-K α 線 (1.5418 Å)

光学系：平行ビーム法

スリット構成：ソーラーリット5°、入射スリット1 mm、受光スリット1 mm

検出器：シンチレーションカウンター

測定範囲： $2\theta = 10 - 60$ deg

ステップ幅、スキャンスピード：0.02 deg、1 deg/分

測定結果より結晶構造の存在を確認するためのピーク位置の解析では、XRD解析プログラムJADEを用い、3次式近似によりベースラインを引いて、ピーク位置を求めた。

ピーク強度においては、 $2\theta = 29.7 \pm 0.5$ degに存在するアルジロナイト型結晶構造の1本のピーク強度、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ degかつ 18.1 ± 0.4 degに存在するLi₃PS₄結晶構造の2本のピーク強度を次の手順で解析し、強度比を計算した。

実測データの5点のデータの移動平均によりスムージングを行い、16.5～17.5 degの間の最低強度点をバックグラウンドとして実測データから差し引いた。その後、17.0～17.8 deg及び17.9～18.5 degの実測データの最大値間の実測データの最大値を算出し、その小さい方のピーク強度をLi₃PS₄結晶構造のピーク強度として用いた。また、アルジロナイト型結晶構造のピーク強度は29.0～32.0 degの実測データの最大値をピーク強度として算出した。

[0062] (3) ICP測定

各例で製造した硫化物固体電解質の粉末を秤量し、アルゴン雰囲気中で、バイアル瓶に採取した。バイアル瓶にKOHアルカリ水溶液を入れ、硫黄分の捕集に注意しながらサンプルを溶解し、適宜希釈、測定溶液とした。これを、パッシェンルンゲ型ICP-OES装置（SPECTRO社製SPECTRO ARCOS）にて測定し、組成を決定した。

検量線溶液は、Li、P、SはICP測定用1000mg/L標準溶液を、Cl、Brはイオンクロマトグラフ用1000mg/L標準溶液を、Iはよう化カリウム（試薬特級）を用いて調製した。

各試料で2つの測定溶液を調整し、各測定溶液で5回の測定を行い、平均値を算出した。その2つの測定溶液の測定値の平均で組成を決定した。

[0063] 製造例1

（硫化リチウム（ Li_2S ）の製造）

攪拌機付きの500mLセパラブルフラスコに、不活性ガス下で乾燥した LiOH 無水物（本荘ケミカル社製）を200g仕込んだ。窒素気流下にて昇温し、内部温度を200°Cに保持した。窒素ガスを硫化水素ガス（住友精化）に切り替え、500mL/minの流量にし、 LiOH 無水物と硫化水素を反応させた。

反応により発生する水分はコンデンサーにより凝縮して回収した。反応を6時間行った時点で水が144mL回収された。さらに3時間反応を続したが、水の発生は見られなかった。

生成物粉末を回収して、純度及びXRDを測定した。その結果、純度は98.5%であり、XRDでは Li_2S のピークパターンが確認できた。

[0064] 実施例1

製造例1で製造した硫化リチウム（純度98.5%）、五硫化ニリン（サーモフォス社製、純度99.9%以上）及び塩化リチウム（シグマアルドリッチ社製、純度99%）を出発原料に用いた（以下、全ての実施例において、各出発原料の純度は同様である）。硫化リチウム（ Li_2S ）、五硫化二

リン (P_2S_5) 及び塩化リチウム ($LiCl$) のモル比 ($Li_2S : P_2S_5 : LiCl$) が 46.8 : 12.7 : 40.5 となるように、各原料を混合した。具体的には、硫化リチウム 0.483 g、五硫化二リン 0.632 g、塩化リチウム 0.385 g を混合し、原料混合物とした。

[0065] 原料混合物と、直径 10 mm のジルコニア製ボール 30 g とを遊星型ボールミル (フリッチュ社製 : 型番 P-7) ジルコニア製ポット (45 mL) に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミルで回転数を 370 rpm にして 60 時間処理 (メカニカルミリング) し、ガラス状の粉末 (中間体) を得た。中間体について、XRD で評価した結果を図 1 に示す。得られた XRD パターンから大部分がガラスであることが確認できた。中間体の XRD のデータでは、原料である Li_2S と $LiCl$ のピークのみが観察された。

上記中間体の粉末約 1.5 g を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、タンマン管 (PT2, 東京硝子機器株式会社製) 内に詰め、石英ウールでタンマン管の口を塞ぎ、さらに SUS 製の密閉容器で大気が入らないよう封をした。その後、密閉容器を電気炉 (FUW243PA, アドバンテック社製) 内に入れ熱処理した。具体的には、室温から 500°C まで 2.5°C/min で昇温し (3 時間で 500°C に昇温)、500°C で 8 時間保持した。その後、徐冷し、硫化物固体電解質を得た。

[0066] 硫化物固体電解質のイオン伝導度 (σ) は、6.9 mS/cm であった。なお、電子伝導性は 10^{-6} S/cm 未満であった。

硫化物固体電解質の XRD パターンを図 2 に示す。 $2\theta = 15.5, 18.0, 25.5, 30.0, 31.4, 45.2, 48.0$ deg にアルジロナイト型結晶構造に由来するピークが観測された。一方、 17.6 ± 0.4 deg の Li_3PS_4 結晶構造に由来するピークは観測されなかった。

硫化物固体電解質を ICP 分析し、各元素のモル比を測定した。結果を表 1 に示す。

[0067]

[表1]

	各元素のリンに対するモル比			a-b	a+c	イオン伝導度(σ) (mS/cm)
	a (Li/P)	b (S/P)	c (Cl/P)			
実施例1	5.30	4.24	1.70	1.06	7.00	6.9
実施例2	5.29	4.25	1.73	1.04	7.02	7.4
実施例3	5.32	4.30	1.63	1.02	6.95	9.2
実施例4	5.81	4.67	1.22	1.14	7.03	7.1
実施例5	5.39	4.38	1.70	1.01	7.09	7.1
実施例6	5.43	4.28	1.66	1.15	7.09	6.9
実施例7	5.16	4.15	1.64	1.01	6.80	6.4
実施例8	5.13	3.97	1.66	1.18	6.79	5.8
実施例9	5.12	4.11	1.38	1.01	6.50	5.2
実施例10	5.67	4.18	1.42	1.49	7.09	5.1
実施例11	5.30	3.90	1.70	1.40	7.00	6.3
実施例12	5.50	4.11	1.10	1.39	6.60	5.2
実施例13	5.50	4.46	1.13	1.04	6.63	5.3
実施例14	5.30	4.09	1.75	1.21	7.05	6.7
実施例15	5.30	4.18	1.55	1.12	6.85	6.9
比較例1	5.47	4.20	1.97	1.27	7.44	1.9
比較例2	6.48	5.18	0.96	1.30	7.44	2.1
比較例3	5.93	4.96	0.51	0.97	6.44	2.4
比較例4	6.46	5.30	0.67	1.16	7.13	1.3
比較例5	5.95	4.44	0.54	1.51	6.49	0.8
比較例6	5.30	4.35	1.83	0.95	7.13	3.1

[0068] 実施例2

遊星型ボールミルによる処理時間を15時間とした他は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を作製し、評価した。結果を表1に示す。

XRDの測定結果、 $2\theta = 15.6, 18.0, 25.6, 30.1, 31.5, 45.2, 48.1 \text{ deg}$ にアルジロダイト型結晶構造に由来するピークが観測された。一方、 Li_3PS_4 結晶構造に由来するピークは観測されなかった。

[0069] 実施例3～15、比較例1～6

原料組成、メカニカルミリングの条件、及び中間体の熱処理条件をを表2に示すように変更した他は、実施例2と同様にして硫化物固体電解質を作製し、評価した。結果を表1に示す。

なお、XRDの測定結果について、実施例3では、 $2\theta = 15.1, 18.0, 25.4, 29.9, 31.3, 44.9, 47.8 \text{ deg}$ にアルジロナイト型結晶構造に由来するピークが観測された。一方、 Li_3PS_4 結晶構造に由来するピークは観測されなかった。

比較例1では、 $2\theta = 15.5, 17.7, 25.5, 30.0, 31.4, 44.8, 48.0 \text{ deg}$ にアルジロナイト型結晶構造に由来するピークが観測された。一方、 Li_3PS_4 結晶構造に由来するピークは観測されなかった。

[0070]

[表2]

	原料配合量(g)			メカニカルミリング条件		熱処理条件	
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl	回転数 (rpm)	処理時間 (h)	処理温度 (°C)	処理時間 (h)
実施例1	0.483	0.632	0.385	370	60	500	8
実施例2	0.483	0.632	0.385	370	15	500	8
実施例3	0.492	0.626	0.382	370	60	500	8
実施例4	0.584	0.628	0.288	370	60	500	8
実施例5	0.492	0.626	0.382	370	60	430	8
実施例6	0.492	0.626	0.382	370	60	430	8
実施例7	0.483	0.632	0.385	370	60	430	8
実施例8	0.474	0.637	0.389	370	60	430	8
実施例9	0.542	0.624	0.333	370	60	430	8
実施例10	0.517	0.625	0.358	370	60	430	8
実施例11	0.474	0.637	0.389	370	60	430	8
実施例12	0.617	0.622	0.261	370	60	430	8
実施例13	0.602	0.633	0.266	370	60	430	8
実施例14	0.467	0.627	0.407	370	60	430	8
実施例15	0.517	0.625	0.358	370	60	500	8
比較例1	0.477	0.607	0.417	370	60	500	8
比較例2	0.670	0.601	0.229	370	60	500	8
比較例3	0.726	0.650	0.124	370	60	500	8
比較例4	0.741	0.618	0.141	370	60	500	8
比較例5	0.765	0.617	0.118	370	60	500	8
比較例6	0.456	0.648	0.396	370	60	500	8

[0071] 比較例7

実施例1で用いた硫化リチウム (Li₂S)、五硫化ニリン (P₂S₅) 及び塩化リチウム (LiCl) のmol比 (Li₂S : P₂S₅ : LiCl) が1.9 : 0.5 : 1.6となるように、各原料を混合した。

原料混合物と、直径10mmのジルコニア製ボール30gとを遊星型ボールミル (フリッチュ社製 : 型番P-7) ジルコニア製ポット (45mL) に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミル

で原料粉末の結晶性を維持できる程度に混合し、混合粉末を得た。

得られた混合粉末のXRDパターンを図3に示す。得られたXRDパターンでは、原料である Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl のピークが確認でき、原料粉末の結晶性が維持されていた。

[0072] 上記混合粉末の約1.5gをAr雰囲気下のグローブボックス内で、シール機能付きのガラス管内に詰め、大気が入らないように、ガラス管の先端を専用治具で封をした。その後、ガラス管を電気炉内にセットした。専用治具を電気炉内にある継手に差し入れて、ガス流通管に繋ぎ、硫化水素を20mL/minで流通しながら熱処理した。具体的には室温から500℃まで2.5℃/minで昇温し（3時間で500℃に昇温）、500℃で4時間保持した。その後、徐冷し、硫化物固体電解質を得た。

[0073] 得られた硫化物固体電解質をICP分析し、各元素のモル比を測定した。また、イオン伝導度を測定した。その結果、 $a(\text{Li}/\text{P}) = 5.4$ 、 $b(\text{S}/\text{P}) = 4.4$ 、 $c(\text{Cl}/\text{P}) = 1.6$ であり、イオン伝導度(σ)は、2.7mS/cmであった。

[0074] 実施例16

実施例1で用いた原料である硫化リチウム(Li_2S)、五硫化ニリン(P_2S_5)、及び塩化リチウム(LiCl)に、さらにヨウ化リチウム(LiI ：シグマアルドリッチ社製、純度99%)を原料に用いた。これら原料のモル比($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiCl} : \text{LiI}$)が46.8 : 12.7 : 38.0 : 2.5となるように、各原料を混合した。具体的には、硫化リチウム0.467g、五硫化ニリン0.610g、塩化リチウム0.349g、ヨウ化リチウム0.074gを混合し、原料混合物とした。

得られた原料混合物を用いて、実施例1と同じメカニカルミリング条件及び熱処理条件で硫化物固体電解質を作製した。得られた硫化物固体電解質のイオン伝導度(σ)は、5.5mS/cmであった。なお、電子伝導性は $10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ 未満であった。

得られた硫化物固体電解質について、XRD測定した結果、アルジロダイ

ト型結晶構造に由来するピークが観測された。

ICP分析の結果、モル比 a (Li/P) は 5.38、モル比 b (S/P) は 4.36、モル比 c ((Cl+I)/P) は 1.70 であった。

[0075] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する

。

請求の範囲

[請求項1] リチウムと、リンと、硫黄と、
 硫黄を除くカルコゲン元素及びハロゲン元素からなる群より選択される1種以上の元素Xと、を含み、
 アルジロダイト型結晶構造を含み、
 前記リチウムのリンに対するモル比 a (Li/P)、前記硫黄のリンに対するモル比 b (S/P) 及び前記元素Xのリンに対するモル比 c (X/P) が、下記式(1)～(3)を満たす、硫化物固体電解質。

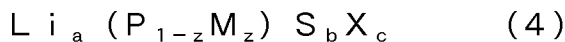
$$5. 0 \leq a \leq 7. 1 \quad (1)$$

$$1. 0 < a - b \leq 1. 5 \quad (2)$$

$$6. 5 \leq a + c < 7. 1 \quad (3)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 0$ を満たす。)

[請求項2] 下記式(4)で表される組成を満たす、請求項1に記載の硫化物固体電解質。



(式中、Mは、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及びBiからなる群より選択される1以上の元素であり、Xは、F、Cl、Br、I、O、Se及びTeからなる群から選択される1以上の元素である。a～cは上記式(1)～(3)を満たす。zは $0 \leq z \leq 0. 3$ である。)

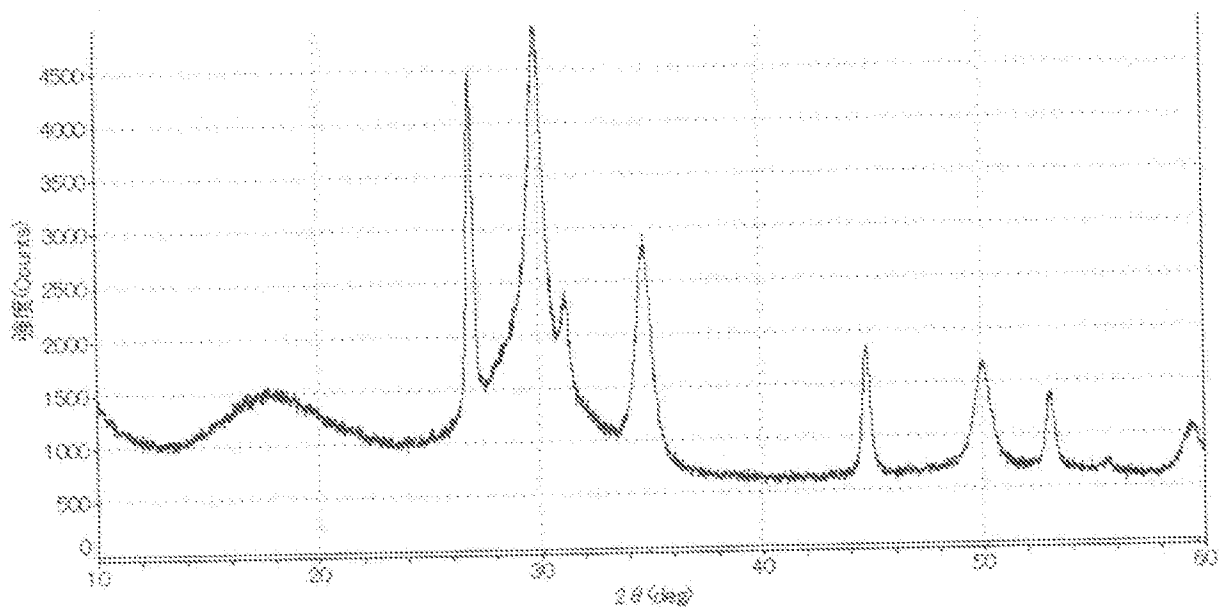
[請求項3] 前記XがF、Cl、Br及びIから選択される1以上のハロゲン元素である、請求項2に記載の硫化物固体電解質。

[請求項4] CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 25. 2 \pm 0. 5 \text{ deg}$ 及び $29. 7 \pm 0. 5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する、請求項1～3のいずれかに記載の硫化物固体電解質。

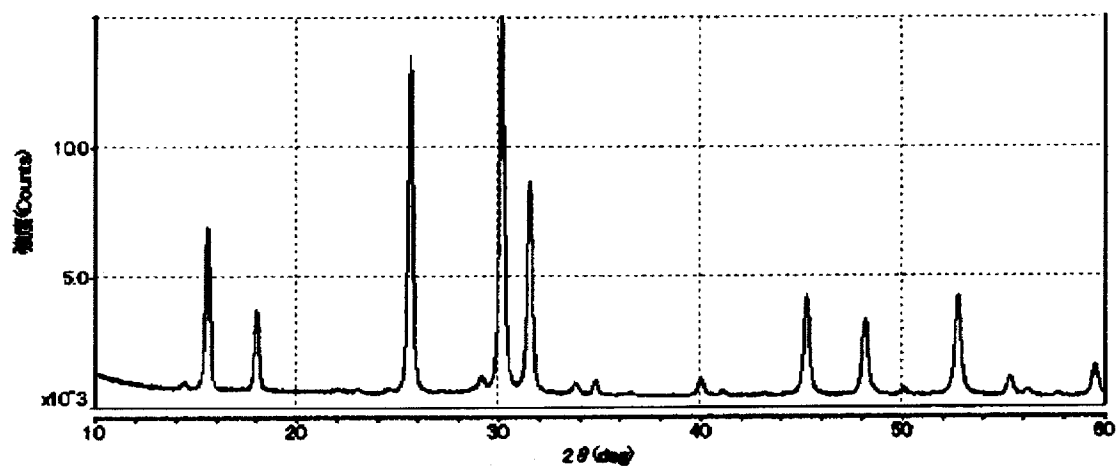
[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の硫化物固体電解質と、活物質を含む電極合材。

- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の硫化物固体電解質及び請求項8に記載の電極合材のうち少なくとも1つを含むリチウムイオン電池。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の硫化物固体電解質により製造された電極合材。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載の硫化物固体電解質、請求項6に記載の電極合材及び請求項7に記載の電極合材のうち少なくとも1つにより製造されたリチウムイオン電池。

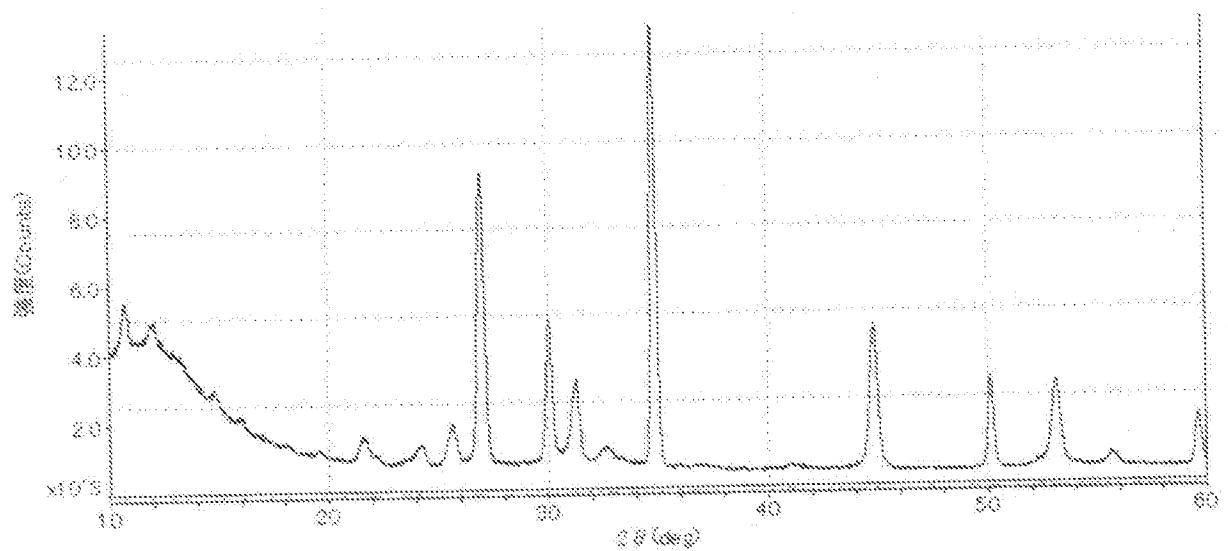
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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)
 H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/62, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAPlus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/104702 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 30 June 2016 (30.06.2016), paragraphs [0019] to [0042]; examples & WO 2016/104702 A1 & KR 10-2017-0036793 A	1-8
A	WO 2015/011937 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), paragraphs [0019] to [0039]; examples & US 2016/0156064 A1 paragraphs [0032] to [0071]; examples & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 October 2017 (03.10.17)	Date of mailing of the international search report 10 October 2017 (10.10.17)
-----------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-24874 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 February 2016 (08.02.2016), paragraphs [0018] to [0036]; examples & US 2017/0222257 A paragraphs [0028] to [0064]; examples & WO 2016/009768 A1 & EP 3171444 A1 & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-8
A	JP 2015-220013 A (Toyota Motor Corp.), 07 December 2015 (07.12.2015), paragraphs [0022] to [0062]; examples & US 2015/0333368 A1 paragraphs [0032] to [0086]; examples & DE 102015107400 A1 & CN 105098230 A & KR 10-2015-0131973 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

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))

Int.Cl. H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01M4/62, H01M10/052

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2016/104702 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2016.06.30, 段落[0019]-[0042], 実施例 & WO 2016/104702 A1 & KR 10-2017-0036793 A	1-8

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矛盾するものではなく、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

03.10.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青鹿 喜芳

4Z

4040

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 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	WO 2015/011937 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2015.01.29, 段落[0019]-[0039], 実施例 & US 2016/0156064 A1, 段落[0032]-[0071], EXAMPLES & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A	1-8
A	JP 2016-24874 A (三井金属鉱業株式会社) 2016.02.08, 段落[0018]-[0036], 実施例 & US 2017/0222257 A, 段落[0028]-[0064], EXAMPLES & WO 2016/009768 A1 & EP 3171444 A1 & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-8
A	JP 2015-220013 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.12.07, 段落[0022]-[0062], 実施例 & US 2015/0333368 A1, 段落[0032]-[0086], EXAMPLES & DE 102015107400 A1 & CN 105098230 A & KR 10-2015-0131973 A	1-8