

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6945382号  
(P6945382)

(45) 発行日 令和3年10月6日(2021.10.6)

(24) 登録日 令和3年9月16日(2021.9.16)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13	
HO 1 M	10/0562	(2010.01)	HO 1 M	10/0562	
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052	
HO 1 M	6/18	(2006.01)	HO 1 M	6/18	Z

請求項の数 8 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-153602 (P2017-153602)  
 (22) 出願日 平成29年8月8日 (2017.8.8)  
 (65) 公開番号 特開2018-45997 (P2018-45997A)  
 (43) 公開日 平成30年3月22日 (2018.3.22)  
 審査請求日 令和2年1月31日 (2020.1.31)  
 (31) 優先権主張番号 特願2016-175359 (P2016-175359)  
 (32) 優先日 平成28年9月8日 (2016.9.8)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区大手町一丁目2番1号  
 (74) 代理人 110002354  
特許業務法人平和国際特許事務所  
 (72) 発明者 宇都野 太  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 (72) 発明者 寺井 恒太  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
 審査官 鈴木 雅雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物固体電解質

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムと、リンと、硫黄と、  
 ハロゲン元素から選択される1種以上の元素Xと、を含み、  
 アルジロダイド型結晶構造を含み、  
 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。

$$5.0 < a < 7.3 \quad (1)$$

$$0.70 < a - b < 1.0 \quad (2)$$

$$7.0 < a + c < 7.3 \quad (3)$$

(式中、b &gt; 0 且つ c &gt; 0 を満たす。)

## 【請求項 2】

CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 25.2 \pm 0.5^\circ$  及び  $29.7 \pm 0.5^\circ$  に回折ピークを有する、請求項1に記載の硫化物固体電解質。

## 【請求項 3】

さらに、CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 15.3 \pm 0.5^\circ$ 、 $17.7 \pm 0.5^\circ$ 、 $31.1 \pm 0.5^\circ$ 、 $44.9 \pm 0.5^\circ$  及び  $47.7 \pm 0.5^\circ$  の回折ピークのうち少なくとも1つを有する、請求項2に記載の硫化物固体電解質。

10

20

**【請求項 4】**

前記回折ピークの範囲が中央値の  $\pm 0.3 \text{ deg}$  である、請求項 2 又は 3 に記載の硫化物固体電解質。

**【請求項 5】**

イオン伝導度が  $5.0 \text{ mS/cm}$  以上である、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】**

CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$  に回折ピーク（アルジロダ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、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の硫化物固体電解質。 10

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

（式中、 $I_A$  は  $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$  のうちアルジロダ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  $2\theta = 29.7 \pm 0.5 \text{ deg}$  の回折ピークの強度を表す。）

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 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 8】**

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の硫化物固体電解質及び請求項 7 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。 20

**【発明の詳細な説明】****【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。 30

**【0003】**

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。

**【0004】**

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) 型結晶構造がある（特許文献 1 ~ 5、非特許文献 1 ~ 3）。 40

アルジロダイト型結晶構造は、安定性が高い結晶であり、また、リチウムイオン伝導度の高いものも存在する。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

**【特許文献 1】** 特表 2010 - 540396 号公報

**【特許文献 2】** 国際公開 WO 2015 / 011937

**【特許文献 3】** 国際公開 WO 2015 / 012042

**【特許文献 4】** 特開 2016 - 24874 号公報

【特許文献 5】国際公開WO 2016 / 104702

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】Angew. chem Vol. 47 (2008), No. 4, P. 7  
55 - 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】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的の1つは、ハロゲン元素を多く含むことでイオン伝導度が高い、アルジロダイトイ型結晶構造を含む、新規な硫化物固体電解質を提供することである。

本発明の目的の1つは、製造時の塊状化を抑制できる、アルジロダイトイ型結晶構造を含む硫化物固体電解質を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一実施形態によれば、リチウムと、リンと、硫黄と、ハロゲン元素から選択される1種以上の元素Xと、を含み、アルジロダイトイ型結晶構造を含み、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。

20

$$5.0 \leq a < 7.3 \quad (1)$$

$$0.70 \leq a - b < 1.0 \quad (2)$$

$$7.0 < a + c \leq 7.3 \quad (3)$$

(式中、b > 0 且つ c > 0 を満たす。)

【発明の効果】

【0009】

本発明の一実施形態によれば、ハロゲン元素を多く含むことでイオン伝導度が高い、アルジロダイトイ型結晶構造を含む硫化物固体電解質を提供することができる。

30

また、本発明の一実施形態によれば、製造時の塊状化を抑制できる、アルジロダイトイ型結晶構造を含む硫化物固体電解質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1で得た中間体のX線回折パターンである。

【図2】回収直後の硫化物固体電解質の外観写真である。

【図3】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4】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】

40

【0011】

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、ハロゲン元素から選択される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。

$$5.0 \leq a < 7.3 \quad (1)$$

$$0.70 \leq a - b < 1.0 \quad (2)$$

$$7.0 < a + c \leq 7.3 \quad (3)$$

(式中、b > 0 且つ c > 0 を満たす。)

【0012】

50

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、 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ 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。 $\text{S}$ の組成ずれを $a$ 、 $\text{X}$ の組成ずれを $b$ とした場合、本実施形態の硫化物固体電解質の組成は $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x+a}\text{X}_{x+b}$ で表される。この場合において、上記式(2)の $a - b$ は、 $a - b = 7 - x - (6 - x + b) = 1 - b$ となり、 $\text{S}$ の組成ずれと相関する値であり、上記式(3)の $a + c$ は、 $a + c = 7 - x + x + b = 7 + b$ となり、 $\text{X}$ の組成ずれと相関する値である。

式(2)の $0.70 < a - b < 1.0$ は、 $0.70 < 1 - b < 1.0$ となり、さらに式を変形すると $0 < b < 0.30$ 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、 $\text{S}$ (硫黄)を過剰に含む硫化物固体電解質である。10

また、式(3)の $7.0 < a + c < 7.3$ は、 $7.0 < 7 + b < 7.3$ となり、さらに式を変形すると $0 < b < 0.3$ 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、 $\text{X}$ (ハロゲン)を過剰に含む硫化物固体電解質である。

#### 【0013】

ハロゲン元素としては、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 等が挙げられる。

上記式(2)は、 $0.85 < a - b < 1.0$ であることが好ましく、 $0.9 < a - b < 1.0$ であることがより好ましい。

上記式(3)は、 $7.0 < a + c < 7.15$ であることが好ましく、 $7.0 < a + c < 7.1$ であることがより好ましい。20

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 $0.70 < a - b < 1.0$ 及び上記式(3)が $7.0 < a + c < 7.3$ の場合には、イオン伝導度が $5.0 \text{ mS/cm}$ 以上である。上記式(1)、上記式(2)が $0.85 < a - b < 1.0$ 及び上記式(3)が $7.0 < a + c < 7.15$ の場合には、イオン伝導度が $5.5 \text{ mS/cm}$ 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 $0.9 < a - b < 1.0$ 及び上記式(3)が $7.0 < a + c < 7.1$ の場合には、イオン伝導度が $6.5 \text{ mS/cm}$ 以上と、さらに高くすることができる。

#### 【0014】

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。30

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。

#### 【0015】

ハロゲン元素のイオン半径が小さいほどアルジロダイト型結晶構造中に含まれるハロゲン元素が多くなり、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、ハロゲン元素のイオン半径により調整することが好ましい。ハロゲン元素( $X$ )は、例えば、イオン半径の大きさにより $\text{F}$ 、 $\text{Cl}(X_1)$ 、 $\text{Br}(X_2)$ 及び $\text{I}(X_3)$ の3種に分類できる。

元素 $X$ 全体において、元素 $X_1$ の占めるモル比が最も大きい場合、上記式(1)は、 $5.1 < a < 6.6$ であることが好ましく、 $5.2 < a < 6.4$ であることがより好ましい。40また、元素 $X_2$ の占めるモル比が最も大きい場合、上記式(1)は、 $5.2 < a < 6.8$ であることが好ましく、 $5.3 < a < 6.6$ であることがより好ましい。また、元素 $X_3$ の占めるモル比が最も大きい場合、上記式(1)は、 $5.3 < a < 7.0$ であることが好ましく、 $5.4 < a < 6.8$ であることがより好ましい。

#### 【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。アルジロダイト型結晶構造を含むことは、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 25.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $29.7 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有することで確認できる。

$2\theta = 25.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $29.7 \pm 0.5^\circ$ の回折ピークは、アルジロ

50

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、 $\text{PS}_4^{3-}$ 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、 $2\theta = 15.3 \pm 0.5^\circ$ 、 $17.7 \pm 0.5^\circ$ 、 $31.1 \pm 0.5^\circ$ 、 $44.9 \pm 0.5^\circ$ 、 $47.7 \pm 0.5^\circ$ 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、本実施形態において回折ピークの位置は、中央値をAとした場合、 $A \pm 0.5^\circ$ 又は $A \pm 0.4^\circ$ で判定しているが、 $A \pm 0.3^\circ$ であることが好ましい。  
10 例えば、上述した $2\theta = 25.2 \pm 0.5^\circ$ の回折ピークの場合、中央値Aは $25.2^\circ$ であり、 $2\theta = 25.2 \pm 0.3^\circ$ の範囲に存在することが好ましい。本実施形態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。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。  
20

#### 【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。また、カルコゲン元素(酸素(O)、セレン(Se)、テルル(Te)等)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。  
30

#### 【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及びI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0~0.3である。)  
40

#### 【0022】

式(4)において、X全体に対するF及びClの占めるモル比が最も大きい場合、aは5.1~6.6であることが好ましく、5.2~6.4であることがより好ましい。また、Brの占めるモル比が最も大きい場合、aは5.2~6.8であることが好ましく、5.3~6.6であることがより好ましい。Iの占めるモル比が最も大きい場合、aは5.3~7.0であることが好ましく、5.4~6.8であることがより好ましい。

#### 【0023】

式(4)のXにおいて、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がより好ましい。

## 【0024】

本実施形態の硫化物固体電解質は、Cu K 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4^\circ$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4^\circ$  に回折ピーク（アルジロダ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  $2\theta = 17.6 \pm 0.4^\circ$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4^\circ$  のうちアルジロダ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  $2\theta = 29.7 \pm 0.5^\circ$  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、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  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、アルジロダイト型結晶構造に比して、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  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、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4^\circ$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4^\circ$  のいずれかは、通常、比較的ピーク強度の強いアルジロダ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、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4^\circ$  及び  $2\theta = 18.1 \pm 0.4^\circ$  のうちアルジロダ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。なお、ノイズがピークのように観察されるケースもある。かかる場合にこのノイズを $I_B$  と仮定しても式(5)を満たすことはいうまでもない。

## 【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、硫黄及びハロゲン元素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( $\text{Li}_2\text{S}$ )、酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}$ )、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )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、水硫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、水硫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、三硫化ニリン( $\text{P}_2\text{S}_3$ )、五硫化ニリン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )等の硫化リン、リン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )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、五硫化ニリン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )がより好ましい。五硫化ニリン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )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。

10

20

30

40

50

## 【0030】

ハロゲン元素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、1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、異なっていてもよい。例えば、後述する  $SiBrCl_3$  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； $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 、 $BI_3$ 等のハロゲン化ホウ素； $AlF_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $AlI_3$ 、 $AlCl_3$ 等のハロゲン化アルミニウム； $SiF_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $SiCl_3$ 、 $Si_2Cl_6$ 、 $SiBr_4$ 、 $SiBrCl_3$ 、 $SiBr_2Cl_2$ 、 $SiI_4$ 等のハロゲン化ケイ素； $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 、 $POCl_3$ 、 $PBr_3$ 、 $POBr_3$ 、 $PI_3$ 、 $P_2Cl_4$ 、 $P_2I_4$ 等のハロゲン化リン； $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $SF_6$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $SCl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $S_2Br_2$ 等のハロゲン化硫黄； $GeF_4$ 、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 $GeI_4$ 、 $GeF_2$ 、 $GeCl_2$ 、 $GeBr_2$ 、 $GeI_2$ 等のハロゲン化ゲルマニウム； $AsF_3$ 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 $AsI_3$ 、 $AsF_5$ 等のハロゲン化ヒ素； $SeF_4$ 、 $SeF_6$ 、 $SeCl_2$ 、 $SeCl_4$ 、 $Se_2Br_2$ 、 $SeBr_4$ 等のハロゲン化セレン； $SnF_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 $SnI_4$ 、 $SnF_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnBr_2$ 、 $SnI_2$ 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<sub>5</sub>)、三塩化リン(PCl<sub>3</sub>)、五臭化リン(PBr<sub>5</sub>)、三臭化リン(PBr<sub>3</sub>)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<sub>3</sub>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

10

20

30

40

50

ニリンとハロゲン化リチウムの組合せが更に好ましい。

**【0035】**

本実施形態では、硫化物固体電解質に含まれる硫黄の元素比が高い。これにより、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質が得られる。また、硫化物固体電解質に含まれる硫黄の元素比が高いことで、ハロゲン元素の元素比が高い場合でも焼結時に塊状化しにくい硫化物固体電解質が得られる。

硫化物固体電解質の元素組成を調整するためには、例えば、原料として、硫化リチウム、硫化リン及びハロゲン化リチウム（LiX）を使用する場合、さらに、単体硫黄や、有機多硫化物、無機多硫化物、窒化硫黄等の硫黄化合物を原料として用い、硫黄元素の元素比を高くすることが挙げられる。これらを使用して、Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiXの3つの原料から計算される量論比から、相対的に硫黄を多くすることが好ましい。なかでも、单体硫黄を原料として用いることが好ましい。10

**【0036】**

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、転動ミル等の粉碎機や、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<sub>4</sub>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やすくなる。また、領域毎に異なる相を経ないため、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>結晶構造等の低イオン伝導相が生じにくく推定している。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。20

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プロードなピーク（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で6日間も加熱する必要はないため、量産性が高い。30

**【0037】**

イオン伝導度の高い硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造にハロゲンが多く入った硫化物固体電解質である。イオン伝導度の高い硫化物固体電解質を得るには、原料であるハロゲン化リチウム（LiX）の使用量を多くすると好ましい。一方で、LiXの使用量を多くした場合、Li<sub>2</sub>Sの使用量の割合が相対的に低下し、原料に占めるSの割合が低下することで、ガラス中間体の作製時に、中間体中にP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>構造及びP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>構造が生成しやすい。そうすると、ガラス中間体を熱処理してアルジロダイト型結晶構造を生成する際に、ハロゲンは中間体内で生成した上記構造を経由することになり、アルジロダイト型結晶構造のサイトに入る前に他相にハロゲンが取り込まれてしまったり、分散せずに凝集あるいは再凝集が起こったりするため、高いイオン伝導度が得られないことになる。40。本実施形態では、Sを過剰にしてガラス状の中間体を製造することで、上記を抑制することができる。

**【0038】**

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。ハロゲンは安定した相に留まり易く、原料から直接、硫化物固体電解質を製造する場合に、硫化物固体電解質中でアルジロダイト型結晶構造が生成している最中に、ハロゲンが他の安定した相に取り込まれてしまったり、分散せずに凝集あるいは再凝集が起こったりするためである。50

ガラス成分を含む中間体を製造し、原子レベルで材料成分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、ハロゲンがスムーズにアルジロダイト結晶構造のサイトに入ることがきる。

#### 【0039】

粉碎混合の条件としては、例えば、粉碎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。

粉碎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。

#### 【0040】

粉碎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、特に、400～550が好ましい。

本実施形態では、硫化水素気流下で原料混合物を熱処理してもよい。これにより、熱処理時における硫黄の蒸発が抑制されるため、硫黄の含有量を高く維持できる。なお、本実施形態では硫化水素不存在下で熱処理してもよい。

#### 【0041】

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、単体硫黄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：単体硫黄=45～70：8～15：20～40：0より多く20以下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。

#### 【0042】

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。

例えば、本実施形態の硫化物固体電解質に活物質（正極活物質又は負極活物質）を加えて電極合材として、正極層、負極層の材料とできる。また、本実施形態の硫化物固体電解質は、電解質層の材料とできる。これら正極層、負極層及び電解質層は、リチウムイオン電池の各部材とすることができます。

#### 【0043】

##### [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。

#### 【0044】

##### ・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）、黒鉛炭素纖維、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ビーズ（MCMB）、フルシリアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素纖維、気相成長炭素纖維、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

10

20

30

40

50

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。

#### 【 0 0 4 5 】

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 = 9 5 重量 % : 5 重量 % ~ 5 重量 % : 9 5 重量 % が好ましく、9 0 重量 % : 1 0 重量 % ~ 1 0 重量 % : 9 0 重量 % がより好ましく、8 5 重量 % : 1 5 重量 % ~ 1 5 重量 % : 8 5 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（電子伝導バス）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（イオン伝導バス）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る。10

#### 【 0 0 4 6 】

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。20

なお、炭素材料の具体例としては、ケッテンブラック、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、ケッテンブラックが好適である。

#### 【 0 0 4 7 】

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 ~ 4 0 質量 %、より好ましくは 2 ~ 2 0 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る。30

#### 【 0 0 4 8 】

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（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、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（E P D M）、スルホン化 E P D M、天然ブチルゴム（N B R）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（S B R）の水分散体等を用いることもできる。

#### 【 0 0 4 9 】

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

50

することで製造できる。

混合方法は特に限定されないが、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。

#### 【0050】

##### ・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。

10

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ます。

#### 【0051】

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、 $0 < y < 1$ ）、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ （ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ 、 $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ （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。

20

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（ $Bi_2Pb_2O_5$ ）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。

30

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。

#### 【0052】

正極合材は、さらに導電助剤を含んでいてよい。

導電助剤は、負極合材と同様である。

#### 【0053】

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。

#### 【0054】

40

#### [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特に限定されないが、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。

#### 【0055】

##### (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。

50

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、1μm以上3mm以下がより好ましく、5μm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。

#### 【0056】

##### (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。当該固体電解質は特に限定されないが、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接着剤と同じものが使用できる。

#### 【0057】

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。

#### 【0058】

##### (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。

#### 【0059】

##### (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。

#### 【0060】

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）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】

##### 【0061】

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40

10

20

30

40

50

7 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、5 V 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。

#### 【 0062 】

##### ( 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 2 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 線 ( 1.5418 )

光学系 : 平行ビーム法

スリット構成 : ソーラースリット 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 = 10 - 60 deg

ステップ幅、スキャンスピード : 0.02 deg, 1 deg / 分

#### 【 0063 】

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 = 29.7 deg ± 0.5 deg に存在するアルジロダイト型結晶構造の 1 本のピーク強度、2 = 17.6 ± 0.4 deg かつ 18.1 ± 0.4 deg に存在する Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 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。

#### 【 0064 】

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、17.5 ~ 18.5 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 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 結晶構造のピーク強度として用いた。また、アルジロダ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。

#### 【 0065 】

##### ( 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、パッシュエンルング型 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 1000 mg/L 標準溶液を、Cl 、 Br はイオンクロマトグラフ用 1000 mg/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

10

20

30

40

50

。その2つの測定溶液の測定値の平均で組成を決定した。

#### 【0066】

##### 製造例1

###### (硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S)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時間行った時点では水が144mL回収された。さらに3時間反応を継続したが、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<sub>2</sub>Sのピークパターンが確認できた。

#### 【0067】

##### 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)、塩化リチウム(シグマアルドリッヂ社製、純度99%)及び単体硫黄(シグマアルドリッヂ社製、純度99.9%)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<sub>2</sub>S)、五硫化ニリン(P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)、塩化リチウム(LiCl)、及び単体硫黄(S)のmol比(Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:LiCl:S)が42.2:11.1:35.6:11.1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0.464g、五硫化ニリン0.591g、塩化リチウム0.360g、単体硫黄0.085gを混合し、原料混合物とした。

#### 【0068】

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回転数を370rpmにして25時間処理(メカニカルミリング)し、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。

上記中間体の粉末約1.5g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520まで2.5/minで昇温し(3時間で520に昇温)、520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。

回収直後の硫化物固体電解質の外観写真を図2に示す。硫化物固体電解質の大部分が粉状であることが確認できる。なお、一部の塊状体も、乳鉢による粉碎により容易に解碎できた。

#### 【0069】

硫化物固体電解質のイオン伝導度( )は、8.9mS/cmであった。なお、電子伝導性は10<sup>-6</sup>S/cm未満であった。

硫化物固体電解質のXRDパターンを図3に示す。2θ = 15.6, 18.0, 25.6, 30.1, 31.5, 45.2, 48.1deg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、17.6 ± 0.4degのLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>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。また、イオン伝導度及び残量率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0070】

10

20

30

40

50

【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	5.40	4.45	1.70	0.95	7.10	8.9
実施例2	5.33	4.36	1.68	0.97	7.01	6.6
実施例3	5.42	4.44	1.62	0.98	7.04	8.2
実施例4	5.34	4.40	1.67	0.94	7.01	9.2
実施例5	6.04	5.32	1.25	0.72	7.29	5.1
実施例6	5.56	4.71	1.45	0.85	7.01	5.8
実施例7	5.58	4.59	1.62	0.99	7.20	6.0
実施例8	5.82	4.98	1.39	0.84	7.21	5.3
実施例9	5.47	4.57	1.68	0.90	7.15	6.2
実施例10	5.50	4.60	1.60	0.90	7.10	6.5
実施例11	5.60	4.80	1.42	0.80	7.02	5.5
実施例12	5.70	4.73	1.53	0.97	7.23	5.5
比較例1	5.30	4.30	1.68	1.00	6.98	0.8
比較例2	6.01	4.89	1.07	1.12	7.08	0.6
比較例3	5.77	4.76	1.22	1.01	6.99	3.2
比較例4	6.76	6.08	0.55	0.68	7.31	1.2
比較例5	5.80	5.15	1.17	0.65	6.97	1.6
比較例6	5.85	4.82	1.47	1.03	7.32	2.4

10

20

30

## 【0071】

## 実施例2-12 比較例1-6

原料組成、メカニカリミングの条件、及び中間体の熱処理条件を表2に示すように変更した他は、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。

なお、いずれの硫化物固体電解質も電子伝導性は $10^{-6}$  S/cm未満であった。

## 【0072】

尚、実施例2-7及び9-11では、中間体は実施例1と同様にして製造しているが、中間体の熱処理時に硫化水素を導入した。

例えば実施例2では、Ar雰囲気下のグローブボックス内で、中間体の粉末約1.5gを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。

実施例3-7及び9-11についても、表2の条件で実施例2と同様に硫化水素を導入しながら熱処理した。

## 【0073】

比較例1では、2=15.5、17.7、25.5、30.0、31.4、44.8、48.0deg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、L

40

50

$\text{Li}_3\text{PS}_4$  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 及び 2 について、回収直後の硫化物固体電解質の外観写真を図 2 に示す。硫化物固体電解質が大きな塊状体となっていることが確認できる。なお、乳鉢による粉碎では粗粒子が残り、十分に解碎することはできなかった。

#### 【0074】

【表 2】

	原料配合量(g)				メカニカルミリング条件		熱処理条件		10
	$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{P}_2\text{S}_5$	$\text{LiCl}$	S	回転数 (rpm)	処理時間 (h)	処理温度 (°C)	処理時間 (h)	
実施例1	0.464	0.591	0.360	0.085	370	25	520	8	-
実施例2	0.464	0.591	0.360	0.085	370	60	500	4	20
実施例3	0.464	0.591	0.360	0.085	370	60	430	4	20
実施例4	0.439	0.559	0.341	0.161	370	60	500	4	20
実施例5	0.608	0.612	0.280	0	370	25	500	4	30
実施例6	0.484	0.557	0.298	0.161	370	25	500	4	20
実施例7	0.480	0.581	0.355	0.084	370	25	520	4	20
実施例8	0.527	0.580	0.310	0.084	370	25	500	4	-
実施例9	0.472	0.586	0.358	0.085	370	25	520	4	20
実施例10	0.500	0.621	0.379	0	370	60	430	4	20
実施例11	0.511	0.589	0.315	0.085	370	25	500	4	20
実施例12	0.461	0.558	0.319	0.161	370	25	500	4	-
比較例1	0.492	0.626	0.382	0	370	25	520	8	-
比較例2	0.642	0.621	0.237	0	370	25	520	8	-
比較例3	0.559	0.588	0.269	0.085	370	25	500	4	-
比較例4	0.747	0.564	0.108	0.081	370	25	500	4	50
比較例5	0.559	0.588	0.269	0.085	370	25	500	4	50
比較例6	0.452	0.520	0.318	0.210	370	25	500	4	-

#### 【0075】

##### 比較例 7

実施例 1 で用いた硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ )、五硫化二リン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) 及び塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ ) の mol 比 ( $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiCl}$ ) 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 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 4 に示す。得られた XRD パターンでは、原料である  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}$  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。

#### 【0076】

上記混合粉末の約 1.5 g 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 20 mL / 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

10

20

30

40

50

4時間保持した。その後、徐冷し、硫化物固体電解質を得た。

#### 【0077】

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、 $a(Li/P) = 5.4$ 、 $b(S/P) = 4.4$ 、 $c(Cl/I/P) = 1.6$ であり、イオン伝導度( )は、 $2.7 \text{ mS/cm}$ であった。

#### 【0078】

##### 実施例13

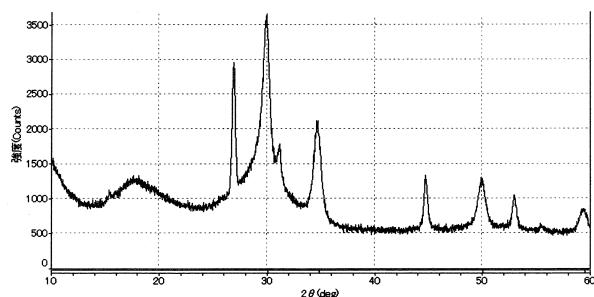
実施例1で用いた原料である硫化リチウム( $Li_2S$ )、五硫化二リン( $P_2S_5$ )、塩化リチウム( $LiCl$ )及び単体硫黄に、さらにヨウ化リチウム( $LiI$ :シグマアルドリッヂ社製、純度99%)を原料に用いた。これら原料のmol比( $Li_2S : P_2S_5 : LiCl : LiI : S$ )が $42.2 : 11.1 : 33.3 : 2.2 : 11.1$ となるように、各原料を混合した。具体的には、硫化リチウム $0.449\text{ g}$ 、五硫化二リン $0.572\text{ g}$ 、塩化リチウム $0.327\text{ g}$ 、ヨウ化リチウム $0.069\text{ g}$ 、硫黄 $0.083\text{ g}$ を混合し、原料混合物とした。10

得られた原料混合物を用いて、実施例2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( )は、 $5.3 \text{ mS/cm}$ であった。なお、電子伝導性は $10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満であった。

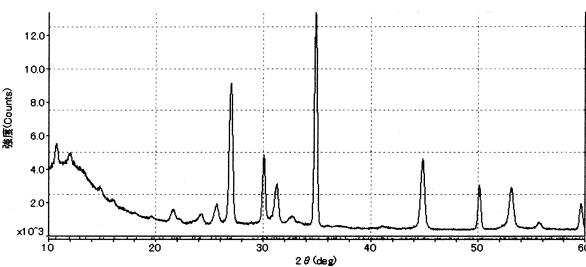
得られた硫化物固体電解質について、XRD測定した結果、アルジロダイトイ型結晶構造に由来するピークが観測された。

ICP分析の結果、モル比 $a(Li/P) = 5.47$ 、モル比 $b(S/P) = 4.59$ 20、モル比 $c((Cl+I)/P) = 1.67$ であった。

【図1】



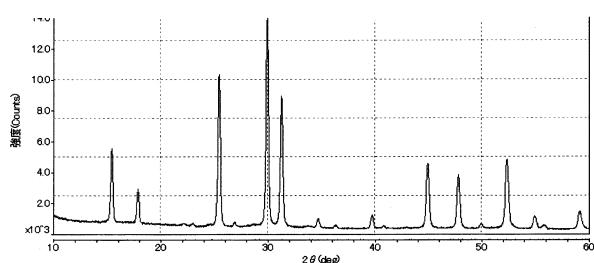
【図4】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 01B 1/06 (2006.01) H 01B 1/06 A  
H 01B 1/10 (2006.01) H 01B 1/10

(56)参考文献 国際公開第2016 / 104702 (WO, A1)  
特開2016 - 024874 (JP, A)  
国際公開第2016 / 009768 (WO, A1)  
国際公開第2015 / 012042 (WO, A1)  
国際公開第2015 / 011937 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 62  
H 01M 4 / 13  
H 01M 10 / 0562  
H 01M 10 / 052  
H 01M 6 / 18  
H 01B 1 / 06  
H 01B 1 / 10