

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7548449号
(P7548449)

(45)発行日 令和6年9月10日(2024.9.10)

(24)登録日 令和6年9月2日(2024.9.2)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B 1/06	A
H 0 1 B 1/10 (2006.01)	H 0 1 B 1/10	
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z
C 0 1 B 25/14 (2006.01)	C 0 1 B 25/14	
請求項の数 16 (全26頁)		

(21)出願番号	特願2023-550362(P2023-550362)	(73)特許権者	000000044
(86)(22)出願日	令和4年6月20日(2022.6.20)		A G C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/024589		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87)国際公開番号	WO2023/053611	(74)代理人	110002000
(87)国際公開日	令和5年4月6日(2023.4.6)		弁理士法人栄光事務所
審査請求日	令和6年5月20日(2024.5.20)	(72)発明者	藤井 直樹
(31)優先権主張番号	特願2021-161522(P2021-161522)		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(32)優先日	令和3年9月30日(2021.9.30)		A G C 株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	北村 陸
早期審査対象出願			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
			A G C 株式会社内
		(72)発明者	三宅 仁介
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
			A G C 株式会社内
		(72)発明者	赤塚 公章

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫化物系固体電解質とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質であって、
Li、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶を含み、
前記Haは、Cl及びBrの少なくとも一方を含む、F、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、

前記硫化物系固体電解質は、O及びFの少なくとも一方を含んでいてもよく、

前記硫化物系固体電解質の表面におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_0$ 、 $[O^{2-}]_0$ 、 $[Br^-]_0$ 、 $[Cl^-]_0$ 及び $[F^-]_0$ 、並びに、それらの電気陰性度である、 (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) が、

$$\left\{ \left(\frac{1}{(S)} \right) \times [S^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(O)} \right) \times [O^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(Br)} \right) \times [Br^-]_0 + \left(\frac{1}{(Cl)} \right) \times [Cl^-]_0 + \left(\frac{1}{(F)} \right) \times [F^-]_0 \right\} \geq 0.33、かつ$$

$$[S^{2-}]_0 + [O^{2-}]_0 + [Br^-]_0 + [Cl^-]_0 + [F^-]_0 = 1$$

の関係を満たす、硫化物系固体電解質。

【請求項2】

前記硫化物系固体電解質は、少なくともその表面にO及びFを含む、請求項1に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項3】

前記硫化物系固体電解質は、少なくともその表面にOを含み、前記表面におけるアニオ

ン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_0$ が 0.3 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 4】

前記硫化物系固体電解質は F を含み、前記表面におけるアニオン含有量のうち前記 $[F^-]_0$ が 0.02 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 5】

前記 $\{(1/(S)) \times [S^{2-}]_0 + (1/(O)) \times [O^{2-}]_0 + (1/(Br)) \times [Br^-]_0 + (1/(Cl)) \times [Cl^-]_0 + (1/(F)) \times [F^-]_0\}$ で表される値が 0.31 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 6】

前記硫化物系固体電解質の粒径 D_{50} が 0.6 μm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 7】

前記硫化物系固体電解質の粒径である D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} が、 $2.0 \{ (D_{10} + D_{90}) / D_{50} \} \leq 4.5$ の関係を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 8】

前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオンが 5 種以上存在する、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 9】

前記硫化物系固体電解質は O を含み、
前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_{bulk}$ 、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ が、
 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^-]_{bulk} + [Cl^-]_{bulk} + [F^-]_{bulk} = 1$ を満たし、
前記表面におけるアニオン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_0$ が、前記内部におけるアニオン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_{bulk}$ よりも大きく、その差が 0.2 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 10】

前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_{bulk}$ 、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ が、
 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^-]_{bulk} + [Cl^-]_{bulk} + [F^-]_{bulk} = 1$ を満たし、
前記内部におけるアニオン含有量及びそれらの電気陰性度である、 (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) を用いて $\{(1/(S)) \times [S^{2-}]_{bulk} + (1/(O)) \times [O^{2-}]_{bulk} + (1/(Br)) \times [Br^-]_{bulk} + (1/(Cl)) \times [Cl^-]_{bulk} + (1/(F)) \times [F^-]_{bulk}\}$ で表される値が、前記 $\{(1/(S)) \times [S^{2-}]_0 + (1/(O)) \times [O^{2-}]_0 + (1/(Br)) \times [Br^-]_0 + (1/(Cl)) \times [Cl^-]_0 + (1/(F)) \times [F^-]_0\}$ で表される値よりも大きく、その差が 0.01 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 11】

前記表面におけるアニオン含有量が、 $[O^{2-}]_0 > [S^{2-}]_0$ の関係を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 12】

前記表面におけるアニオン含有量が、 $\{ [F^-]_0 / ([Br^-]_0 + [Cl^-]_0) \} \leq 0.02$ の関係を満たす、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

【請求項 13】

前記リチウムイオン二次電池の起電力が 4.3 V 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物系固体電解質。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載の硫化物系固体電解質の製造方法であって、

Li、P、S 及び Ha を含む原材料を混合して原料混合物を得ること、

前記原料混合物を加熱して中間体化合物としての熔融物を得ること、

前記熔融物を冷却し、アルジロダイト型の結晶を析出すること、及び

前記結晶を熱処理することを含み、

前記結晶は、アニオンサイトに、S と、Cl 及び Br の少なくとも一方と、それらとは異なる 1 種又は 2 種以上の元素と、が存在し、

前記熱処理を、酸素を含む雰囲気下で行う、硫化物系固体電解質の製造方法。

【請求項 1 5】

前記熱処理における酸素濃度が 5 ppm ~ 5 体積% である、請求項 1 4 に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

【請求項 1 6】

前記熱処理における露点が - 60 ~ - 30 である、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器に広く用いられている。

従来、リチウムイオン二次電池においては液体の電解質が使用されてきたが、液漏れや発火等が懸念され、安全設計のためにケースを大型化する必要があった。また、リチウムイオン二次電池は電池寿命の短さ、動作温度範囲の狭さについても改善が望まれていた。

【0003】

これに対し、安全性の向上や高速充放電、ケースの小型化等が期待できる点から、固体電解質をリチウムイオン二次電池の電解質として用いる全固体型リチウムイオン二次電池が注目されている。

【0004】

固体電解質は、硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質とに大別される。硫化物系固体電解質を構成する硫化物イオンは、酸化物系固体電解質を構成する酸化物イオンに比べて分極率が大きく、高いリチウムイオン伝導性を示す。硫化物系固体電解質として、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等の L G P S 型の結晶や、 Li_6PS_5Cl 等のアルジロダイト型の結晶、 $Li_7P_3S_{11}$ 結晶化ガラス等の L P S 結晶化ガラス等が知られている。

【0005】

アルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質が開示されている例として、特許文献 1 が挙げられる。特許文献 1 に開示された硫化物系固体電解質は、立方晶で空間群 $F-43m$ に属する結晶構造を有し、組成式： $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$ (Ha は Cl 若しくは Br) ($x = 0.2 \sim 1.8$) で表される化合物を含有し、かつ $L^* a^* b^*$ 表色系の明度 L 値が 60.0 以上である。これは、リチウムイオン伝導性を高め、電子伝導性を低くすることにより、充放電効率やサイクル特性を高めることを目的とする。

【0006】

このような硫化物系固体電解質をリチウムイオン二次電池に用いるにあたり、 $LiCoO_2$ や $NiMnCo$ と呼ばれるニッケル、マンガン、コバルトの三元系等の正極を用いると、充放電を繰り返すにつれて、出力特性や放電容量が低下する。これは、正極活物質と硫化物系固体電解質の間の界面抵抗が増加することによる。これに対し、非特許文献 1 や非特許文献 2 では、正極活物質である $LiCoO_2$ の表面をニオブ酸リチウム ($LiNbO_3$)

10

20

30

40

50

で被覆することにより上記界面抵抗を低減でき、全固体型リチウムイオン二次電池の性能が向上できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】国際公開第2015/012042号

【非特許文献】

【0008】

【文献】Solid State Ionics, Volume 225 (2012) Page 594 - 597

10

【文献】Chemistry of Materials, 22 (3) (2010) Page 949 - 956

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

正極活物質に対するLiNbO₃等のコート剤による表面コーティングの厚みは7~10nmが理想とされているが、このような非常に薄いコーティングを、均一に再現性良く行うことは困難である。また、高電位正極活物質として知られるスピネル型結晶LiNi_xMn_{2-x}O₄等を用いる場合、LiNbO₃等のコート剤が高い起電力に耐えられずに分解する等、表面コーティングに適していない場合もある。

20

【0010】

そこで本発明は、LiCoO₂やNMCといった正極活物質の表面をコーティングすることなく、充放電を繰り返した際の電池特性の低下が抑制される硫化物系固体電解質とその製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、硫化物系固体電解質として色々な元素と置換できる特徴を有するアルジロダイト型の結晶を採用し、従来固溶できなかつた成分を固溶することで、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制できることを見出した。その上で、硫化物系固体電解質の表面におけるアニオン組成を適切なものとするすることで、上記電池特性の低下をさらに抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0012】

すなわち、本発明は、下記[1]~[12]に関するものである。

[1] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質であって、Li、P、S及びHaを含むアルジロダイト型の結晶を含み、前記Haは、Cl及びBrの少なくとも一方を含む、F、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、前記硫化物系固体電解質の表面におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_0$ 、 $[O^{2-}]_0$ 、 $[Br^-]_0$ 、 $[Cl^-]_0$ 及び $[F^-]_0$ 、並びに、それらの電気陰性度である、 (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) が、 $\{(1/(S)) \times [S^{2-}]_0 + (1/(O)) \times [O^{2-}]_0 + (1/(Br)) \times [Br^-]_0 + (1/(Cl)) \times [Cl^-]_0 + (1/(F)) \times [F^-]_0\} = 0.33$ 、かつ $[S^{2-}]_0 + [O^{2-}]_0 + [Br^-]_0 + [Cl^-]_0 + [F^-]_0 = 1$ の関係を満たす、硫化物系固体電解質。

40

[2] 前記硫化物系固体電解質はO及びFを含む、前記[1]に記載の硫化物系固体電解質。

[3] 前記硫化物系固体電解質はOを含み、前記表面におけるアニオン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_0$ が0.3以上である、前記[1]又は[2]に記載の硫化物系固体電解質。

[4] 前記硫化物系固体電解質はFを含み、前記表面におけるアニオン含有量のうち前記 $[F^-]_0$ が0.02以上である、前記[1]~[3]のいずれか1に記載の硫化物系固体電解質。

50

[5] 前記 $\{ (1 / (S)) \times [S^{2-}]_0 + (1 / (O)) \times [O^{2-}]_0 + (1 / (Br)) \times [Br^-]_0 + (1 / (Cl)) \times [Cl^-]_0 + (1 / (F)) \times [F^-]_0 \}$ で表される値が 0.31 以下である、前記 [1] ~ [4] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

[6] 前記硫化物系固体電解質の粒径 D_{50} が $0.6 \mu m$ 以下である、前記 [1] ~ [5] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

[7] 前記硫化物系固体電解質の粒径である D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} が、 $2.0 \{ (D_{10} + D_{90}) / D_{50} \} \leq 4.5$ の関係を満たす、前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

[8] 前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオンが 5 種以上存在する、前記 [1] ~ [7] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。 10

[9] 前記硫化物系固体電解質は O を含み、前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_{bulk}$ 、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ が、 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^-]_{bulk} + [Cl^-]_{bulk} + [F^-]_{bulk} = 1$ を満たし、前記表面におけるアニオン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_0$ が、前記内部におけるアニオン含有量のうち前記 $[O^{2-}]_{bulk}$ よりも大きく、その差が 0.2 以上である、前記 [1] ~ [8] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

[10] 前記硫化物系固体電解質の内部におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_{bulk}$ 、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ が、 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^-]_{bulk} + [Cl^-]_{bulk} + [F^-]_{bulk} = 1$ を満たし、前記内部におけるアニオン含有量及びそれらの電気陰性度である、 (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) を用いて $\{ (1 / (S)) \times [S^{2-}]_{bulk} + (1 / (O)) \times [O^{2-}]_{bulk} + (1 / (Br)) \times [Br^-]_{bulk} + (1 / (Cl)) \times [Cl^-]_{bulk} + (1 / (F)) \times [F^-]_{bulk} \}$ で表される値が、前記 $\{ (1 / (S)) \times [S^{2-}]_0 + (1 / (O)) \times [O^{2-}]_0 + (1 / (Br)) \times [Br^-]_0 + (1 / (Cl)) \times [Cl^-]_0 + (1 / (F)) \times [F^-]_0 \}$ で表される値よりも大きく、その差が 0.01 以上である、前記 [1] ~ [9] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。 20

[11] 前記表面におけるアニオン含有量が、 $[O^{2-}]_0 > [S^{2-}]_0$ の関係を満たす、前記 [1] ~ [10] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。 30

[12] 前記表面におけるアニオン含有量が、 $\{ [F^-]_0 / ([Br^-]_0 + [Cl^-]_0) \} \leq 0.02$ の関係を満たす、前記 [1] ~ [11] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

[13] 前記リチウムイオン二次電池の起電力が $4.3 V$ 以上である、前記 [1] ~ [12] のいずれか 1 に記載の硫化物系固体電解質。

【 0013 】

[14] リチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法であって、Li、P、S 及び Ha を含む原材料を混合して原料混合物を得ること、前記原料混合物を加熱して中間体化合物としての熔融物を得ること、前記熔融物を冷却し、アルジロダイト型の結晶を析出すること、及び前記結晶を熱処理することを含み、前記結晶は、アニオンサイトに、S と、Cl 及び Br の少なくとも一方と、それらとは異なる 1 種又は 2 種以上の元素と、が存在し、前記熱処理を、酸素を含む雰囲気で行う、硫化物系固体電解質の製造方法。 40

[15] 前記熱処理における酸素濃度が $5 ppm \sim 5$ 体積% である、前記 [14] に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[16] 前記熱処理における露点が $-60 \sim -30$ である、前記 [14] 又は [15] に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

【 発明の効果 】

【 0014 】

本発明に係る硫化物系固体電解質によれば、正極活物質の表面を LiNbO_3 等でコーティングすることなく、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制できる。そのため、上記硫化物系固体電解質により、上記正極活物質をリチウムイオン二次電池に用いるにあたり、その表面に対して非常に薄いコーティングを均一に再現性良く行う工程が不要となる。また、高電位正極活物質として知られるスピネル型結晶 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 等を用いる際にも、コート剤の分解等を懸念することなく適用できる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。また、数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

10

【0016】

<硫化物系固体電解質>

本実施形態に係る硫化物系固体電解質（以下、単に「固体電解質」と称することがある。）はリチウムイオン二次電池に用いられ、 Li 、 P 、 S 及び Ha を含むアルジロダイト型の結晶を含む。 Ha とは F 、 Cl 、 Br 、及び I からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、本実施形態におけるアルジロダイト型の結晶は Cl 及び Br の少なくとも一方を含む。

【0017】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質の表面におけるアニオンは、その含有量を $[\text{S}^{2-}]_0$ 、 $[\text{O}^{2-}]_0$ 、 $[\text{Br}^-]_0$ 、 $[\text{Cl}^-]_0$ 及び $[\text{F}^-]_0$ とし、それらアニオンの電気陰性度を (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) で表した際に、下記に示す関係を満たす。

20

$$\left\{ \left(\frac{1}{(\text{S})} \right) \times [\text{S}^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(\text{O})} \right) \times [\text{O}^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(\text{Br})} \right) \times [\text{Br}^-]_0 + \left(\frac{1}{(\text{Cl})} \right) \times [\text{Cl}^-]_0 + \left(\frac{1}{(\text{F})} \right) \times [\text{F}^-]_0 \right\} 0.33、\text{かつ}$$

$$[\text{S}^{2-}]_0 + [\text{O}^{2-}]_0 + [\text{Br}^-]_0 + [\text{Cl}^-]_0 + [\text{F}^-]_0 = 1$$

以後、 $\left\{ \left(\frac{1}{(\text{S})} \right) \times [\text{S}^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(\text{O})} \right) \times [\text{O}^{2-}]_0 + \left(\frac{1}{(\text{Br})} \right) \times [\text{Br}^-]_0 + \left(\frac{1}{(\text{Cl})} \right) \times [\text{Cl}^-]_0 + \left(\frac{1}{(\text{F})} \right) \times [\text{F}^-]_0 \right\}$ を「表面のアニオンパラメータ」と称することがある。また、表面のアニオンパラメータにおける各元素の電気陰性度は、 $(\text{S}) = 2.5$ 、 $(\text{O}) = 3.5$ 、 $(\text{Br}) = 2.8$ 、 $(\text{Cl}) = 3.0$ 、 $(\text{F}) = 4.0$ である。

30

【0018】

なお、本明細書において、硫化物系固体電解質の表面とは、最表面から50nm深さの位置を意味する。これは、最表面は吸着物の影響で正しい組成分析が行いづらいため、当該吸着物の影響を受けにくく、かつ最表面に近い位置として定めたものである。最表面から50nm深さの組成は、後述するX線光電子分光法を用いた組成分析（XPS分析）により分析したものとす。

【0019】

硫化物系固体電解質の内部におけるアニオンについても、表面におけるアニオンと同様に、その含有量を $[\text{S}^{2-}]_{\text{bulk}}$ 、 $[\text{O}^{2-}]_{\text{bulk}}$ 、 $[\text{Br}^-]_{\text{bulk}}$ 、 $[\text{Cl}^-]_{\text{bulk}}$ 及び $[\text{F}^-]_{\text{bulk}}$ とし、それらアニオンの電気陰性度である、 (S) 、 (O) 、 (Br) 、 (Cl) 及び (F) と併せ用いて表される下記式を「内部のアニオンパラメータ」と称する。

40

$$\left\{ \left(\frac{1}{(\text{S})} \right) \times [\text{S}^{2-}]_{\text{bulk}} + \left(\frac{1}{(\text{O})} \right) \times [\text{O}^{2-}]_{\text{bulk}} + \left(\frac{1}{(\text{Br})} \right) \times [\text{Br}^-]_{\text{bulk}} + \left(\frac{1}{(\text{Cl})} \right) \times [\text{Cl}^-]_{\text{bulk}} + \left(\frac{1}{(\text{F})} \right) \times [\text{F}^-]_{\text{bulk}} \right\}$$

なお、内部におけるアニオン含有量は、 $[\text{S}^{2-}]_{\text{bulk}} + [\text{O}^{2-}]_{\text{bulk}} + [\text{Br}^-]_{\text{bulk}} + [\text{Cl}^-]_{\text{bulk}} + [\text{F}^-]_{\text{bulk}} = 1$ を満たす。

50

表面のアニオンパラメータにおける各元素の電気陰性度の値は、上記表面のアニオンパラメータにおける各元素の電気陰性度と同じである。

【0020】

なお、本明細書において、硫化物系固体電解質のバルク組成は、後述する組成分析方法により求められる、硫化物系固体電解質の全体組成である。

【0021】

HaとしてCl及びBrの少なくとも一方を含むアルジロダイト型の結晶は、硫化物系固体電解質として色々な元素と置換できる特徴を有し、従来固溶できなかった成分を固溶できる。例えば、本来Sが存在するアニオンサイトにOを置換して存在させたり、本来Clが存在するアニオンサイトにBrやF等を置換して存在させたりできる。これにより、
10 10

【0022】

アルジロダイト型の結晶を構成するアニオンサイトにSやCl、Br以外の元素を存在させると、硫化物系固体電解質の内部のアニオンパラメータは小さくなる。それに伴い、硫化物系固体電解質の表面のアニオンパラメータも小さくなる。

【0023】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、O及びFの少なくとも一方を含むことが好ましく、O及びFを含むことがより好ましい。OやFは、アルジロダイト型の結晶を構成する元素として含まれていても、アルジロダイト型の結晶を構成しない元素として含まれていてもよく、また、当該結晶を構成する元素と、結晶を構成しない元素の双方にOやFが
20 20

【0024】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、上記表面のアニオンパラメータが0.33以下であることで、リチウムイオン伝導率を損なうことなく、電池特性の低下を非常に良く抑制できるようになる。

また、OやFは電気陰性度がS、Cl、Brに比べて大きく、上記表面のアニオンパラメータを下げる成分である。すなわち、本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、O及びFの少なくとも一方を含むことで、上記表面のアニオンパラメータを下げやすくなり、正極活物質の表面をLiNbO₃等でコーティングしなくても電池特性の低下を非常に良く抑制できるようになるため好ましい。
30 30

【0025】

表面のアニオンパラメータが0.33以下となることで、本発明の効果を奏するようになる理由は定かではないが、以下のように考えている。

表面がコーティングされていない正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池の充放電を行うと、正極活物質と硫化物系固体電解質の界面では、成分が相互に拡散される。その結果、硫化物系固体電解質側では酸化反応、厳密には正極活物質の酸素と固体電解質の硫化物の反応等が起こる。酸化反応が生じる原因の一つは、特にS²⁻のような、遊離しているアニオン、すなわち、他の元素と共有結合していない不安定なイオンである可能性が考えられる。その遊離したアニオンを、可能な限り、電気陰性度が高い元素で構成することで、価電子帯の上端と伝導帯の下端とのギャップが大きくなり、高電位な状態で酸化反応が起こりにくくなること、そしてそれに伴い、正極活物質と硫化物系固体電解質の界面に良好なSEI(Solid Electrolyte Interface)が形成されることにより、電池特性の低下を抑制できるようになるのではないかと考えている。
40 40

【0026】

上記効果をより得る観点から、表面のアニオンパラメータは0.33以下であるが、0.32以下が好ましく、0.31以下がより好ましい。表面のアニオンパラメータは小さいほど好ましいため、下限は特に限定されないが、通常0.29以上となる。

表面のアニオンパラメータを小さくするためには、硫化物系固体電解質のバルク組成において、電気陰性度の高い成分を多めにして内部のアニオンパラメータを小さくする方法や、得られた硫化物系固体電解質に対して後処理を行う方法等が挙げられる。後処理とし
50 50

ては、酸素を含む雰囲気下で熱処理を行う方法や、オゾン処理等のガス処理、UV処理、プラズマ処理等が考えられる。

【0027】

上記の表面のアニオンパラメータを下げるにあたり、得られた硫化物系固体電解質に対して後処理をする場合に、硫化物系固体電解質の粒子径を小さくしてから後処理を行うことが、後処理効率を高める観点から好ましい。

具体的には、後処理を行う前の粒径 D_{50} は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。粒径 D_{50} の下限値は特に限定されないが、取り扱い易さの観点からは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

10

【0028】

後処理した後の硫化物系固体電解質の粒子径は、小さい方が、電池化した際に緻密化し易いことから好ましい。後処理を行った後の粒径 D_{50} は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。粒径 D_{50} の下限値は特に限定されないが、取り扱い易さの観点からは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【0029】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、上記粒径 D_{50} の他に、粒径分布も電池化した際の緻密化のし易さに寄与する。具体的には、 D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} を用いて、 $\{(D_{10} + D_{90}) / D_{50}\}$ で表される値が、 2.0 に近いほど、粒径分布が狭いことを意味し、好ましい。具体的には、上記式で表される値は 4.5 以下が好ましく、 4.0 以下がより好ましく、 3.0 以下がさらに好ましい。また、上記式で表される値の下限値は 2.0 に近い程良いが、実質的には、 2.2 以上が好ましく、 2.5 以上がより好ましい。

20

【0030】

硫化物系固体電解質の表面における各アニオンの含有量は、X線光電子分光法を用いた組成分析(XPS分析)により求められる。具体的には、スパッタリングにより最表面から $50\ \text{nm}$ 深さまで掘ったところのXPS分析の結果により得られた値を採用する。

なお、 S^{2-} については、Pと共有結合して PS_4^{3-} の状態でアルジロダイト型の結晶を構成しているSと、表面におけるアニオンとしてのSとが存在すると考えられる。そのため、上記分析でSの含有量を測定すると同時にPの含有量も測定し、検出されたPの含有量の4倍の値を、同分析で検出されたSの含有量から引いた値を $[S^{2-}]_0$ として採用する。すなわち、 $[S^{2-}]_0$ は $\{(\text{検出されたSの含有量}) - (\text{検出されたPの含有量}) \times 4\}$ で得られる値を規格化した値である。ただし、上記式で得られる値が0未満、すなわち負の値となる場合には、 $[S^{2-}]_0 = 0$ とする。

30

【0031】

上記のXPS分析により得られたS、O、Br、Cl及びFの各元素の含有量の和を1として、各含有量を規格化した値が、それぞれ $[S^{2-}]_0$ 、 $[O^{2-}]_0$ 、 $[Br^-]_0$ 、 $[Cl^-]_0$ 及び $[F^-]_0$ である。すなわち、 $[S^{2-}]_0 + [O^{2-}]_0 + [Br^-]_0 + [Cl^-]_0 + [F^-]_0 = 1$ となる。

【0032】

上記のうち $[O^{2-}]_0$ で表される、表面における O^{2-} の含有量は、表面のアニオンパラメータを小さくし、本発明の効果をより奏する観点から、 0.3 以上が好ましく、 0.4 以上がより好ましく、 0.5 以上がさらに好ましい。また、粒界抵抗低減の観点から、 $[O^{2-}]_0$ は 0.9 以下が好ましく、 0.8 以下がより好ましく、 0.7 以下がさらに好ましい。

40

【0033】

上記のうち $[F^-]_0$ で表される、表面における F^- の含有量は、表面のアニオンパラメータを小さくし、本発明の効果をより奏する観点から、 0.01 以上が好ましく、 0.02 以上がより好ましく、 0.04 以上がさらに好ましい。また、粒界抵抗低減の観点から、 $[F^-]_0$ は 0.4 以下が好ましく、 0.3 以下がより好ましく、 0.2 以下がさらに

50

好ましい。

【0034】

また、電池性能を高める観点から、 $[O^{2-}]_0$ は $[S^{2-}]_0$ よりも大きいことが好ましく、その差は0.2以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましい。また、上記差の上限は特に限定されないが、通常0.9以下である。

【0035】

電池性能を高める観点から、 $[Br^-]_0$ 及び $[Cl^-]_0$ の和に対する $[F^-]_0$ の割合、すなわち、 $\{[F^-]_0 / ([Br^-]_0 + [Cl^-]_0)\}$ で表される比は、0.02以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.07以上がさらに好ましい。また、リチウムイオン伝導率の観点から、上記比は、0.3以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、0.1以下がさらに好ましい。

10

【0036】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、内部、すなわちバルクの性質として、内部におけるアニオン含有量である、 $[S^{2-}]_{bulk}$ 、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ の和を1とした際の上記内部のアニオンパラメータは、0.36以下が好ましく、0.35以下がより好ましく、0.34以下がさらに好ましい。また、アルジロダイト型の結晶を形成する観点から、内部のアニオンパラメータの値は0.30以上が好ましく、0.32以上がより好ましい。

【0037】

なお、内部におけるアニオン含有量のうち $[S^{2-}]_{bulk}$ は、表面におけるアニオン含有量のうち $[S^{2-}]_0$ 、と同様に、 $\{(検出されたSの含有量) - (検出されたPの含有量) \times 4\}$ で得られる値を規格化した値である。ただし、上記式で得られる値が0未満、すなわち負の値となる場合には、 $[S^{2-}]_{bulk} = 0$ とする。また、SとPの検出された含有量とは、後述する組成分析により得られた含有量である。

20

また、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^-]_{bulk}$ 、 $[Cl^-]_{bulk}$ 及び $[F^-]_{bulk}$ については、後述する組成分析により得られた各元素の含有量を検出された含有量として、下記式により求められる値である。

$$[O^{2-}]_{bulk} = (検出されたOの含有量) / 規格化値$$

$$[Br^-]_{bulk} = (検出されたBrの含有量) / 規格化値$$

$$[Cl^-]_{bulk} = (検出されたClの含有量) / 規格化値$$

$$[F^-]_{bulk} = (検出されたFの含有量) / 規格化値$$

30

上記規格化値とは、 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^-]_{bulk} + [Cl^-]_{bulk} + [F^-]_{bulk} = 1$ となるように調整する値である。

【0038】

本発明の効果をより奏する観点から、 $[O^{2-}]_0$ は $[O^{2-}]_{bulk}$ よりも大きいことが好ましく、その差は0.2以上がより好ましく、0.3以上がさらに好ましく、0.4以上が特に好ましい。また、表面が極端に酸化しているトリチウムイオン伝導率を損なう観点から、その差は0.9以下が好ましく、0.7以下がより好ましく、0.6以下がさらに好ましい。

【0039】

電池性能を高める観点から、表面のアニオンパラメータの値は内部のアニオンパラメータの値よりも小さいことが好ましく、その差は0.01以上がより好ましく、0.02以上がさらに好ましく、0.03以上が特に好ましい。また、表面のみ組成を変えることには限度があり、その差は0.05以下が好ましい。

40

【0040】

また、本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、内部の性質として、リチウムイオン伝導率と電池性能を両立させる観点から、アニオンを4種以上存在することが好ましく、5種以上存在することがより好ましい。具体的には、アニオンとして、Cl及びBrの少なくとも一方とSに加えて、F、O、I、Se、Te及びHから選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましい。

50

4 種含む場合の組み合わせとして、例えば、S、Cl、Br及びOの組み合わせ、S、Cl、Br及びFの組み合わせ、S、Cl、F及びOの組み合わせ、S、Cl、I及びOの組み合わせ等が好ましい例として挙げられる。

5 種含む場合の組み合わせとして、例えば、S、Cl、Br、F及びOの組み合わせ、S、Cl、Br、F及びIの組み合わせ等が好ましい例として挙げられる。

【0041】

また、本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、内部、すなわちバルクの性質として、アルジロダイト型の結晶が、次の(A)及び(B)の少なくとも一方を満たすことが、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制する観点から好ましい。

(A) 遊離のアニオンサイトに、Sと、Cl及びBrの少なくとも一方と、それらとは異なる1種又は2種以上の元素と、が存在すること、

(B) 4bサイトのPの一部と、当該4bサイトのPと隣り合う16eサイトのSの一部とが、それぞれ他の元素に置換されていること。

【0042】

上記(A)の遊離のアニオンサイトとは、アルジロダイト型の結晶が立方晶(Cubic)である場合には、4aサイトと4dサイトが該当する。また、アルジロダイト型の結晶が菱面体晶(Rhombohedral)である場合には、1aサイトと3bサイトが遊離のアニオンサイトに該当する。

【0043】

遊離のアニオンサイトに存在するアニオン、すなわち遊離しているアニオンの割合は、放射光X線回折(XRD)測定により、より正確に求められる。具体的には、放射光XRD測定で得られるスペクトルに対してリートベルト法による構造精密化解析を行うことで、各サイトの占有元素と占有率を求める。また、各元素の含有量やそれらの合計を、ICP発光分析、原子吸光法、イオンクロマトグラフ法などを用いた組成分析により求め、その値を基にリートベルト法による結晶構造の精密化を行うと、より高精度に解析できる。

【0044】

この遊離のアニオンサイトに存在する、S、Cl、Brとは異なる1種又は2種以上の元素とは、例えばO、F、Se、I等が挙げられるが、電気陰性度が高く、アニオンパラメータを小さくする観点から、O及びFの少なくとも一方が好ましく、Fがより好ましい。

【0045】

例えば、遊離のアニオンサイトにOが存在する場合には、Sと置換されることとなる。また、遊離のアニオンサイトにFが存在する場合には、Cl又はBrと置換されることとなる。

このような置換が行われると、内部のアニオンパラメータは小さくなり、その結果、表面のアニオンパラメータも小さくなり、正極活物質の表面をLiNbO₃等でコーティングすることなく、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制できる。

【0046】

上記(B)の4bサイトのPの一部と置換される他の元素Mとは、周期表の第2~14族の金属元素及び半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が好ましく、PS₄³⁻よりもイオン半径が大きなMS₄四面体構造を形成する元素がより好ましい。

イオン半径が大きなMS₄四面体構造を形成する元素Mとしては、Si、Sn、Al、V、Ti、Zr、Sb、Ge等が挙げられ、中でも、価数が高くPと置き換え易い点から、Si、Sn、V、Ge、Zrがさらに好ましい。

【0047】

上記(B)の16eサイトのSの一部と置換される他の元素は、OやSe等が好ましく、電気陰性度が高く、内部のアニオンパラメータを小さくする観点から、Oがより好ましい。

【0048】

4bサイトのPの一部と置換される他の元素Mや16eサイトのSの一部と置換される他の元素は、上記の遊離しているアニオンの割合と同様、放射光XRD測定とリートベル

10

20

30

40

50

ト解析により求められる。

【0049】

このように、上記(B)を満たすと、内部のアニオンパラメータの値が多少高く、それに伴って表面のアニオンパラメータの値が多少高い場合であっても、本発明の効果を奏する。また、コート剤がなくても電池特性の低下を抑制できるようになる。また、上記(B)を満たすと、上記(A)を満たし、上記(B)を満たさない場合と比べて、内部のアニオンパラメータの値が多少高い場合であっても、本発明の効果がより奏されやすい。

【0050】

上記効果は、 MS_4 四面体構造のイオン半径が PS_4^{3-} 構造よりも大きい場合に、より顕著である。そのため、4bサイトのPの一部と置換される元素Mは、先述したように、 PS_4^{3-} よりもイオン半径が大きな MS_4 四面体構造を形成する元素が好ましく、元素Mは、Si及びSnの少なくとも一方がより好ましい。すなわち、 MS_4 四面体構造は、 SiS_4^{4-} 及び SnS_4^{4-} の少なくとも一方がより好ましく、この場合のSの一部が、OやSe等にさらに置換され、上記(b)を満たすことがより好ましい。

10

【0051】

MS_4 四面体構造のイオン半径が PS_4^{3-} 構造よりも大きい場合として、4bサイトと、それと隣り合う16eサイトの平均結合距離は、2.07以上が好ましく、2.08以上がより好ましく、2.10以上がさらに好ましい。また、結晶構造を保持する観点から、平均結合距離は、2.20以下が好ましく、2.17以下がより好ましく、2.15以下がさらに好ましい。

20

なお、 PS_4^{3-} 構造における4bサイトと、それと隣り合う16eサイトの平均結合距離は2.04である。また、上記平均結合距離は、放射光XRD測定とリートベルト解析により求められる。

【0052】

アルジロナイト型の結晶構造は、汎用装置のXRDパターンから解析してもよいが、解析の精密性の観点から、放射光XRDパターンから解析することが好ましい。

結晶構造中の各元素の配置は、放射光X線で測定したXRDパターンについてリートベルト法により結晶構造の精密化を行うことで、特定できる。

さらに、各元素の含有量やそれらの合計は、ICP発光分析、原子吸光法、イオンクロマトグラフ法などを用いた組成分析により求められ、その値を基にリートベルト法による結晶構造の精密化を行うと、結晶組成をより高精度に求められる。

30

【0053】

線源をCu-K線とした場合のXRDパターンにおいて、 $2\theta = 15.7 \pm 0.8^\circ$ 及び $30.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にピークを有することで、結晶が立方晶のアルジロナイト型であると言える。XRDパターンは上記に加え、さらに $2\theta = 18.0 \pm 0.8^\circ$ の位置にもピークを有することが好ましく、さらに $2\theta = 25.7 \pm 0.8^\circ$ の位置にもピークを有することがより好ましい。

【0054】

また、線源をCu-K線とした場合のXRDパターンにおいて、 $2\theta = 15.8 \pm 0.8^\circ$ 、 $25.8 \pm 0.8^\circ$ 及び $30.3 \pm 0.8^\circ$ の位置にピークを有し、且つ、これら三つのピークのうち少なくとも二つは、二つ以上に分裂していることで、結晶が菱面体晶のアルジロナイト型であると言える。XRDパターンは上記に加え、さらに $2\theta = 18.1 \pm 0.8^\circ$ の位置に分裂していないピークを有することが好ましく、さらに $2\theta = 31.8 \pm 0.8^\circ$ の位置に分裂したピークを有することがより好ましい。

40

【0055】

アルジロナイト型の結晶を構成する元素の含有量(at%)の比、すなわちアルジロナイト型の結晶に含まれる元素の含有量の比は、組成をLiPSHaで表した際に、 $5 < x < 7$ 、 $3 < y < 6$ かつ $0 < z < 2$ の関係を満たすことが、結晶がアルジロナイト型となりやすいことから好ましい。かかる元素比は、 $5.1 < x < 6.3$ 、 $3.5 < y < 5.3$ かつ $0.7 < z < 1.9$ の関係を満たすことがより好ましく、 $5.2 < x < 6.2$ 、 3

50

、 $7 < x < 5.2$ かつ $0.8 < y < 1.8$ の関係を満たすことがさらに好ましい。

すなわち、 x について、 5 超が好ましく、 5.1 超がより好ましく、 5.2 超がさらに好ましく、また、 7 未満が好ましく、 6.3 未満がより好ましく、 6.2 未満がさらに好ましい。

について、 3 超が好ましく、 3.5 超がより好ましく、 3.7 超がさらに好ましく、また、 6 未満が好ましく、 5.3 未満がより好ましく、 5.2 未満がさらに好ましい。

について、 0 超が好ましく、 0.7 超がより好ましく、 0.8 超がさらに好ましく、また、 2 未満が好ましく、 1.9 未満がより好ましく、 1.8 未満がさらに好ましい。

【0056】

アルジロナイト型の結晶の好ましい結晶構造は、 $F-43m$ 等の立方晶であるが、上述した菱面体晶でもよく、また、対称性が落ちた、六方晶、正方晶、直方晶、単斜晶等や、更に対称性が落ちた三斜晶等が存在してもよい。

10

【0057】

Ha で表されるハロゲン元素は F 、 Cl 、 Br 、及び I からなる群より選ばれる少なくとも1種であるが、結晶がアルジロナイト型となりやすいことから、 Cl 及び Br の少なくとも一方を含み、 Cl を含むことが好ましく、 Cl 単体又は Cl 及び Br の混合体により好ましい。

【0058】

Ha が Cl 及び Br を含む場合、アルジロナイト型の結晶における Cl の含有量を $c1$ ($at\%$)、 Br の含有量を $c2$ ($at\%$)とした場合、 $(c1/c2)$ で表される含有量の比は 0.1 以上が好ましく、 0.3 以上がより好ましく、 0.5 以上がさらに好ましい。また、 $(c1/c2)$ は 10 以下が好ましく、 3 以下がより好ましく、 1.6 以下がさらに好ましい。 $(c1/c2)$ が上記範囲を満たすことで、リチウムイオンとハロゲン化物イオンとの相互作用が弱まり、硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率が良好となりやすい。これは、塩化物イオンよりもイオン半径の大きな臭化物イオンを混合することによる、カチオンとアニオンとの間の相互作用を弱める混合アニオン効果の影響だと考えられる。また、 $(c1/c2)$ が上記範囲を満たすことでリチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上しやすい。

20

【0059】

また、 Ha が Cl 及び Br を含む場合、アルジロナイト型の結晶を構成する元素の含有量 ($at\%$) の比を $LiPSCl_1Br_2$ で表した際に、 x_1 は 0.1 以上が好ましく、 0.3 以上がより好ましく、 0.5 以上がさらに好ましく、また、 1.5 以下が好ましく、 1.4 以下がより好ましく、 1.3 以下がさらに好ましい。 x_2 は 0.1 以上が好ましく、 0.3 以上がより好ましく、 0.5 以上がさらに好ましく、また、 1.9 以下が好ましく、 1.6 以下がより好ましく、 1.4 以下がさらに好ましい。 x_1 及び x_2 がそれぞれ上記範囲を満たすことで、結晶中のハロゲン化物イオンの存在割合を最適なものとし、結晶中のアニオンとリチウムイオンとの相互作用を低くしながら、安定なアルジロナイト型結晶が得られる。これにより、硫化物系固体電解質のリチウムイオン伝導率が良好となりやすい。また、 x_1 及び x_2 が上記範囲を満たすことでリチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上しやすい。

30

40

ここで、 x_1 及び (x_1+x_2) は、上述の x_1 、 x_2 及び x_3 と同様の関係をそれぞれ満たすことが好ましい。

【0060】

結晶相を構成する結晶の結晶子サイズは、硫化物系固体電解質を用いて硫化物系固体電解質層として電池化した際に良好なりチウムイオン伝導性を得る観点から、小さい方が好ましい。具体的には、結晶子サイズは 1000nm 以下が好ましく、 500nm 以下がより好ましく、 250nm 以下がさらに好ましい。結晶子サイズの下限は特に限定されないが、通常 5nm 以上である。

結晶子サイズは、XRDパターンのピークの半値幅とシェラーの式 (Scherrer equation) を用いることにより算出できる。また、結晶子サイズは、リートベル

50

ト法により結晶構造の精密化をすることで、更に精密な値を求められる。

【0061】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質を構成する全成分に対するアルジロナイト型の結晶の含有量は、良好な電池特性を実現する観点から、50質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。また、上記含有量の上限は特に限定されず、100質量%でもよいが、一般的には99質量%以下となる。

アルジロナイト型の結晶の割合は、内部標準物質を含有させて、XRDや中性子線散乱により測定後、内部標準物質とのピーク強度を比較することにより算出が可能である。アルジロナイト型の結晶は、2種以上の結晶構造を含んでいてもよい。

アルジロナイト型の結晶の含有量とは、遊離のアニオンサイトに存在するS、Cl、Br以外の元素や、4bサイトのPや16eサイトのSと置換された他の元素をも含む含有量である。

また、各元素の含有量やそれらの合計は、ICP発光分析、原子吸光法、イオンクロマトグラフ法などを用いた組成分析により求められる。また、酸素は、酸素窒素水素分析により硫化物系固体電解質に含まれるOの総含有量を定量できる。酸素窒素水素分析はOの含有量によって測定装置を選定できる。例えば、酸素含有量が0.05ppm~5.0%（重量割合）の場合、LECO製のONH836が良く、5.0%以上の場合はエネルギー分散型X線分析などが良い。また、酸素窒素水素分析にNMR分析を組み合わせると、酸素の結合状態の違いごとに定量してもよい。

【0062】

アルジロナイト型の結晶以外に固体電解質に含まれていてもよいものとして、アルジロナイト型となり得る非晶質成分や酸化物アニオン、 Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ 、 Li_2S 、 $LiHa$ （HaはF、Cl、Br、及びIから選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素）といった不純物結晶相が挙げられる。

【0063】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、380MPaの圧力で加圧成型体とした際の25℃におけるリチウムイオン伝導率が3mS/cm以上が好ましく、4mS/cm以上がより好ましく、5mS/cm以上がさらに好ましく、高いほど好ましい。リチウムイオン伝導率は、交流インピーダンス測定により得られるナイキスト(Nyquist)プロットから求められる。

【0064】

(リチウムイオン二次電池)

本実施形態に係る硫化物系固体電解質は、リチウムイオン二次電池に用いられるにあたり、正極活物質に対する表面コーティングを行わなくても、良好なSEIが形成されるため、充放電を繰り返した際の電池特性の低下が抑制される。

充放電試験において、(1サイクル目の放電容量/1サイクル目の充電容量)で表される初期特性は、0.70超が好ましく、0.75以上がより好ましく、0.80以上がさらに好ましく、高いほど好ましい。また、本実施形態に係る硫化物系固体電解質とバルク組成が同じ硫化物系固体電解質であって、その内部のアニオンパラメータと表面のアニオンパラメータとが同程度の値を示し、かつ、表面のアニオンパラメータが0.33超である硫化物系固体電解質の初期特性を1とした場合に、本実施形態に係る硫化物系固体電解質の初期特性は1.0超が好ましく、1.1以上がより好ましい。

充放電試験において、(5サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100(%)で表される容量維持率は、90%超が好ましく、92%以上がより好ましく、94%以上がさらに好ましく、高いほど好ましい。また、本実施形態に係る硫化物系固体電解質とバルク組成が同じ硫化物系固体電解質であって、その内部のアニオンパラメータと表面のアニオンパラメータとが同程度の値を示し、かつ、表面のアニオンパラメータが0.33超である硫化物系固体電解質の容量維持率を1とした場合に、本実施形態に係る硫化物系固体電解質の容量維持率は1.0超が好ましく、1.05以上がより好ましい。

【0065】

硫化物系固体電解質は、リチウムイオン二次電池に用いられるにあたり、必要に応じてバインダー等の他の成分とともに固体電解質層を形成する。バインダーや他の成分は、従来公知の物が用いられる。

固体電解質層全体に対して、硫化物系固体電解質の含有量は80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。

【0066】

固体電解質層の形成方法も従来公知の方法が用いられる。湿式成形の例として、固体電解質層を構成する成分を溶媒に分散あるいは溶解させてスラリーとし、層状、すなわちシート状に塗工し、乾燥させ、任意にプレスすることで固体電解質層を形成できる。必要に応じて、熱をかけて脱バインダー処理を行ってもよい。当該スラリーの塗工量を調整することで、固体電解質層の厚みを容易に調整できる。

10

【0067】

また、湿式成形ではなく、硫化物系固体電解質等の粉末を、正極又は負極等の表面上において乾式でプレス成形することで固体電解質層を形成してもよい。その他に、他の基材上に固体電解質層を形成し、これを、正極又は負極等の表面上に転写してもよい。

【0068】

硫化物系固体電解質は、正極活物質又は負極活物質と混合して、正極層又は負極層として用いてもよい。正極層又は負極層に用いられる正極活物質又は負極活物質、集電体、バインダー、導電助剤等は、従来公知の物が用いられる。

【0069】

中でも、正極活物質については、従来 $LiNbO_3$ 等による表面コーティングが行われていた $LiCoO_2$ やNMC等を用いることが、本発明の奏する効果をより享受できる点から好ましい。

20

また、 $LiNbO_3$ 等による表面コーティングを適用しづらい、従来よりも高電位で作動する正極活物質も、本発明の奏する効果をより享受できる点から好ましい。具体的には、高電位正極活物質として知られるスピネル型結晶 $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ 等、一般に5V級と呼ばれる正極活物質が好ましい。

従来よりも高電位で作動する正極活物質の指標として、硫化物系固体電解質は、起電力が4.3V以上となるリチウムイオン二次電池に用いられることが好ましい。

【0070】

硫化物系固体電解質が用いられるリチウムイオン二次電池は、上記固体電解質層と、正極層と、負極層とを含む。

30

リチウムイオン二次電池の外装体の材料も、従来公知の物を使用できる。リチウムイオン二次電池の形状も従来公知の物を使用できるが、例えば、コイン型、シート状(フィルム状)、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等が挙げられ、用途に応じて適宜選択できる。

【0071】

<硫化物系固体電解質の製造方法>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池に用いられる硫化物系固体電解質の製造方法は、アルジロダイト型の結晶を析出し、その表面のアニオンパラメータが小さくなれば特に限定されない。

40

具体的には、アルジロダイト型の結晶を析出する前に、均質な中間体化合物を経ることが好ましい。均質な中間体化合物とは、単に複数の原材料の混合物ではなく、原材料同士が反応して、構造が、例えばアモルファスになったり、溶けて融液になったものを指す。こうして得られた硫化物系固体電解質の表面のアニオンパラメータが、まだ大きい場合には、後処理を行って表面のアニオンパラメータを下げるのが好ましい。

【0072】

均質なアモルファスな中間体化合物を得るためには、例えば、原材料をミキサーミル、ピンミルの様なメディアレス粉砕機で混合した上で、遊星ボールミル、ビーズミル、アトライタ(登録商標)の様なメディア粉砕機で機械的に混合しメカノケミカル反応を起こす

50

方法が挙げられる。また、原材料をミキサーミル、ピンミルの様なもので混合した上で溶解を行い、溶けた状態を均質な中間体化合物と呼ぶこともできる。また、原材料を有機溶媒等で一度溶解した状態でもよい。

【0073】

後処理の方法は、表面のアニオンパラメータが小さくなれば特に限定されないが、例えば、酸素を含む雰囲気下で熱処理を行う方法や、オゾン処理等のガス処理、UV処理、プラズマ処理等が考えられる。また、表面のアニオンパラメータを小さくする方法としては、後処理を行う前に、硫化物系固体電解質の粒径 D_{50} を小さくすることも好ましい。

【0074】

本実施形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法は、このように、硫化物系固体電解質の表面のアニオンパラメータが小さくなれば特に限定されないが、例えば、下記の製造方法*i*、製造方法*ii*の2つの方法が挙げられる。

【0075】

(製造方法*i*)

工程*i*-1: *Li*、*P*、*S*及び*Ha*を含む原材料を混合して原料混合物を得る工程、
 工程*i*-2: 上記原料混合物を加熱して中間体化合物としての熔融物を得る工程、
 工程*i*-3: 上記熔融物を冷却し、アルジロダイト型の結晶を析出する工程、及び
 工程*i*-4: 上記結晶を熱処理する工程、
 を含む。

【0076】

(製造方法*ii*)

工程*ii*-1: *Li*、*P*、*S*及び*Ha*を含む原材料を混合してアモルファスな中間体化合物を得る工程、
 工程*ii*-2: 上記中間体化合物を加熱焼成してアルジロダイト型の結晶を析出する工程、及び
 工程*ii*-3: 上記結晶を熱処理する工程、
 を含む。

上記工程*ii*-1で得られる中間体化合物は、粉末XRD測定において上記原材料に由来するピークが観測されない、アモルファスな中間体化合物である。

【0077】

まず、製造方法*i*について説明する。

工程*i*-1は、*Li*、*P*、*S*及び*Ha*を含む原材料を混合して原料混合物を得る工程である。

原材料は、*Li*、*P*、*S*及び*Ha*を含むアルジロダイト型の結晶を得る材料として従来公知の物を使用できる。例えば、*Li*(リチウム)を含有する化合物と、*P*(リン)を含有する化合物と、*S*(硫黄)を含有する化合物と、*Ha*(ハロゲン)を含有する化合物との混合物が挙げられる。

また、アニオンサイトに存在する*S*、*Cl*、*Br*以外の元素の源となる原材料や、その他の元素を含む場合には、当該その他の元素の源となる原材料も混合する。

【0078】

*Li*を含有する化合物としては、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)、水酸化リチウム($LiOH$)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)等のリチウム化合物やリチウム金属単体等が挙げられる。

【0079】

*P*を含有する化合物としては、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、リン酸リチウム($LiPO_3$ 、 $Li_4P_2O_7$ 、 Li_3PO_4)、リン酸ナトリウム($NaPO_3$ 、 $Na_4P_2O_7$ 、 Na_3PO_4)等のリン化合物やリン単体等が挙げられる。

*S*を含有する化合物としては、上記硫化リチウム(Li_2S)や上記硫化リン(P_2S_3 、 P_2S_5)や硫化水素(H_2S)等が挙げられ、硫黄単体も使用できる。

10

20

30

40

50

Haを含有する化合物のうち、Cl（塩素）を含有する化合物としては、例えば、塩化リチウム（LiCl）、三塩化リン（PCl₃）、五塩化リン（PCl₅）、四塩化二リン（P₂Cl₄）、塩化ホスホリル（POCl₃）、二塩化硫黄（SCl₂）、二塩化二硫黄（S₂Cl₂）、塩化ナトリウム（NaCl）、三塩化ホウ素（BCl₃）等が挙げられる。

Haを含有する化合物のうち、Br（臭素）を含有する化合物としては、例えば、臭化リチウム（LiBr）、三臭化リン（PBr₃）、塩化ホスホリル（POBr₃）、二臭化二硫黄（S₂Br₂）、臭化ナトリウム（NaBr）、三臭化ホウ素（BBr₃）等が挙げられる。

中でも、硫化リチウムと、硫化リンと、塩化リチウム及び臭化リチウムの少なくとも一方と、の組み合わせが好ましい。

10

【0080】

アニオンサイトに存在するS、Cl、Br以外の元素や、その他の元素の源となる原材料としては、例えば酸化ケイ素（SiO₂）、酸化スズ（SnO）、フッ化リチウム（LiF）等のフッ化物、二硫化ケイ素（SiS₂）、二硫化スズ（SnS₂）、二硫化ゲルマニウム（GeS₂）、硫化バナジウム（III）（V₂S₃）、二硫化ジルコニウム（ZrS₂）などの硫化物、セレン（Se）、酸化リチウム（Li₂O）、水酸化リチウム（LiOH）、酸化ナトリウム（Na₂O）などのアルカリ金属酸化物やアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属土類酸化物等が挙げられる。

【0081】

用いる原材料によっては、大気中で非常に不安定で、水と反応して分解し、硫化水素ガスの発生や酸化のおそれがある場合がある。その場合には、不活性雰囲気中で混合することが好ましい。大気中で不安定な原材料を用いない場合には、大気中で混合を行ってもよい。

20

【0082】

原材料の混合は、例えば、ミキサーミル、ピンミルや粉体攪拌機、気流混合の様なメディアレス混合等により行える。原材料は工程i-2の前の混合により、一部を非晶質化してもよい。

【0083】

工程i-2は、得られた原料混合物を加熱して中間体化合物としての溶融物を得る工程である。

30

溶融状態とは、高温X線回折測定において、原材料に由来するピークが観測されないことを意味する。アルジロダイト型の結晶が、例えばLi-P-S-Ha組成の場合、融液はよく混ざり合うため、これは、原材料とは異なる均質の化合物の溶融物であることを意味する。また、溶融状態かどうかの簡易的な確認方法としては、炉内原料の様子を観察することでも確認できる。未融物が見られなければ、完全に溶解しており、中間体化合物と行ってよい。

【0084】

中間体化合物を経ることで、アニオンサイトに、S、Cl、Br以外の元素を置換したり、PやSに代えて他の元素を置換したりしやすくなる。

40

【0085】

高温X線回折測定は、溶融物を得る加熱条件と同じ条件となるように、測定温度、保持時間、雰囲気等を設定した上で、測定を行う。

また、測定温度を変化させながら高温X線回折測定を行うことで、相転移等の結晶状態の変化を追い、中間体化合物が得られるようになる加熱温度の見当を付けることが可能となる。

【0086】

溶融物を得るための加熱条件は、用いる原材料や原材料混合物の組成によって異なる。

加熱温度は、上記のような均質なアモルファスな中間体化合物が得られるようになる加熱温度以上であればよく、例えば、550 以上が好ましく、600 以上がより好まし

50

く、650以上がさらに好ましい。また、加熱温度は、成分の揮散による組成ズレ抑制の観点から、950以下が好ましく、900以下がより好ましく、850以下がさらに好ましい。また、上記温度範囲で、段階的に温度を変化させてもよい。また、 $[H a] / [P]$ (原子比) で表されるハロゲン含有量が多い組成ほど、加熱温度を低くすることが可能である。

【0087】

加熱時間も、上記のような均質なアモルファスな中間体化合物が得られるようになる時間以上であればよく、スケールによっても異なるが、例えば、2分以上が好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上がさらに好ましい。また、加熱時間は、生産性の観点から、360分以下が好ましく、180分以下がより好ましく、120分以下がさらに好ましい。

10

【0088】

加熱溶融時に、攪拌することで、アモルファスな中間体化合物となる溶融物をより均質にできる。また、工程 i - 1 での混合がより均質に近い程、続く工程 i - 2 の加熱時間を短くできる。

【0089】

加熱溶融時の具体的な方法は特に限定されないが、例えば耐熱性の容器に原料を入れ、加熱炉で加熱する方法が挙げられる。耐熱性の容器としては、特に限定されないが、カーボン製の耐熱性容器、石英、石英ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、アルミノシリケートガラス、アルミナ、ジルコニア、ムライト等の酸化物を含有した耐熱性容器、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物を含有した耐熱性容器、炭化ケイ素などの炭化物を含有した耐熱性容器等が挙げられる。また、これらの耐熱性容器は、上記の材質でバルクが形成されていてもよいし、カーボン、酸化物、窒化物、炭化物等の層が形成された容器であってもよい。

20

【0090】

原材料は不活性雰囲気中で混合することが好ましく、溶融物も、そのまま不活性雰囲気中での加熱により得ることが好ましい。不活性雰囲気とは、例えば Ar 雰囲気、窒素雰囲気等が挙げられるが、生産費用の観点から、窒素雰囲気がより好ましい。また、溶融物は、硫化水素ガス雰囲気、硫黄ガス雰囲気、二酸化硫黄ガス雰囲気、又はそれらのガスの混合ガス雰囲気等の中での加熱により得てもよい。また、真空封管した状態で原材料を加熱してもよい。

30

【0091】

アルジロダイト型の結晶相における H a が B r を含む場合、B r は C l に比べてイオン半径が大きいため、結晶構造中に入りにくい。そのため、溶融物を得るための加熱条件を、上記の加熱温度の範囲より高めにする、加熱時間を長めにする、又はその両方を行う等により調整することで、均質な中間体化合物を得やすくなる。

しかしながら、中間体化合物が溶融物である製造方法 i においては、中間体化合物の流動性が高いことから均質となりやすい。そのため、イオン半径の大きい B r も結晶構造中に入りやすくなるため、上記のような調整は必ずしも必要でない。

【0092】

アモルファスな中間体化合物は、高温 X 線回折測定において、原材料に由来するピークが観測されなければよいが、均質性の観点から、融液が分相していない均質な融液であることが好ましい。アルジロダイト型の結晶が L i - P - S - H a 組成の場合、融液は分相せずによく混ざり合うが、分相の有無に関しては、目視で確認できる。また、光学的に光が散乱せずに透過するか否かで分相の有無を確認してもよい。

40

【0093】

工程 i - 3 は、アモルファスな中間体化合物である溶融物を冷却し、アルジロダイト型の結晶を析出する工程である。なお、固体電解質のリチウムイオン伝導率や弾性率への影響がない範囲であれば、アルジロダイト型の結晶中には原材料等に由来する等の不純物が含まれていてもよい。

【0094】

50

結晶を析出するための冷却条件は、組成や目標とする結晶化率によって異なる。

冷却速度は、アルジロナイト型の結晶が析出すれば特に限定されないが、生産性の観点から、5 /分以上が好ましく、10 /分以上がより好ましく、30 /分以上がさらに好ましい。また、結晶化率を高める観点から、冷却速度は2000 /分以下が好ましく、1000 /分以下がより好ましく、300 /分以下がさらに好ましい。

【0095】

冷却時に、200 ~ 450 の滞在時間を延ばし、結晶成長あるいは結晶構造の再構成を実施することは、リチウムイオン伝導率が向上する観点からより好ましい。また、一度室温まで冷却した後に、追加で200 ~ 550 の温度で加熱処理をしてもよい。

【0096】

冷却時の雰囲気は、原材料の混合や溶融物を得るための加熱時と同様、不活性雰囲気中で行うことが好ましい。また、溶融物を得る加熱を真空封管した状態で行う場合には、冷却も、そのまま真空封管された状態で行ってもよい。

【0097】

工程 i - 4 は、工程 i - 3 で得られた結晶を熱処理する工程である。

特別な雰囲気で行うことで、表面のアニオンパラメータは小さくなる傾向にあり、さらに酸素を含む雰囲気下で熱処理を行うことで、表面のアニオンパラメータはより小さくなる。これは、硫化物系固体電解質の表面への吸着物が酸化分解処理されることに起因するものと考えている。

【0098】

熱処理における酸素濃度は、表面酸化を促す観点から、体積比で5 ppm以上が好ましく、10 ppm以上がより好ましく、50 ppm以上がさらに好ましい。また、酸化分解を抑える観点から、酸素濃度は5体積%以下が好ましく、1体積%以下がより好ましく、0.1体積%以下がさらに好ましい。

【0099】

熱処理における露点は、表面酸化を促す観点から、-65 以上が好ましく、-60 以上がより好ましく、-55 以上がさらに好ましい。また、リチウムイオン伝導率を維持する観点から、露点は-30 以下が好ましく、-35 以下がより好ましく、-40 以下がさらに好ましい。

【0100】

熱処理における加熱温度は、表面の反応を促す観点から、150 以上が好ましく、200 以上がより好ましく、250 以上がさらに好ましい。また、凝集を抑制する観点から、加熱温度は400 以下が好ましく、350 以下がより好ましく、300 以下がさらに好ましい。

【0101】

熱処理における加熱時間は、表面反応を十分に進行させる観点から、1分以上が好ましく、10分以上がより好ましく、60分以上がさらに好ましい。また、生産性の観点から、加熱時間は300分以下が好ましく、180分以下がより好ましく、120分以下がさらに好ましい。

【0102】

熱処理は、一つの条件で行う一段階の熱処理でもよく、二つ以上の条件で行う二段階以上の熱処理でもよい。二段階以上の熱処理を行う場合には、その各々の条件が、上記酸素濃度や露点、加熱温度の範囲を満たすことが好ましく、すべての条件の合計の加熱時間が、上記加熱時間の範囲を満たすことが好ましい。

また、二段階の熱処理を行う場合には、露点は、一段階目と二段階目が同じか、二段階目の方が低いことが、リチウムイオン伝導率を保持する観点から好ましい。酸素濃度は、一段階目に比べて二段階目の方が低いことが、リチウムイオン伝導率を保持する観点から好ましい。また、加熱温度は、一段階目に比べて二段階目の方が高いことが表面改質反応を進める観点から好ましい。

【0103】

10

20

30

40

50

また、工程 i - 4 と共に、又は工程 i - 4 に代えて、オゾン処理等のガス処理、UV 処理、プラズマ処理等により表面のアニオンパラメータを下げる方法も考えられる。オゾン処理は固体電解質表面に酸素を付与する処理であり、UV 処理やプラズマ処理は、固体電解質表面への吸着物を除去する処理である。そのため、これら処理によっても、表面のアニオンパラメータは下がるものと考えられる。また、工程 i - 4 の前に、工程 i - 3 で得られた結晶の粒径 D_{50} を小さくすることによっても、表面のアニオンパラメータを下げられる。

【0104】

このように、本実施形態に係る製造方法 i を採用することで、表面のアニオンパラメータの小さい硫化物系固体電解質が得られる。その結果、正極活物質の表面をコート剤で処理しなくても、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制できる。

10

なお、得られる固体電解質の好ましい態様は、上記<硫化物系固体電解質>に記載された好ましい態様と同様である。

【0105】

次に製造方法 i i について説明する。

工程 i i - 1 は、原材料を混合して均質なアモルファスな中間体化合物を得る工程である。

【0106】

アルジロダイト型の結晶を得るために、Li、P、S 及び Ha を含む原材料を用いるが、これらは製造方法 i の工程 i - 1 にて記載したものと同様のものを同様の条件で使用できる。

20

また、アニオンサイトに存在する S、Cl、Br 以外の元素や、その他の元素の源となる原材料も混合するが、これらも製造方法 i の工程 i - 1 にて記載したものと同様のものを同様の条件で使用できる。

【0107】

これら原材料の混合において、従来よりも非常に厳しい条件を採用することで、アモルファスな中間体化合物が得られるようになる。

アモルファス（非晶質）な中間体化合物とは、X線回折測定において、原材料に由来するピークが観測されないことを意味するが、これは、原材料の混合物とは異なる均質の化合物であることを意味する。

30

【0108】

アモルファスな中間体化合物を経ることで、表面のアニオンパラメータを小さくしやすくなる。具体的には、アニオンサイトに、S、Cl、Br 以外の元素を置換したり、P や S に代えて他の元素を置換したりしやすくなることにより、内部（＝バルク）のアニオンパラメータが小さくなりやすく、その上、表面を改質することでより表面のアニオンパラメータを下げ易い。

【0109】

原材料の混合に、例えば、ボールミルを用いたメカニカルミリング法を用いる場合、容器に自転運動を与える回転ボールミル、振動運動を与える振動ボールミル、公転と自転運動を与える遊星ボールミル、ビーズミル、アトライタ（登録商標）等が挙げられ、いずれも、アモルファスな中間体化合物が得られる条件を採用すれば適用できる。中でも、より混合力や粉砕力の高い遊星ボールミルやビーズミルが好ましい。

40

【0110】

ボールミルを用いたメカニカルミリング法の場合、回転数が高いほど、混合時間が長いほど、また、ボールの粒径が小さいほど、混合力及び粉砕力が高くなる。

回転数は、用いるボールミルの種類や他の条件によっても異なるが、200 rpm 以上が好ましく、300 rpm 以上がより好ましく、400 rpm 以上がさらに好ましい。回転数の上限は特に限定されないが、機械強度の観点から 1000 rpm 以下が好ましく、800 rpm 以下がより好ましい。

また、初めは低回転数で一定時間混合し、次いで高回転数に上げて一定時間混合するな

50

ど、複数の回転数を組み合わせてもよい。

【0111】

混合時間は、用いるボールミルの種類や他の条件によっても異なるが、0.5時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、4時間以上がさらに好ましい。混合時間の上限は特に限定されないが、生産性の観点から50時間以下が好ましく、20時間以下がより好ましい。

【0112】

ボールの粒径は、用いるボールミルの種類や他の条件によっても異なるが、20mm以下が好ましく、10mm以下がより好ましく、5mm以下がさらに好ましい。ボールの粒径の下限は、取り扱い易さの観点から0.3mm以上が好ましく、1mm以上がより好ましい。また、粒径の異なる2種以上のボールを合わせて用いてもよい。

10

【0113】

用いるボールの量は、用いるボールミルの種類や他の条件によっても異なるが、混合力や粉砕力の観点から、原材料の合計の重量に対して、20%以上の重さが好ましく、50%以上がより好ましく、100%以上がさらに好ましく、また、1000%以下が好ましく、500%以下がより好ましく、400%以下がさらに好ましい。

【0114】

ボールミルは乾式混合でも、分散媒を用いた湿式混合でもよいが、エネルギーを効率良く伝える観点から、乾式混合が好ましい。

【0115】

上記のような混合により、原材料が混合されるのみならず、混合粉末の非晶質化がなされ、均質なアモルファスな中間体化合物が得られる。

20

先述したように、得られるアモルファスな中間体化合物は、原材料に由来するXRDピークが観測されないことを意味するが、Ramanスペクトルにおいて、原材料の位置のピークが完全に消失し別の位置にピークが出ていることを確認できると、より、均質な中間体を得られたと考えてよい。

【0116】

得られたアモルファスな中間体化合物の検証に用いる粉末X線回折測定は、試料である粉末の粒子径が非常に小さいと、結晶であってもピークが観測されない場合がある。そのため、粒子径が非常に小さい原材料の混合物と、アモルファスな中間体化合物とを区別するといった観点からは、中間体化合物の粒子径は100nm以上が好ましい。一方、混合がより進んで粉の一次粒子径が小さくなる観点から、中間体化合物の粒子径は20μm以下が好ましく、10μm以下がより好ましく、5μm以下がさらに好ましい。

30

なお、本明細書における中間体化合物の粒子径とは、走査型電子顕微鏡(SEM)観察で得られる像より求められる一次粒子径である。大気非曝露のSEM測定を行い、倍率2000倍、加速電圧2kVで観察し、適当な視野内に映る粒子20個の粒子径を測定して、その平均値を一次粒子径として決定する。

【0117】

工程ii-2は、工程ii-1で得られたアモルファスな中間体化合物を加熱焼成してアルジロダイト型の結晶を析出する工程である。なお、上述の通り、固体電解質のリチウムイオン伝導率や弾性率への影響がない範囲であれば、アルジロダイト型の結晶中には原材料等に由来する等の不純物が含まれていてもよい。

40

【0118】

加熱は、例えば、不活性ガス雰囲気の下や、硫化水素ガス雰囲気の下、硫黄ガスの雰囲気の下、真空封管の下で行うことが好ましい。

加熱温度は、固相反応、すなわち結晶化を促進する観点から350以上が好ましく、400以上がより好ましく、450以上がさらに好ましい。また、熱分解を抑制する観点から、加熱温度は600未満が好ましく、575以下がより好ましい。

【0119】

同様の観点から、加熱時間は1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、4時

50

間以上がさらに好ましい。また、加熱時間は100時間以下が好ましく、50時間以下がより好ましく、24時間以下がさらに好ましい。

【0120】

工程ii-3は、工程ii-2で得られた結晶を熱処理する工程である。

具体的な熱処理方法は、製造方法iの工程i-4にて記載したものと同様の方法を同様の条件で適用できる。

【0121】

このように、本実施形態に係る製造方法iiを採用することで、表面のアニオンパラメータの小さい硫化物系固体電解質が得られる。その結果、正極活物質の表面をコート剤で処理しなくても、充放電を繰り返した際の電池特性の低下を抑制できる。

10

なお、得られる固体電解質の好ましい態様は、上記<硫化物系固体電解質>に記載された好ましい態様と同様である。

【実施例】

【0122】

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例1～例4は実施例であり、例5は比較例である。

【0123】

(例1)

ドライ窒素雰囲気下で、硫化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.98%)を7.5g、五硫化二リン粉末(Sigma社製、純度99%)を11.1g、塩化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.99%)を3.3g、臭化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.995%)を6.8g、酸化リチウム粉末(Sigma社製、純度97%)を0.9g及びフッ化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.98%)を0.3g、を秤量した。この時のLi:P:S:O:Br:Clで表される比は、原子比で5.30:0.95:3.93:0.30:0.75:0.75:0.10である。同雰囲気中で、ミキサー(WARNING社製、X-TREME(MX1100XTM))を用いて、Highモードにて1分間混合することで原料混合物を得た。得られた原料混合物を、耐熱性の容器に入れ、露点-60の雰囲気下において、300で1時間加熱した後、温度を上げて、700で0.5時間加熱して熔融物を得た。そのまま、300/分の速度で室温まで冷却し、アルジロナイト型の結晶を析出した。その後、乳鉢粉碎および目開き43μmの篩を通して粒径D₅₀が5μmの粉末を得た。次いで、酸素濃度100ppm、露点-50の雰囲気下、200で60分熱処理し、さらに酸素濃度10ppm、露点-55の雰囲気下、350で60分熱処理を行うことで、アルジロナイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

20

30

得られたアルジロナイト型の結晶の、下記条件によるXRD測定(株式会社リガク製、SmartLab)の結果、得られた回折パターンから、立方晶であることを確認した。

(条件)

XRD測定の条件は下記のとおりである。

線源:CuK線(λ=1.5418)、管球電圧:45kV、管球電流:200mA、走査角度:10~100°、走査速度:5°/分、ステップ数:0.01°/ステップ。

40

【0124】

(例2)

アルジロナイト型の結晶を析出し、粉末を得た後の熱処理を、酸素濃度1000ppm、露点-50の雰囲気下、200で60分熱処理し、さらに酸素濃度100ppm、露点-50の雰囲気下、350で60分熱処理を行った以外は例1と同様にして、アルジロナイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

【0125】

(例3)

例1と同量を調合し混合した後、外割で10質量%のSiO₂粉末(アズワン社製、石

50

英試験管SJTシリーズを粉砕して使用)を加えて追加で混合した。また、アルジロダイト型の結晶を析出し、粉末を得た後の熱処理を、酸素濃度10ppm、露点-60の雰囲気下、350で60分の一段階の処理とした以外は例1と同様にして、アルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

【0126】

(例4)

ドライ窒素雰囲気下で、硫化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.98%)を7.5g、五硫化二リン粉末(Sigma社製、純度99%)を11.1g、塩化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.99%)を3.6g、臭化リチウム粉末(Sigma社製、純度99.995%)を7.3g及び酸化リチウム粉末(Sigma社製、純度97%)を0.9g、を秤量した。この時のLi:P:S:O:Br:Clで表される比は、原子比で、5.30:0.95:3.93:0.30:0.80:0.80である。同雰囲気中で、ミキサー(WARNING社製、X-TREME(MX1100XTM))を用いて、Highモードにて1分間混合することで原料混合物を得た。溶融、冷却まで例1と同様にして、アルジロダイト型の結晶を析出した。

10

次いで、得られた硫化物系固体電解質2gに対し、水分濃度10ppmのヘプタン(CAS番号142-82-5)およびジブチルエーテル(CAS番号142-96-1)の混合溶媒8gを、45mlサイズのジルコニア製の密閉式ポットに入れ、ジルコニア製のボールを入れ、遊星ボールミル機(伊藤製作所社製、LP-M2)にて200rpm×120分の条件で湿式粉碎を行い粉末を得た。その後、露点-65、温度180の加熱空間で2時間、加熱乾燥を行い、粉末を得た。得られた粉末の粒度は、D₁₀が0.2μm、D₅₀が0.5μm、D₉₀が1.3μmであった。

20

次いで、酸素濃度10ppm、露点-55の雰囲気下、300で5分熱処理を行うことで、アルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。この熱処理前後で粒径に変化がないことを確認した。

【0127】

(例5)

原材料の調合は、例4と同様に行った。その後の溶解工程以降は例1と同様に行い、アルジロダイト型の結晶を析出した後の熱処理を行わなかった以外は例1と同様にして、アルジロダイト型の結晶を含む硫化物系固体電解質を得た。

30

【0128】

[評価]

(表面のアニオンパラメータ)

硫化物系固体電解質に対し、トランスファーベッセルを使用して光電子分光装置(アルバック・ファイ社製、ESCA5500)を用いたワイドスキャン分析によるXPS分析を行った。条件は下記のとおりとした。

パスイネルギー:93.9eV、ステップエネルギー:0.8eV、分析エリア:直径800μm、検出角度:試料面に対して45°、X線源:Al線、モノクロ14kV、300W、スパッタ種:C60イオン、スパッタレート:0.74nm/min(熱酸化膜SiO₂換算)

40

また、ベースラインは、Li₂S(Sigma製、純度99.98%)を用い、上記と同手順で測定を行い、SiO₂膜換算のスパッタ深さで50nmの位置のO1sの値を酸素原子のゼロ点とした。

SiO₂膜換算のスパッタ深さで50nmの位置の組成を、表面の組成として分析した。

【0129】

分析の結果得られたS、O、Br、Cl及びFの含有量の総和が1となるように規格化し、それぞれ[S²⁻]₀、[O²⁻]₀、[Br⁻]₀、[Cl⁻]₀、[F⁻]₀とした。なおSは、Pと共有結合してPS₄³⁻の状態アルジロダイト型の結晶を構成しているSと、表面におけるアニオンとしてのSとがあることから、{(検出されたSの含有量)-(検出されたPの含有量)×4}で得られる値をSの含有量として、規格化した。ただ

50

し、上記式で得られる値が0未満、すなわち負の値となる場合には、 $[S^{2-}]_0 = 0$ とする。

【0130】

規格化された各アニオンの含有量を、表1の「表面組成」の「アニオン含有量」の各項目に示した。また、それら規格化された各アニオンの含有量と電気陰性度とを用いて下記式で算出される表面のアニオンパラメータの値を、表1の「表面組成」の「表面アニオンパラメータ」に示した。なお、アニオンパラメータにおける各元素の電気陰性度は、 $(S) = 2.5$ 、 $(O) = 3.5$ 、 $(Br) = 2.8$ 、 $(Cl) = 3.0$ 、 $(F) = 4.0$ である。

$$\left\{ (1 / (S)) \times [S^{2-}]_0 + (1 / (O)) \times [O^{2-}]_0 + (1 / (Br)) \times [Br^{-}]_0 + (1 / (Cl)) \times [Cl^{-}]_0 + (1 / (F)) \times [F^{-}]_0 \right\}$$

10

【0131】

(内部のアニオンパラメータ)

表1の「バルク組成」における「アニオン含有量」に記載の値と電気陰性度とを用いて下記式で算出される内部のアニオンパラメータの値を、表1の「バルク組成」における「内部アニオンパラメータ」の項目に示した。なお、アニオンパラメータにおける各元素の電気陰性度は、 $(S) = 2.5$ 、 $(O) = 3.5$ 、 $(Br) = 2.8$ 、 $(Cl) = 3.0$ 、 $(F) = 4.0$ である。

$$\left\{ (1 / (S)) \times [S^{2-}]_{bulk} + (1 / (O)) \times [O^{2-}]_{bulk} + (1 / (Br)) \times [Br^{-}]_{bulk} + (1 / (Cl)) \times [Cl^{-}]_{bulk} + (1 / (F)) \times [F^{-}]_{bulk} \right\}$$

20

なお、内部におけるアニオン含有量のうち $[S^{2-}]_{bulk}$ は、表面におけるアニオン含有量のうち $[S^{2-}]_0$ と同様に、 $\{ (\text{検出されたSの含有量}) - (\text{検出されたPの含有量}) \times 4 \}$ で得られる値を規格化した値である。ただし、上記式で得られる値が0未満、すなわち負の値となる場合には、 $[S^{2-}]_{bulk} = 0$ とする。また、SとPの検出された含有量とは、組成分析により得られた含有量である。

また、 $[O^{2-}]_{bulk}$ 、 $[Br^{-}]_{bulk}$ 、 $[Cl^{-}]_{bulk}$ 及び $[F^{-}]_{bulk}$ については、組成分析により得られた各元素の含有量を検出された含有量として、下記式により求めた値である。

$$[O^{2-}]_{bulk} = (\text{検出されたOの含有量}) / \text{規格化値}$$

30

$$[Br^{-}]_{bulk} = (\text{検出されたBrの含有量}) / \text{規格化値}$$

$$[Cl^{-}]_{bulk} = (\text{検出されたClの含有量}) / \text{規格化値}$$

$$[F^{-}]_{bulk} = (\text{検出されたFの含有量}) / \text{規格化値}$$

上記規格化値とは、 $[S^{2-}]_{bulk} + [O^{2-}]_{bulk} + [Br^{-}]_{bulk} + [Cl^{-}]_{bulk} + [F^{-}]_{bulk} = 1$ となるように調整する値である。

【0132】

(リチウムイオン伝導率)

硫化物系固体電解質を乳鉢で粉碎し、目開き100 μ mのメッシュパスで粗粒を取り除いた後、100mg測り取った。次いで、直径10mmの面積を380MPaで加圧成型しながら測定サンプルに対し、交流インピーダンス測定装置(Bio-Logic Sciences Instruments社製、ポテンショスタット/ガルバノスタットVSP)を用いてリチウムイオン伝導率を測定した。

40

測定条件は、測定周波数：100Hz～1MHz、測定電圧：100mV、測定温度：25とした。

結果を表1の「評価」における「 $\sigma_{Li^+} (mS/cm)$ 」にそれぞれ示す。

【0133】

(粒径測定)

平均粒径 D_{10} 、 D_{50} 、及び D_{90} は、Microtrac製レーザー回折粒度分布測定機MT3300EXIIを用いて粒度分布を測定し、得られた体積基準粒度分布のチャートから測定した。

50

【 0 1 3 4 】

(電池特性)

ドライ窒素雰囲気下で硫化物系固体電解質を遊星ボールミル(伊藤製作所社製、型番LP-M2)により粒径2mmのアルミナボールを用い乾式粉碎した。次いで、目開き43μmの篩を通して、平均粒径D₅₀が3μmの粒度分布の硫化物系固体電解質粉末を得た。

正極活物質として、層状岩塩型NMC811粉末(MTI Corporation社製、体積平均粒子径:11.75μm)を用い、上記で作製した硫化物系固体電解質粉末を34質量部、正極活物質を60質量部、導電助剤(アセチレンブラック、デンカ株式会社製、HS100)を6質量部混合し、正極合材を作製した。

上記で作製した硫化物系固体電解質粉末80mgを直径10mmのプラスチック製の円筒に投入し、加圧成型して固体電解質層とした。次いで、同じ円筒に上記で作製した正極合材を6mg投入し再び加圧成型し、正極層を形成した。さらに正極合材とは反対側から、インジウム箔とリチウム箔を投入して負極層とした。このようにして全固体型リチウムイオン二次電池を作製し、拘束圧10kNにて、充放電試験を実施した。

10

【 0 1 3 5 】

充放電試験は、測定温度:25、充電電流密度:0.05C、放電電流密度:0.05C、充放電電位範囲:1.9~3.7Vの条件で定電流充放電試験を5サイクル実施した。

充放電試験の結果から、以下の式で表される初期特性、容量維持率(%)をそれぞれ求め、全固体型リチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

20

初期特性 = (1サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の充電容量)

容量維持率(%) = (5サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

【 0 1 3 6 】

電池特性は下記基準にて評価を行った。結果を表1の「評価」における「電池特性」の項目に示す。初期特性および容量維持率は、例5の初期特性および容量維持率を1とした際の相対値で記載する。なお、例5は相対的に評価する際の基準としたため、表2の「電池特性」は「-」としている。

: 初期特性1.1以上、容量維持率1.05以上の両方を満たす。

: 初期特性および容量維持率がともに1.0より大きく、

初期特性1.0超1.1未満、容量維持率1.0超1.05未満の一方を満たす。

30

x: 初期特性1.0以下、容量維持率1.0以下の少なくとも一方を満たす。

【 0 1 3 7 】

40

50

【表 1】

表 1	バルク組成										表面組成						評価	
	アニオン含有量					内部アニオンパラメータ					アニオン含有量						σ_{LiH} (mS/cm)	電池特性
	$[S^{2-}]_{bulk}$	$[O^{2-}]_{bulk}$	$[Br^-]_{bulk}$	$[Cl^-]_{bulk}$	$[F^-]_{bulk}$	$[S^{2-}]_{0}$	$[O^{2-}]_{0}$	$[Br^-]_{0}$	$[Cl^-]_{0}$	$[F^-]_{0}$	$[S^{2-}]_{0}$	$[O^{2-}]_{0}$	$[Br^-]_{0}$	$[Cl^-]_{0}$	$[F^-]_{0}$			
例 1	0.04	0.17	0.38	0.34	0.07	0.33	0.02	0.36	0.26	0.31	0.05	0.32	8.3	○				
例 2	0.04	0.17	0.38	0.34	0.07	0.33	0.00	0.48	0.22	0.26	0.04	0.31	5.5	◎				
例 3	0.03	0.20	0.37	0.34	0.06	0.33	0.00	0.48	0.22	0.26	0.04	0.32	10.5	◎				
例 4	0.03	0.18	0.38	0.41	0.00	0.34	0.00	0.50	0.21	0.25	0.00	0.30	4.6	◎				
例 5	0.03	0.18	0.38	0.41	0.00	0.34	0.09	0.17	0.39	0.35	0.00	0.34	9.9	-				

10

20

30

40

【 0 1 3 8 】

例 1 ~ 例 4 の硫化物系固体電解質は、表面のアニオンパラメータが 0.33 以下となり、電池特性が良く、充放電を繰り返した際の電池特性の低下が抑制された。一方で、例 5 の硫化物系固体電解質は表面のアニオンパラメータが高く、電池特性も良くなかった。

【 0 1 3 9 】

本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2021 年 9 月 30 日出願の日本特許出願（特願 2021-161522）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

50

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2020-102460(JP,A)
国際公開第2018/092366(WO,A1)
国際公開第2018/225526(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01M | 10/0562 |
| H01B | 1/06 |
| H01B | 1/10 |
| H01B | 13/00 |
| C01B | 25/14 |