

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104702 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086228
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (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 2014-265950 2014年12月26日(26.12.2014) 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11-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮下 徳彦(MIYASHITA, Norihiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 筑本 崇嗣(CHIKUMOTO, Takashi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 青木 達也(AOKI, Tatsuya); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 井手 仁彦(IDE, Hitohiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2

三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 松崎 健嗣(MATSUZAKI, Kenji); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES); 〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

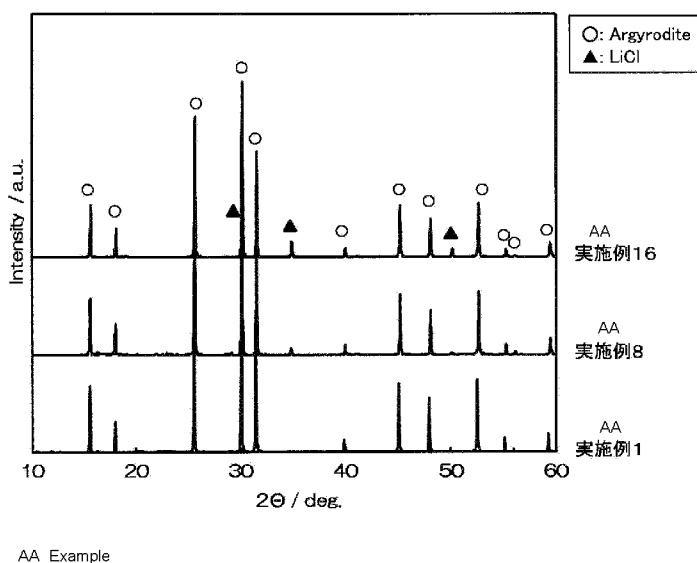
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE FOR LITHIUM ION CELL, AND SOLID ELECTROLYTE COMPOUND

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用硫化物系固体電解質及び固体電解質化合物

【図1】



(57) Abstract: Relating to a sulfide-based solid electrolyte compound for lithium ion cells which has a cubic argyrodite crystal structure, the purpose of the present invention is to propose a new compound which can suppress the generation of hydrogen sulfide when left exposed to the atmosphere and which can maintain a high conductivity even when left in dry air. This sulfide-based solid electrolyte compound for lithium ion cells contains a crystal phase of the cubic argyrodite crystal structure and is represented by composition formula (1): $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$, and characterized in that x and y in composition formula (1) satisfy $0.05 \leq y \leq 0.9$ and $-3.0x + 1.8 \leq y \leq -3.0x + 5.7$.

(57) 要約: 立方晶系 Argyrodite 型結晶構造を有するリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物に関し、大気中に放置した場合における硫化水素の発生量を抑えることができ、乾燥空气中に放置した場合においても高い導電率を維持することができる、新たな化合物を提案せんとする。立方晶系 Argyrodite 型結晶構造の結晶相を

含有し、組成式 (1): $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ で表されるリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物であって、前記組成式 (1) における x 及び y は、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 及び $-3.0x + 1.8 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ を満足することを特徴とするリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物を提案する。

WO 2016/104702 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池用硫化物系固体電解質及び固体電解質化合物

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池の固体電解質並びに該固体電解質として好適に用いることができるリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池である。リチウムイオン電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などに搭載される大型電池へも応用されている。

[0003] この種のリチウムイオン電池は、正極、負極、及びこの両電極に挟まれたイオン伝導層から構成され、当該イオン伝導層には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルムからなるセパレータに非水系の電解液を満たしたものが一般的に用いられている。ところが、電解質として、このように可燃性の有機溶剤を溶媒とする有機電解液が使用されているため、揮発や漏出を防ぐための構造・材料面での改善が必要であったほか、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・材料面での改善も必要であった。

[0004] これに対し、固体電解質を用いて、電池を全固体化してなる全固体型リチウムイオン電池は、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、しかも製造コストや生産性に優れたものとする 것이 でき

るばかりか、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している。また、この種の固体電解質では、 Li イオン以外は動かないため、アニオンの移動による副反応が生じないなど、安全性や耐久性の向上につながることを期待される。

[0005] このような電池に用いられる固体電解質は、できるだけイオン導電率が高く、かつ化学的・電気化学的に安定であることが求められ、例えばハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩又はこれらの誘導体などがその材料候補として知られている。

[0006] この種の固体電解質に関しては、例えば特許文献 1 において、一般式 $\text{Li}_2\text{S}-\text{X}$ (ただし、 X は SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物を表わす) で表されるリチウムイオン伝導性硫化物ガラスに、リン酸リチウム (Li_3PO_4) からなる高温リチウムイオン伝導性化合物を存在させた硫化物系の固体電解質が開示されている。

[0007] また、特許文献 2 においては、結晶質であり、かつ室温でのイオン導電率が $6.49 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という非常に高いイオン導電率を示す材料として、一般式 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ (ただし、 X は Ga_2S_3 、 ZnS の少なくとも一種を表す。) で表される複合化合物としてのリチウムイオン伝導性物質を含有することを特徴とする硫化物系の固体電解質が開示されている。

[0008] 特許文献 3 においては、リチウムイオン伝導性および分解電圧の高い硫化物セラミックスとして、 Li_2S と P_2S_5 を主成分とし、モル%表示で $\text{Li}_2\text{S} = 82.5 \sim 92.5$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5 = 7.5 \sim 17.5$ の組成を有する、中でも好ましくはモル比で $\text{Li}_2\text{S} / \text{P}_2\text{S}_5 = 7$ の組成(組成式: Li_7PS_6)を有する特徴とするリチウムイオン伝導性硫化物セラミックスが開示されている。

[0009] 特許文献 4 においては、化学式: $\text{Li}^{+(12-n-x)} \text{B}^{n+} \text{X}^{2-(6-x)} \text{Y}^{-x}$ (B^{n+} は P 、 As 、 Ge 、 Ga 、 Sb 、 Si 、 Sn 、 Al 、 In 、 Ti 、 V 、 Nb 及び Ta から選択される少なくとも一種、 X^{2-} は S 、 Se 、及び Te から選択される少なくとも一種、 Y^{-} は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 OCN 、 SCN 及び N_3 から選択される少なくとも一種であり、 $0 \leq x \leq 2$) で表され硫銀

ゲルマニウム鉱型結晶構造を有するリチウムイオン伝導性材料が開示されている。

[0010] 特許文献5においては、リチウムイオンの高流動性に加えて単層での調合が可能な固体化合物として、一般式 $(I) Li^{+}_{(12-n-x)} B^{n+} X^{2-}_{(6-x)} Y^{-}_x$ によるリチウム硫銀ゲルマニウム鉱であって、本式において、 B^{n+} は、P、As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、NbおよびTaからなる群から選択され、 X^{2-} は、S、SeおよびTeからなる群から選択され、 Y^{-} はCl、Br、I、F、CN、OCN、SCN、 N_3 からなる群から選択され、 $0 \leq x \leq 2$ であるリチウム硫銀ゲルマニウム鉱が開示されている。

[0011] 特許文献6においては、従来の固体電解質に比べて導電率を顕著に高めることができる、新たな硫化物系固体電解質として、 Li_7PS_6 の構造骨格を有し、Pの一部をSiで置換してなる組成式： $Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$ （但し、 x は $-0.6 \sim 0.6$ 、 y は $0.1 \sim 0.6$ ）を含有する硫化物系固体電解質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第3184517号公報

特許文献2：特許第3744665号公報

特許文献3：特開2001-250580号公報

特許文献4：特開2011-96630号公報

特許文献5：特表2010-540396号公報

特許文献6：特開2013-137889号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明者は、リチウムイオン電池に用いる固体電解質材料化合物として、イオン導電率が優れているなどの観点から、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有し、 $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ で表される化合物に着目した。

しかしながら、かかる化合物は、水分や酸素との反応性が極めて高いため、大気に触れると、大気中の水分と反応して硫化水素を発生するという課題を抱えていた。また、乾燥空気に触れた場合であっても、空気中の酸素と反応して、導電率が低下することがあるという課題も抱えていた。

[0014] そこで本発明は、立方晶系 *Argyrodit* 型結晶構造を有するリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物に関し、大気に触れた場合における硫化水素の発生量を抑えることができ、乾燥空気中に放置した場合においても高い導電率を維持することができる、新たなリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物を提案せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明は、立方晶系 *Argyrodit* 型結晶構造の結晶相を含有し、組成式 (1) : $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ で表されるリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物であって、前記組成式 (1) における x 及び y は、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 及び $-3.0 \leq x \leq -3.7$ を満足することを特徴とするリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物を提案する。

発明の効果

[0016] 本発明が提案する硫化物系固体電解質化合物は、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ の化学量論組成で表される硫化物系固体電解質化合物に比べて、耐酸化性に優れており、乾燥空気中に放置した後も高い導電率を維持することができる。また、耐水性に優れており、大気に触れたとしても、大気中の水分との反応に起因する硫化水素発生量を有効に抑えることができる点でも優れている。例えば、電池が破壊されて硫化物系固体電解質化合物が大気に触れることになったとしても、硫化水素の発生を有効に抑制することができるから、安全な全固体電池を提供できる。

よって、本発明が提案する硫化物系固体電解質化合物は、リチウムイオン電池の固体電解質として特に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例1、8及び16で得たサンプルのXRDパターンを示した図である。

[図2]比較例1、6及び7で得たサンプルのXRDパターンを示した図である。

[図3]実施例及び比較例の組成範囲を示した図である。

[図4]横軸：LiCl添加量（y）及び縦軸：乾燥空気暴露後導電率からなる座標中に、実施例及び比較例の値をプロットした図である。

[図5]横軸：LiCl添加量（y）及び縦軸：H₂S発生量からなる座標中に、実施例及び比較例の値をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明の実施形態について詳細に述べる。但し、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0019] 本実施形態に係る硫化物系固体電解質（「本固体電解質」と称する）は、立方晶系Argyrodite型結晶構造の結晶相を含有し、組成式（1）： $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ で表される硫化物系固体電解質化合物（「化合物A」と称する）を含有するリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質である。

[0020] 本固体電解質は、立方晶系Argyrodite型結晶構造の結晶相の単一相からなるものであっても、立方晶系Argyrodite型結晶構造の結晶相とLiClで示される結晶相とを含有する混合相からなるものであってもよい。

なお、立方晶系Argyrodite型結晶構造の結晶相と、LiClで示される結晶相とを含有する混合相としては、立方晶系Argyrodite型結晶構造の結晶相と、LiClで示される結晶相との混合相のほか、これら以外の結晶相を含有する場合も包含する。

[0021] 前記組成式（1）におけるx及びyは、図3に示すように、乾燥空気放置後の導電率の維持並びに硫化水素発生抑制の点から、下記（イ）及び（ロ）の条件を満足することが好ましい。

（イ） $0.05 \leq y \leq 0.9$

(ロ) $\cdots -3.0x + 1.8 \leq y \leq -3.0x + 5.7$

[0022] 中でも、条件（イ）については、 $0.05 \leq y \leq 0.6$ であることが特に好ましく、その中でも $0.05 \leq y \leq 0.4$ であることがさらに好ましい。

また、条件（ロ）については、 $-3.0x + 2.7 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ であることが特に好ましく、その中でも $-3.0x + 3.3 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ であることがさらに好ましい。

[0023] さらに、本固体電解質が、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相と、*LiCl* で示される結晶相とを含有する場合には、上記（イ）及び（ロ）に加えて、下記（ト）及び（チ）の条件をさらに満足することが好ましい。

(ト) $\cdots 0.05 \leq y \leq 0.4$

(チ) $\cdots -3.0x + 3.9 \leq y \leq -3.0x + 5.7$

[0024] 中でも、条件（ト）については、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ であることが特に好ましく、その中でも $0.1 \leq y \leq 0.2$ であることがさらに好ましい。

また、条件（チ）については、 $-3.0x + 4.2 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ であることが特に好ましく、その中でも $-3.0x + 4.2 \leq y \leq -3.0x + 5.1$ であることがさらに好ましい。

[0025] また、本固体電解質が、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相と、*LiCl* で示される結晶相とを含有する場合は、当該化合物 A の X 線回折パターン（線源：*Cu*）において、 $2\theta = 25.3 \sim 25.9^\circ$ 付近、より詳しくは $2\theta = 25.4 \sim 25.8^\circ$ 付近に検出される立方晶系 *Argyrodite* 型結晶相の (220) 面のピーク強度 $I_A(220)$ に対する、 $2\theta = 34.8 \sim 35.0^\circ$ 付近、より詳しくは $2\theta = 34.8 \sim 34.9^\circ$ 付近に検出される *LiCl* 結晶相の (200) 面のピーク強度 $I_L(200)$ の比率 $[I_L(200) / I_A(220)]$ が 0.30 以下であるのが好ましい。

この際、 $[I_L(200) / I_A(220)]$ が 0.30 以下であるということは、乾燥空気放置後の導電率を高く維持でき、かつ硫化水素の発生を抑制

できることを意味しており、この場合には、 LiCl は適量含有するようであればさらに好ましい。

かかる観点から、 $[I_L(200)/I_A(220)]$ は、0.30以下であるのが好ましく、中でも0.20以下であるのがさらに好ましく、その中でも0.01以上或いは0.10以下であるのがよりさらに好ましく、その中でも0.05以上であるのが特に好ましい。

[0026] 本固体電解質は、化合物Aを含有していればよいから、他の材料や成分を含んでいても構わない。他の材料としては、他の固体電解質材料や、 Li_2S 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 、 LiPSCl 、 LiCl などを挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

但し、本固体電解質は、化合物Aが主材料であるのが好ましく、本固体電解質全体の50質量%以上、中でも80質量%以上、その中でも90質量%以上（100質量%を含む）を化合物Aが占めるのが好ましく、中でも特に化合物Aのみから構成されることが望ましい。

また、本固体電解質は、上記他の材料の他に、本発明の効果に悪影響の少ない程度すなわち5質量%未満、中でも3質量%未満程度であれば不可避不純物を含んでいてもよい。

[0027] (耐湿性)

本固体電解質に関しては、乾燥空気暴露後の導電率を $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらには $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上に高めることができる。

なお、本明細書における「乾燥空気」とは、エアードライヤー等で水分濃度を100ppm以下(露点で約 -42°C 以下)まで除去した空気を意味する。

[0028] (硫化水素発生量)

本固体電解質は、本固体電解質は、大気中に放置した際の硫化水素(H_2S)発生量を $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 未満、中でも $1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 未満に抑えることができる。

[0029] (イオン伝導性)

硫化物系固体電解質はそもそもイオン伝導性に優れており、酸化物に比べて常温で活物質との界面を形成し易く、界面抵抗を低くできることが知られている。中でも、本固体電解質は、硫黄欠損が少なく結晶性が高いため、電子伝導性が低く、リチウムイオン伝導性が特に優れている。

[0030] (製造方法)

次に、化合物Aないし本固体電解質の製造方法の一例について説明する。但し、ここで説明する製造方法はあくまでも一例であり、この方法に限定するものではない。

[0031] 化合物Aないし本固体電解質は、例えば、硫化リチウム (Li_2S) 粉末と、五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と、塩化リチウム (LiCl) 粉末とを混合し、焼成して得ることができる。

[0032] 硫化リチウム (Li_2S) 粉末と、五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と、塩化リチウム (LiCl) 粉末との割合については、38.8～72.0部 (mol%) の硫化リチウム (Li_2S) 粉末と、10.2～12.4部 (mol%) の五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と、15.6～51.0部 (mol%) の塩化リチウム (LiCl) 粉末とを混合するようにするのが好ましい。

[0033] また、原料の混合方法としては、例えばボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等で粉碎混合するのが好ましい。

この際、粉碎混合は、メカニカルアロイング法など、非常に強力な機械的粉碎混合により、原料粉末の結晶性を低下あるいは非晶質化、もしくは原料混合粉末を均質化させてしまうと、カチオンと硫黄との結合が切れてしまい、焼成時に硫黄欠損が生じ、電子伝導性を発現してしまう。そのため、原料粉末の結晶性を維持できる程度の粉碎混合が望ましい。

[0034] 前記のように混合した後、必要に応じて乾燥させ、次いで、不活性雰囲気もしくは硫化水素ガス (H_2S) 流通下で焼成し、必要に応じて解砕乃至粉碎し、必要に応じて分級することにより得ることができる。

[0035] なお、硫化物材料は温度が上がると、硫黄欠損が生じやすいため、従来は石英管などで封入して焼成していた。しかし、それでは工業的に製造するこ

とが難しかった。また、封入した石英管は密閉されているため、加熱することで石英管内に含有するガスが膨張し、石英管内の圧力が高まり、破裂するおそれがあった。従って、封入時にはできる限り真空状態にする必要があった。しかしながら、真空状態においては、硫化物材料内に硫黄欠損が生じやすくなる。

これに対し、化合物Aは、200℃程度から結晶化が進むことから、比較的低温で焼成しても合成することができる。そのため、不活性雰囲気もしくは硫化水素ガス（ H_2S ）流通下、350℃以上で焼成することによって、硫黄欠損がほとんど無い目的の化学組成の硫化物である化合物Aを作製することができる。

[0036] 中でも、焼成時に硫化水素ガスを用いる場合、焼成時に硫化水素が分解して生成する硫黄ガスにより、焼成試料近傍の硫黄分圧を高めることができるため、高い焼成温度においても硫黄欠損は生成しにくく、電子伝導性を低くすることができる。よって、硫化水素ガスを含有する雰囲気下で焼成する場合には、焼成温度は350～550℃とするのが好ましく、中でも450℃以上或いは500℃以下とするのが特に好ましい。

このように硫化水素ガス（ H_2S ）流通下で焼成する際、350～550℃で焼成することにより、硫化物中の硫黄を欠損させることなく焼成することができる。

[0037] 他方、不活性雰囲気下で焼成する場合は、硫化水素ガスの場合とは異なり、焼成時に焼成試料近傍の硫黄分圧を高めることができないため、高い焼成温度の場合、硫黄欠損が生成しやすく、電子伝導性が高くなってしまう。そのため、不活性雰囲気下で焼成する場合は、焼成温度は350～500℃とするのが好ましく、中でも350℃以上或いは450℃以下、その中でも400℃以上或いは450℃以下とするのが特に好ましい。

[0038] なお、通常は原料粉末を完全に反応させて未反応相を消失させるため、硫化水素ガスを流通させて450℃以上で焼成した方が好ましいが、粒径が小さく、反応性が高い原料粉末を用いる場合は、低温でも反応が促進すること

から、不活性雰囲気で焼成を行ってもよい。

また、上記の原料は、大気中で極めて不安定で、水分と反応して分解し、硫化水素ガスを発生したり、酸化したりするため、不活性ガス雰囲気に置換したグローブボックス等を通じて、原料を炉内にセットして焼成を行うのが好ましい。

[0039] このように製造することにより、硫黄欠損の生成を抑制することができ、電子伝導性を低くすることができる。そのため、化合物Aを固体電解質として用いて全固体リチウムイオン電池を作製すれば、電池特性である充放電特性やサイクル特性を良好にすることができる。

[0040] <本固体電解質の用途>

本固体電解質は、全固体リチウムイオン電池の固体電解質層や、正極・負極合材に混合する固体電解質等として使用できる。

例えば正極と、負極と、正極及び負極の間に上記の固体電解質からなる層とを形成することで、全固体リチウムイオン電池を構成することができる。

この際、本固体電解質は、耐水性及び耐酸化性に優れており、乾燥空気中で取り扱っても特性劣化が少ないため、例えばドライルームなどでも全固体リチウムイオン電池の組立作業を行うことができる。

ここで、固体電解質からなる層は、例えば固体電解質とバインダー及び溶剤から成るスラリーを基体上に滴下し、ドクターブレードなどで擦り切る方法、スラリー接触後にエアークナイフで切る方法、スクリーン印刷法等で塗膜を形成し、その後加熱乾燥を経て溶剤を除去する方法などで作製することができる。又は、固体電解質の粉体をプレス等により圧粉体を作製した後、適宜加工して作製することもできる。

[0041] 正極材としては、リチウムイオン電池の正極活物質として使用されている正極材を適宜使用可能である。正極活物質としては、例えば物質としては、例えばスピネル型リチウム遷移金属酸化物、層状構造を備えたリチウム遷移金属酸化物、又は、オリビン、又はこれら2種類以上の混合物を挙げることができる。

[0042] 負極材についても、リチウムイオン電池の負極活物質として使用されている負極材を適宜使用可能である。

例えば、本固体電解質は、電気化学的に安定であることから、リチウム金属に匹敵する卑な電位（約 $0.1\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ）で充放電する人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などの炭素系材料を、リチウムイオン電池の負極活物質として使用することができる。そのため、リチウムイオン電池の電解質として本固体電解質を用いると共に、負極活物質として炭素系材料を用いることで、全固体リチウムイオン電池のエネルギー密度を大きく向上させることができる。よって、例えば本固体電解質と、人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などの炭素を含む負極活物質と、を有するリチウムイオン電池を構成することができる。

また、高容量負極材料として有望なケイ素活物質を、リチウムイオン電池の負極活物質として使用することも可能である。一般的な電解液を用いたリチウムイオン電池では、充放電を繰り返すことにより、ケイ素活物質の粒子表面から劣化が進行する傾向が認められる。この劣化部分では電解液成分の酸素を取り込んだケイ素の酸化が進行するため、電解液に含まれる炭酸塩の一部をフッ素で置換する試みがなされたり、電解液との接触を避けるために活物質表面で被膜を形成する目的でビニレンカーボネート（VC）などを数%添加したりする試みがなされている。リチウムイオン電池の電解質として本固体電解質を用いると共に、負極活物質としてケイ素活物質を用いることにより、酸素源である電解液を含まないばかりか、固体電解質自身の耐酸素反応性や耐水分反応性が向上しているために、固体電解質が電池内に持ち込む不純物としての酸素量も少ないというメリットを有している。そのため、保存特性などの耐久性を一段と向上させることができる。よって、例えば本固体電解質と、ケイ素系負極活物質と、を有するリチウムイオン電池を構成することができる。

[0043] <本固体電解質を用いたリチウムイオン電池の使用方法>

本固体電解質を用いたリチウムイオン電池、例えば、本固体電解質と、ケ

イ素を含む負極活物質（「ケイ素負極活物質」とも称する）と、リチウム複合酸化物を含む正極活物質とを備えたリチウムイオン電池の使用方法に関しては、充放電サイクルにおいて初回の充電の終止電圧を、２回目以降の充電の終止電圧よりも高く設定することが好ましい。

[0044] 上記のリチウムイオン電池において、負極活物質としては、ケイ素を５０質量％以上、好ましくは７０質量％以上、特に好ましくは９０質量％以上含んでいれば、他の材料、例えばグラファイトや錫などを含んでいてもよい。これら他の材料は、ケイ素との合金として含まれていてもよい。

[0045] ケイ素負極活物質は、グラファイト負極活物質に比べて容量が大きいことが知られている。例えば、ケイ素負極活物質の４０％程度の容量利用であっても、グラファイト負極活物質に比べて十分高容量化を図ることができる。また、ケイ素負極活物質の有する１００％の容量を使用して電池を充放電する設計では、電池の寿命は長くは続かない。そのため、ケイ素負極活物質を用いたリチウムイオン電池においては通常、ケイ素負極活物質が有する容量よりもかなり低い容量で電池を充放電する設計となっている。しかしそれでは、ケイ素負極活物質が本来有している性能を発揮させることができないという課題を抱えていた。

かかる課題を解決するため、上述のように、初回サイクルの充電の終止電圧を、２回目以降のサイクルの充電の終止電圧よりも高く設定して充電してケイ素負極活物質の活性度を高めることで、均等な負荷率でケイ素負極活物質を機能させることができ、その結果、電池の寿命特性（サイクル特性）を高めることができる。

[0046] 上記使用方法において、初回の充電の終止電圧は、２回目以降の充電の終止電圧よりも０．１Ｖ以上高く設定して充電するのが好ましく、中でも０．３Ｖ以上、その中でも０．５Ｖ以上高く設定して充電するのがより好ましい。初回と２回目以降の充電終止電圧の差の上限値は臨界的ではないが、典型的には２Ｖ程度である。

[0047] なお、上記リチウムイオン電池の使用方法は、ケイ素負極活物質を備えた

リチウムイオン電池に適用可能である。特に、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相を有する化合物を含む硫化物系固体電解質に適用することにより、本固体電解質の場合と同様にサイクル特性を高めることができる。これに対し、電解液系の電解質を用いたリチウムイオン電池の場合には、初回サイクル時に高電圧を掛けると電解液が分解する可能性があるため、適用は困難である。

ただし、本固体電解質以外の硫化物系固体電解質を備えたリチウムイオン電池の場合には、ケイ素負極活物質に付随する酸素の影響で、高温状態で充放電した際の寿命特性が低下する可能性がある。これに対し、本固体電解質は、他の硫化物系固体電解質に比べて、酸素との反応を抑えることができる特性に優れているため、本固体電解質を用いたリチウムイオン電池に上記使用方法を適用すると、高温状態で充放電しても寿命特性（サイクル特性）を維持することができるという格別優れた効果を得ることができる。

[0048] <用語の解説>

本発明において「固体電解質」とは、固体状態のままイオン、例えば Li^+ が移動し得る物質全般を意味する。

また、本発明において「 $X \sim Y$ 」（ X 、 Y は任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「 X 以上 Y 以下」の意と共に、「好ましくは X より大きい」又は「好ましくは Y より小さい」の意も包含する。

また、「 X 以上」（ X は任意の数字）又は「 Y 以下」（ Y は任意の数字）と記載した場合、「 X より大きいことが好ましい」又は「 Y より小さいことが好ましい」旨の意図を包含する。

また、本発明において「リチウムイオン電池」とは、リチウムイオンが正極と負極の間を移動することで充放電を行う二次電池を広く包含する意である。

実施例

[0049] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明はこれらに限定されて解釈されるものではない。

[0050] (実施例・比較例)

表 1 に示した原料組成 (m o l %) となるように、硫化リチウム (Li_2S) 粉末と、五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と、塩化リチウム (LiCl) 粉末とを用い、全量で 5 g になるようにそれぞれを秤量し、ボールミルで 15 時間粉砕混合して混合粉末を調製した。この混合粉末をカーボン製の容器に充填し、これを管状電気炉にて硫化水素ガス (H_2S 、純度 100%) を 1.0 L / m i n 流通させながら、昇降温速度 $200^\circ\text{C} / \text{h}$ にて 500°C で 4 時間焼成した。その後、試料を乳鉢で解砕し、目開き $53\ \mu\text{m}$ の篩いで整粒して粉末状のサンプルを得た。

この際、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°C 以下) で置換されたグローブボックス内で実施した。

[0051] <組成の測定>

実施例・比較例で得られたサンプルについて、組成を ICP 発光分析法で測定し、組成式を表に示した。

[0052] <X線回折>

実施例・比較例で得られた粉末状のサンプルを X 線回折法 (XRD、Cu 線源) で分析し、生成相を特定した。

また、この際得られた X 線回折パターンから、 $2\theta = 25.3 \sim 25.9^\circ$ 付近に検出された (220) 面のピーク強度 I_A (220) に対する、 $2\theta = 34.8 \sim 35.0^\circ$ 付近に検出された (200) 面のピーク強度 I_L (200) の比率 [I_L (200) / I_A (220)] を算出した。

[0053] <硫化水素 (H_2S) の発生量の測定>

実施例・比較例で得たサンプルを、十分に乾燥された Ar ガス (露点 -60°C 以下) で置換されたグローブボックス内で 50 mg ずつ秤量し、ラミネートで密閉された袋に入れた。その後、大気雰囲気です室温 (25°C) 及び湿度 30% で保たれた恒温恒湿槽の中に、容量 $1755\ \text{cm}^3$ のアクリル製の箱を入れ、アクリル製の箱の内部が恒温恒湿槽内の環境と同一になるまで保持

してから、サンプルが入った密閉袋を恒温恒湿槽の中で開封し、素早くアクリル製の箱にサンプルを配置した。サンプルをアクリル製の箱に配置した直後から300秒経過までに発生した硫化水素について、硫化水素センサー(理研計器製GX-2009)にて硫化水素濃度を測定した。硫化水素発生量は、300秒経過後の硫化水素濃度から硫化水素の容積を算出して求めた。

[0054] <初期導電率の測定>

実施例・比較例で得たサンプルを、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、更にペレット上下両面に電極としての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。イオン導電率測定は、室温(25℃)にて交流インピーダンス法にて行った。

[0055] <乾燥空気曝露後の導電率の測定>

実施例・比較例で得たサンプルを、平均露点-45℃の乾燥空気で置換されたグローブボックス内に入れて6時間放置した。その後、サンプルを再び十分に乾燥されたArガス(露点-60℃以下)で置換されたグローブボックス内に入れ、初期導電率の測定と同様に、乾燥空気曝露後のイオン導電率を測定した。

[0056] 表1中の「x」「y」はそれぞれ、組成式: $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ のx、yを示し、「初期」は初期導電率を示し、「乾燥空気曝露6h」は6時間乾燥空気曝露後の導電率を示す。

また、表1の生成相の項目において、「A」は立方晶系Argyrodite型結晶構造の $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ 相からなる単相を示し、「A+LiCl」とは、該 $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ 相とLiCl相の混合相を示し、「A+ Li_2S 」とは、該 $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ 相と Li_2S 相の混合相を示す。

[0057]

[表1]

実施例/比較例	No.	x	y	原料組成比(mol%)			組成式	生成相	$I_{L(200)} / I_{A(220)}$	特性		
				Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl				H ₂ S発生量 [cm ³ ·g ⁻¹]	初期導電率 [S·cm ⁻¹]	乾燥空気暴露 6h導電率 [S·cm ⁻¹]
実施例	1	1.0	0.1	61.0	12.2	26.8	Li _{6.1} PS _{5.0} Cl _{1.1}	A	0.00	7.8	2.02 × 10 ⁻³	1.7 × 10 ⁻³
	2	1.2	0.1	56.1	12.2	31.7	Li _{5.9} PS _{4.8} Cl _{1.3}	A	0.00	4.5	2.76 × 10 ⁻³	2.40 × 10 ⁻³
	3	1.4	0.1	51.2	12.2	36.6	Li _{5.7} PS _{4.6} Cl _{1.5}	A+LiCl	0.01	0.5	4.30 × 10 ⁻³	2.78 × 10 ⁻³
	4	1.6	0.1	46.3	12.2	41.5	Li _{5.5} PS _{4.4} Cl _{1.7}	A+LiCl	0.03	0.8	4.90 × 10 ⁻³	2.03 × 10 ⁻³
	5	0.8	0.2	64.3	11.9	23.8	Li _{6.4} PS _{5.2} Cl _{1.0}	A	0.00	6.5	1.82 × 10 ⁻³	1.68 × 10 ⁻³
	6	1.0	0.2	59.5	11.9	28.6	Li _{6.2} PS _{5.0} Cl _{1.2}	A+LiCl	0.03	6.9	2.03 × 10 ⁻³	1.75 × 10 ⁻³
	7	1.2	0.2	54.8	11.9	33.3	Li _{6.0} PS _{4.8} Cl _{1.4}	A+LiCl	0.02	0.5	2.37 × 10 ⁻³	2.12 × 10 ⁻³
	8	1.4	0.2	50.0	11.9	38.1	Li _{5.8} PS _{4.6} Cl _{1.6}	A+LiCl	0.05	0.6	4.06 × 10 ⁻³	3.27 × 10 ⁻³
	9	1.6	0.2	45.2	11.9	42.9	Li _{5.6} PS _{4.4} Cl _{1.8}	A+LiCl	0.05	0.4	4.43 × 10 ⁻³	2.93 × 10 ⁻³
	10	1.8	0.2	40.5	11.9	47.6	Li _{5.4} PS _{4.2} Cl _{2.0}	A+LiCl	0.28	0.6	2.08 × 10 ⁻³	1.03 × 10 ⁻³
	11	1.0	0.4	56.8	11.4	31.8	Li _{6.4} PS _{5.0} Cl _{1.4}	A+LiCl	0.06	2.1	1.77 × 10 ⁻³	1.77 × 10 ⁻³
	12	1.2	0.4	52.3	11.4	36.4	Li _{6.2} PS _{4.8} Cl _{1.6}	A+LiCl	0.06	1.6	3.18 × 10 ⁻³	2.67 × 10 ⁻³
	13	1.6	0.4	43.2	11.4	45.5	Li _{5.8} PS _{4.4} Cl _{2.0}	A+LiCl	0.10	1.6	4.48 × 10 ⁻³	2.25 × 10 ⁻³
	14	0.4	0.6	67.4	10.9	21.7	Li _{7.2} PS _{5.6} Cl _{1.0}	A+Li ₂ S	0.00	0.6	1.14 × 10 ⁻³	1.00 × 10 ⁻³
	15	0.8	0.6	58.7	10.9	30.4	Li _{6.8} PS _{5.2} Cl _{1.4}	A+LiCl	0.10	1.2	1.31 × 10 ⁻³	1.20 × 10 ⁻³
	16	1.2	0.6	50.0	10.9	39.1	Li _{6.4} PS _{4.8} Cl _{1.6}	A+LiCl	0.12	1.1	2.97 × 10 ⁻³	2.66 × 10 ⁻³
	17	1.6	0.6	41.3	10.9	47.8	Li _{6.0} PS _{4.4} Cl _{2.2}	A+LiCl	0.15	0.7	2.90 × 10 ⁻³	1.49 × 10 ⁻³
	18	1.2	0.8	47.9	10.4	41.7	Li _{6.8} PS _{4.8} Cl _{2.0}	A+LiCl	0.18	0.3	2.19 × 10 ⁻³	1.56 × 10 ⁻³
	19	1.4	0.8	43.8	10.4	45.8	Li _{6.4} PS _{4.6} Cl _{2.2}	A+LiCl	0.18	0.8	3.07 × 10 ⁻³	2.13 × 10 ⁻³
	20	1.6	0.8	39.6	10.4	50.0	Li _{6.2} PS _{4.4} Cl _{2.4}	A+LiCl	0.24	1.6	2.08 × 10 ⁻³	1.25 × 10 ⁻³
比較例	1	0.2	0.0	82.5	12.5	5.0	Li _{6.8} PS _{5.8} Cl _{0.2}	A	0.00	42.5	3.90 × 10 ⁻⁴	3.89 × 10 ⁻⁴
	2	0.6	0.0	72.5	12.5	15.0	Li _{6.4} PS _{5.4} Cl _{0.6}	A	0.00	42	8.25 × 10 ⁻⁴	8.18 × 10 ⁻⁴
	3	0.8	0.0	67.5	12.5	20.0	Li _{6.2} PS _{5.2} Cl _{0.8}	A	0.00	38	1.00 × 10 ⁻³	9.50 × 10 ⁻⁴
	4	1.0	0.0	62.5	12.5	25.0	Li _{6.0} PS _{5.0} Cl _{1.0}	A	0.00	35	1.30 × 10 ⁻³	1.15 × 10 ⁻³
	5	1.8	0.4	38.6	11.4	50.0	Li _{5.6} PS _{4.2} Cl _{2.2}	A+LiCl +unknown	0.66	0.6	5.90 × 10 ⁻⁴	6.42 × 10 ⁻⁵
	6	0.2	1.0	66.0	10.0	24.0	Li _{7.8} PS _{5.8} Cl _{1.2}	A+Li ₂ S	0.00	0.7	1.45 × 10 ⁻³	1.17 × 10 ⁻⁴
	7	0.8	1.0	54.0	10.0	36.0	Li _{7.2} PS _{5.2} Cl _{1.8}	A+LiCl	0.17	0.9	1.00 × 10 ⁻³	7.00 × 10 ⁻⁴

[0058] 上記表1の結果及びこれまで行ってきた試験結果から、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相を含有し、組成式(1): $Li_{7-x+y}PS_{6-x}Cl_{x+y}$ で表される硫化物系固体電解質化合物であって、前記組成式(1)における x 及び y は、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 及び $-3.0x + 1.8 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ を満足する固体電解質化合物であれば、上記試験において硫化水素(H_2S)の発生量を $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 未満に抑えることができ、しかも、上記試験において乾燥空気暴露後の導電率を $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上に高めることができることが分かった。

[0059] 図4から、大よそ x が0.8以上において、 $LiCl$ 添加量(y)が0.

2程度で高い導電率を示し、更にLiC添加量(y)が増大すると徐々に導電率が低減することが分かった。これは、LiCの添加により化合物Aの粒子の表面にLiCが析出することで、硫化物固体電解質粒子に乾燥空気との接触を抑制するため、乾燥空気暴露後においても高い導電率を維持できるものと考えられる。ただし、LiCの添加量が多くなると、乾燥空気中に含まれる僅かな水分とLiCとの反応が促進されてしまい、水分と反応したLiCと化合物Aとが反応してしまうことから、乾燥空気暴露後において高い導電率が維持できなくなる。

[0060] 図5から、LiC添加量(y)が増大するとH₂S発生量が低減することが分かった。これは、LiCの添加により化合物Aの粒子の表面にLiCが析出することで、化合物Aの粒子と乾燥空気との接触を抑制するため、乾燥空気中に含まれる僅かな水分と反応し難くなるためであると考えられることができる。

[0061] <本固体電解質化合物を用いたリチウムイオン電池の作製及び使用方法>
(電池の作製)

純粋ケイ素粉末(D50:2.5 μ m、酸素濃度0.7wt%)47.5質量部と実施例1で得たサンプル(本固体電解質粉末)の粒度調整品(D50:3.1 μ m)47.5質量部、導電助剤としてアセチレンブラック(電気化学工業製)5質量部とを混合して厚さ100 μ mの円板状に成形して負極ペレットを作製した。

また、実施例1で得たサンプル(本固体電解質粉末)の粒度調整品(D50:3.1 μ m)を厚さ100 μ mの円板状に成形して固体電解質ペレットを作製した。

また、リチウム複合酸化物(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.33}O₂)粉末(D50:2.5 μ m)60質量部と実施例1で得たサンプル(本固体電解質粉末)の粒度調整品(D50:3.1 μ m)38質量部とアセチレンブラック2質量部とを混合して厚さ100 μ mの円板状に成形して正極ペレットを作製した。

上下を開口したポリプロピレン製の円筒（開口径 10.5 mm、高さ 18 mm）の下側開口部を負極電極で閉塞し、該負極電極上に、上記負極ペレット、上記固体電解質ペレット及び上記正極ペレットを順次載せて、上側開口部を正極電極で閉塞して、ダイス電池を作製した。

[0062] （充放電条件）

上記のように作製したダイス電池を用いて、次のように充放電試験（参照試験・実施例試験）を実施し、高温サイクル特性を評価した。

[0063] 参照試験では、電池を充放電する環境温度を 25℃となるようにセットした環境試験機内に電池を入れ、充放電できるように準備し、電池温度が環境温度になるように静置した後、1 サイクル目は、0.1 C で 4.2 V まで定電流定電位充電した後、0.1 C で 2.5 V まで定電流放電し、2 サイクル目は充放電範囲を 4.2 ~ 2.5 V として充放電を行った。つぎに環境温度を 60℃になるようにセット条件を変更し、電池温度が環境温度になるように静置した後、3 サイクル目以降は、充放電範囲を 4.2 V ~ 2.5 V とし、充電は 0.1 C 定電流定電位、放電は 0.1 C 定電流で 1 サイクル充放電を行った後に、0.2 C にて充放電サイクルを 20 回行った。

[0064] これに対し、実施例試験では、電池を充放電する環境温度を 25℃となるようにセットした環境試験機内に電池を入れ、充放電できるように準備し、電池温度が環境温度になるように静置した後、1 サイクル目は、0.1 C で 4.5 V まで定電流定電位充電した後、0.1 C で 2.5 V まで定電流放電し、2 サイクル目は充放電範囲を 4.2 ~ 2.5 V として充放電を行った。つぎに環境温度を 60℃になるようにセット条件を変更し、電池温度が環境温度になるように静置した後、3 サイクル目以降は、充放電範囲を 4.2 V ~ 2.5 V とし、充電は 0.1 C 定電流定電位、放電は 0.1 C 定電流で 1 サイクル充放電を行った後に、0.2 C にて充放電サイクルを 20 回行った。

なお、上記の比較例試験及び実施例試験では、3 mA を 1 C とし、その 1 C の電流値を基に各々の C レートの電流値を算出し、容量維持率の評価に用いた。

[0065] (結果)

この結果、参照試験では、20サイクル目の容量維持率は62.9%であったのに対し、実施例試験では、容量維持率は95%であった。また、電解液を含む電池において通常認められる電解液分解反応由来と思われるガス発生は、当該実施例試験では認められなかった。

このような試験結果と今まで本発明者が行ってきた試験結果とから、少なくとも、本固体電解質とケイ素負極活物質とを備えたりチウムイオン電池の使用方法に関しては、充放電サイクルにおいて初回の充電の終止電圧を、2回目以降の充電の終止電圧よりも高く設定して充放電することにより、ケイ素負極活物質の活性度を高めて、高い負荷率でケイ素負極活物質を機能させることができ、電池の寿命特性（サイクル特性）を高めることができると共に、ケイ素負極活物質に付随する酸素の影響を本固体電解質が抑えることができるため、上述のような高温環境（40℃以上）での充放電での寿命特性（サイクル特性）を高められることが分かった。

そしてこの際、初回の充電の終止電圧は、2回目以降の充電の終止電圧よりも高く設定して充電するのがより好ましいことも分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相を含有し、組成式 (1) : $\text{Li}_{7-x+y}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_{x+y}$ で表されるリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物であって、前記組成式 (1) における x 及び y は、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 及び $-3.0x + 1.8 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ を満足することを特徴とするリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物。
- [請求項2] 前記組成式 (1) における x 及び y は、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 及び $-3.0x + 3.9 \leq y \leq -3.0x + 5.7$ を満足することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載されたりチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物を含有する固体電解質。
- [請求項4] 立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相の単一相からなることを特徴とする請求項3に記載の固体電解質。
- [請求項5] 立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造の結晶相と、 LiCl で示される結晶相とを含有することを特徴とする請求項3に記載の固体電解質。
- [請求項6] X線回折パターンにおいて、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶相の (220) 面のピーク強度 $I_A(220)$ に対する、 LiCl 結晶相の (200) 面のピーク強度 $I_L(200)$ の比率 $[I_L(200) / I_A(220)]$ が0.30以下であることを特徴とする請求項3に記載の固体電解質。
- [請求項7] 38.8～72.0部 (mol%) の硫化リチウム (Li_2S) 粉末と、10.2～12.4部 (mol%) の五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と、15.6～51.0部 (mol%) の塩化リチウム (LiCl) 粉末とを混合し、不活性雰囲気下、350～500℃で焼成するか、又は、硫化水素ガスを含む雰囲気下、350～550℃で焼

成するかすることを特徴とする、請求項 1 若しくは 2 に記載のリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質化合物、又は、請求項 3 ～ 6 の何れかに記載の固体電解質の製造方法。

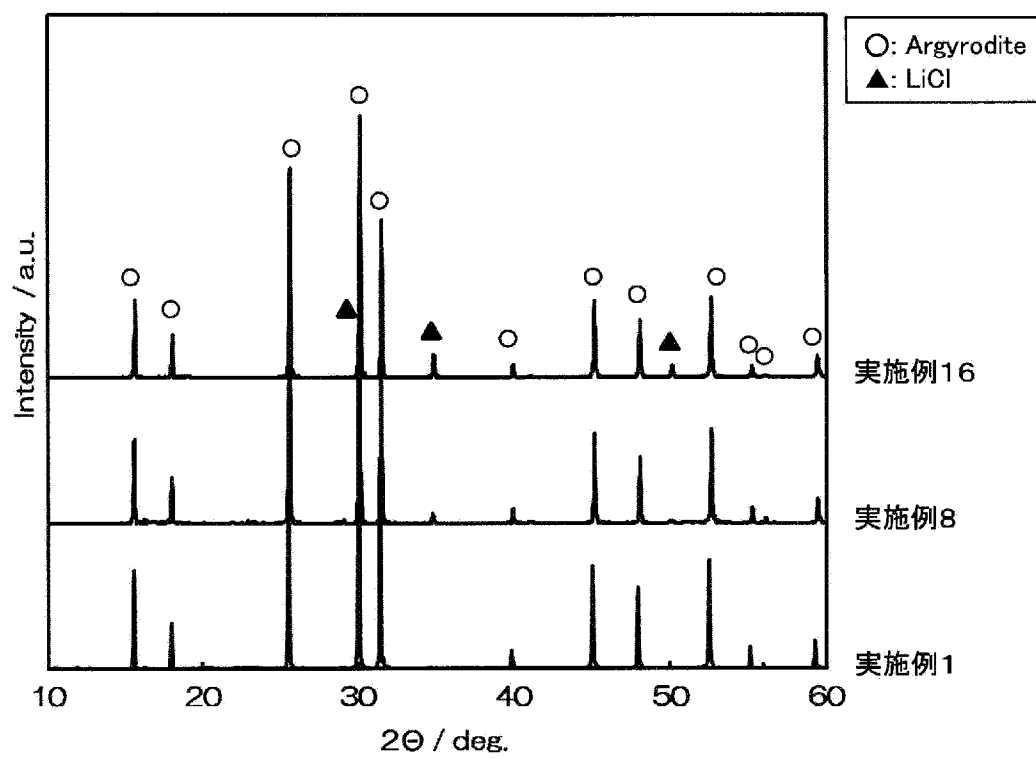
[請求項 8] 請求項 3 ～ 6 の何れかに記載の固体電解質を備えたりチウムイオン電池。

[請求項 9] 請求項 3 ～ 6 の何れかに記載の固体電解質と、炭素又はケイ素を含む負極活物質とを備えたりチウムイオン電池。

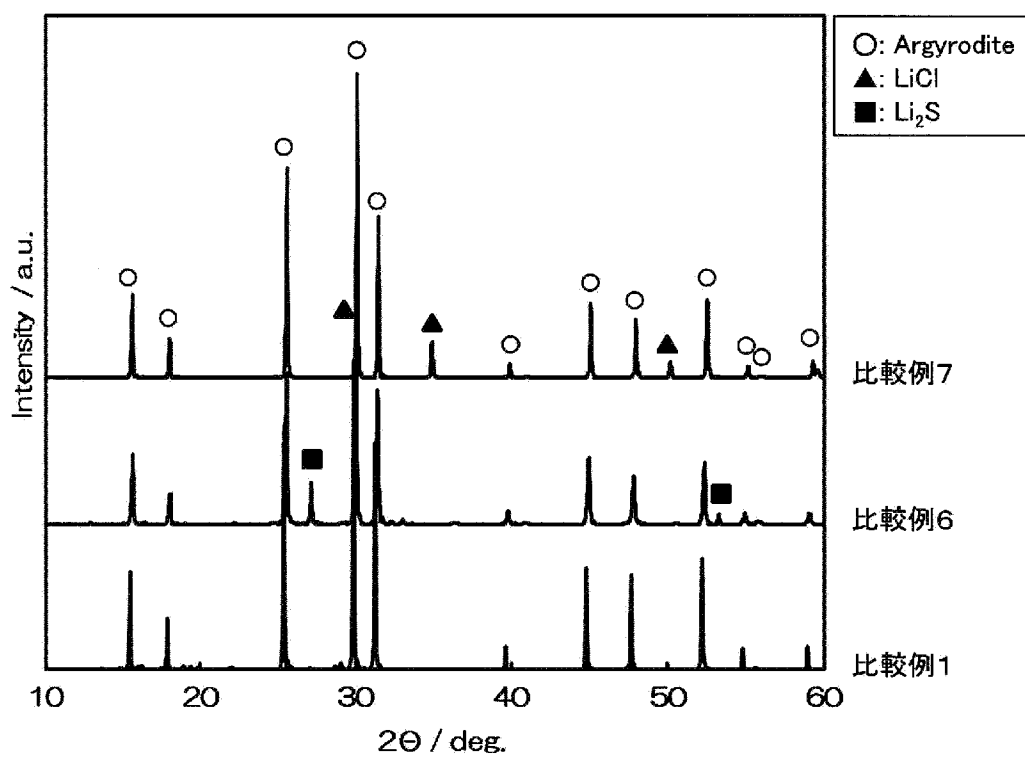
[請求項 10] 請求項 3 ～ 6 の何れかに記載の固体電解質と、ケイ素を含む負極活物質と、リチウム複合酸化物を含む正極活物質とを備えたりチウムイオン電池の使用方法であって、

充放電サイクルにおいて初回の充電の終止電圧を、2 回目以降の充電の終止電圧よりも高く設定することを特徴するリチウムイオン電池の使用方法。

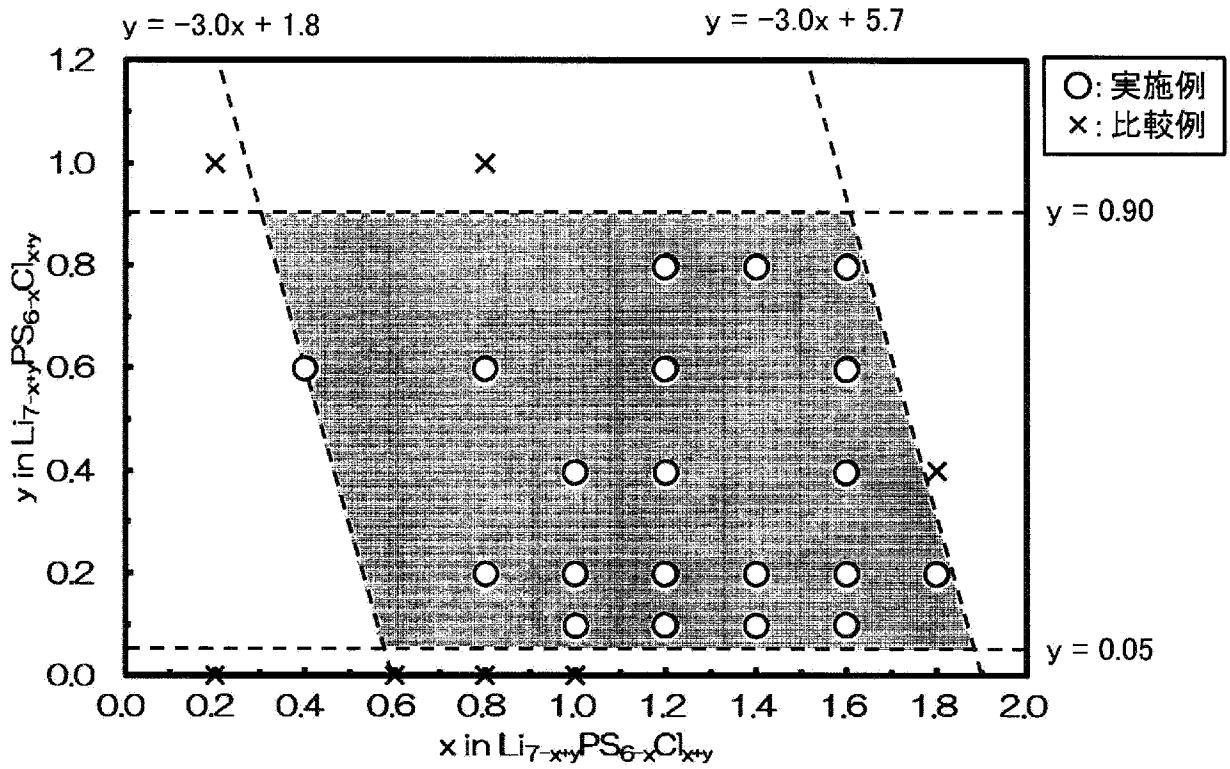
[図1]



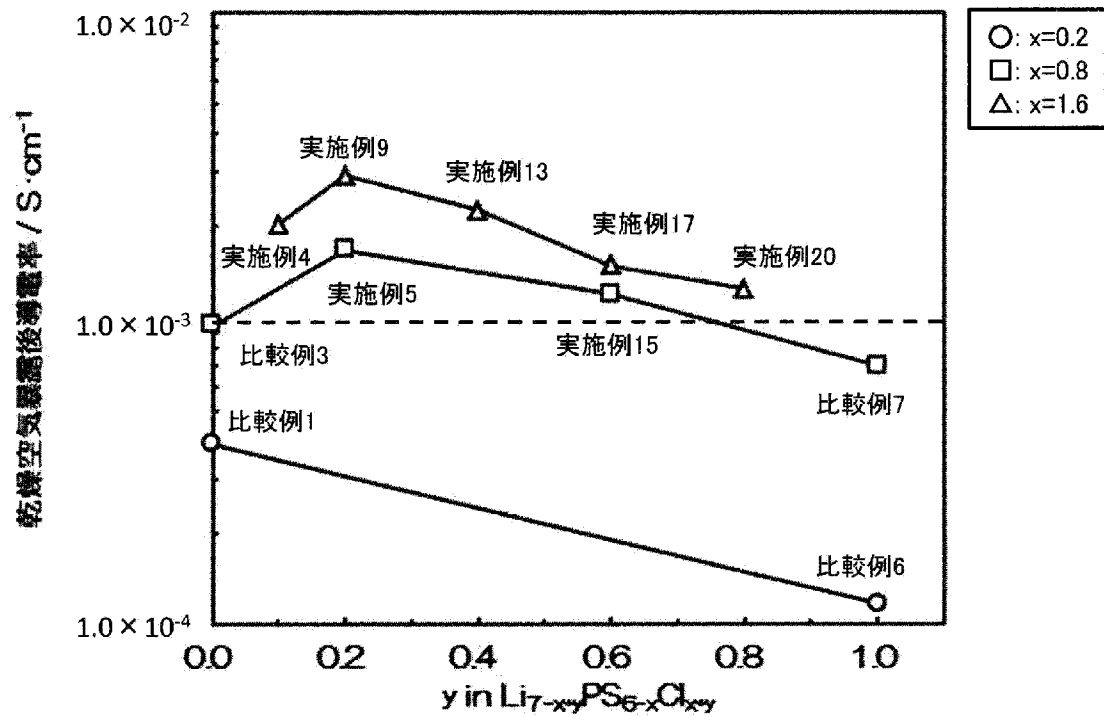
[図2]



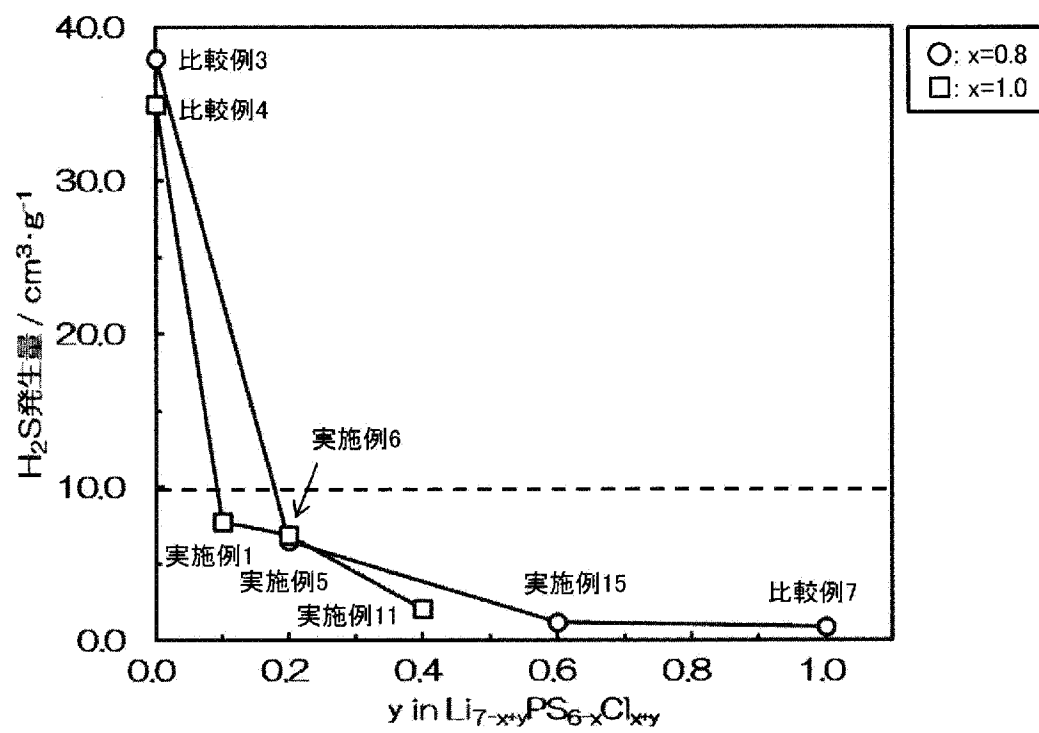
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)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, H01M4/38, H01M4/587, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2013-201110 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claim 1; examples 16 to 19 & US 2014/0302382 A1 claim 1; examples 16 to 19 & WO 2013/069243 A1 & EP 2779298 A1 claim 1; examples 16 to 19 & TW 201336149 A & AU 2012333924 A & CA 2854596 A & CN 104025363 A & KR 10-2014-0096273 A	1-10

☒ 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
25 February 2016 (25.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/086228

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 2012-048971 A (Toyota Motor Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claim 1; examples 1, 2 & US 2013/0177821 A1 claim 1; examples 1, 2 & WO 2012/026561 A2 claim 1; examples 1, 2 & EP 2609652 A2 claim 1; examples 1, 2 & CN 103125044 A & KR 10-2013-0069738 A	1-10
A	JP 2014-137868 A (Toyota Motor Corp.), 28 July 2014 (28.07.2014), paragraph [0062] & US 2015/0357674 A1 paragraph [0077] & WO 2014/111789 A1 paragraph [0061] & DE 112014000438 T & TW 201444144 A & KR 10-2015-0096724 A & CN 104919628 A	10

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, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)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, H01M4/38, H01M4/587, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2013-201110 A (出光興産株式会社) 2013.10.03, 請求項 1, 実施例 16-19 & US 2014/0302382 A1, claim 1, Example 16-19 & WO 2013/069243 A1 & EP 2779298 A1, claim 1, Example 16-19 & TW 201336149 A & AU 2012333924 A & CA 2854596 A & CN 104025363 A	1-10

☒ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

25.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

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)

赤樫 祐樹

4 X

6 1 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	& KR 10-2014-0096273 A JP 2012-048971 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.08, 請求項 1, 実施例 1, 2 & US 2013/0177821 A1, claim 1, Example 1, 2 & WO 2012/026561 A2, claim 1, Example 1, 2 & EP 2609652 A2, claim 1, Example 1, 2 & CN 103125044 A & KR 10-2013-0069738 A	1-10
A	JP 2014-137868 A (トヨタ自動車株式会社) 2014.07.28, [0062] & US 2015/0357674 A1, [0077] & WO 2014/111789 A1, [0061] & DE 112014000438 T & TW 201444144 A & KR 10-2015-0096724 A & CN 104919628 A	10