

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7086686号

(P7086686)

(45)発行日 令和4年6月20日(2022.6.20)

(24)登録日 令和4年6月10日(2022.6.10)

(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 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052	
H 0 1 M	4/62(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/13(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 B	1/06(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A

請求項の数 12 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-76966(P2018-76966)
 (22)出願日 平成30年4月12日(2018.4.12)
 (65)公開番号 特開2019-186085(P2019-186085
 A)
 (43)公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)
 審査請求日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(73)特許権者 000165974
 古河機械金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番4号
 (74)代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (72)発明者 田村 素志
 茨城県つくば市観音台1-25-13
 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新
 材料開発部内
 (72)発明者 山本 一富
 茨城県つくば市観音台1-25-13
 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新
 材料開発部内
 審査官 富士 美香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫化物系無機固体電解質材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質材料を製造するための製造方法であって、

少なくとも硫化リチウムおよび硫化リンを含む原料無機組成物を乾式メカノケミカル処理することにより、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程と、

得られた前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱することにより、硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化する工程と、

を含み、

得られた前記硫化物系無機固体電解質材料が、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置および回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にそれぞれピークを有し、回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B としたとき、 I_A / I_B の値が0.92以上である硫化物系無機固体電解質材料である、硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

得られた前記硫化物系無機固体電解質材料における、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における

最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_A / I_0 の値が 8.0 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、得られた前記硫化物系無機固体電解質材料における、線源として CuK 線を用いた X 線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_B / I_0 の値が 5.0 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、得られた前記硫化物系無機固体電解質材料が、線源として CuK 線を用いた X 線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 25.6 \pm 0.5^\circ$ の位置に回折ピークをさらに有する硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

10

【請求項 5】

リチウムイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質材料を製造するための製造方法であって、

少なくとも硫化リチウムおよび硫化リンを含む原料無機組成物を乾式メカノケミカル処理することにより、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程を含み、

得られた前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、当該硫化物系無機固体電解質材料を 270 で 2 時間熱処理をした後に、線源として CuK 線を用いた X 線回折測定をおこなったとき、前記 X 線回折測定により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置および回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にそれぞれピークを有し、回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B としたとき、 I_A / I_B の値が 0.92 以上である硫化物系無機固体電解質材料である、硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

20

【請求項 6】

請求項 5 に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

得られた前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、当該硫化物系無機固体電解質材料を 270 で 2 時間熱処理をした後に、線源として CuK 線を用いた X 線回折測定をおこなったとき、前記 X 線回折測定により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_A / I_0 の値が 8.0 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

得られた前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、当該硫化物系無機固体電解質材料を 270 で 2 時間熱処理をした後に、線源として CuK 線を用いた X 線回折測定をおこなったとき、前記 X 線回折測定により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_B / I_0 の値が 5.0 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

40

【請求項 8】

請求項 5 乃至 7 のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、得られた前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、当該硫化物系無機固体電解質材料を 270 で 2 時間熱処理をした後に、線源として CuK 線を用いた X 線回折測定をおこなったとき、前記 X 線回折測定により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 25.6 \pm 0.5^\circ$ の位置に回折ピークをさらに有する硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、得られた前記硫化物系無機固体電解質材料は、構成元素として Li、P および S を含む硫

50

化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、
得られた前記硫化物系無機固体電解質材料中の前記 P の含有量に対する前記 Li の含有量のモル比 $L i / P$ が 1.0 以上 5.0 以下であり、前記 P の含有量に対する前記 S の含有量のモル比 S / P が 2.0 以上 6.0 以下である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

得られた前記硫化物系無機固体電解質材料の形状は粒子状であり、
レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量基準粒度分布における、粒子状の記硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径 d_{50} が $1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

10

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

得られた前記硫化物系無機固体電解質材料はリチウムイオン電池に用いられる硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、硫化物系無機固体電解質材料、固体電解質、固体電解質膜およびリチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、一般的に、携帯電話やノートパソコン等の小型携帯機器の電源として使用されている。また、最近では小型携帯機器以外に、電気自動車や電力貯蔵等の電源としてもリチウムイオン電池は使用され始めている。

【0003】

現在市販されているリチウムイオン電池には、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されている。一方、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（以下、全固体型リチウムイオン電池とも呼ぶ。）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。

30

【0004】

このような固体電解質に用いられる固体電解質材料としては、例えば、硫化物系無機固体電解質材料が知られている。

【0005】

特許文献 1（特開 2016 - 27545 号公報）には、CuK 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 29.86^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有し、 $Li_2y + 3PS_4$ （ $0.1 < y < 0.175$ ）の組成を有することを特徴とする硫化物系固体電解質材料が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2016 - 27545 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところが、硫化物系無機固体電解質材料は、電気化学安定性およびリチウムイオン伝導性に優れているものの、電解液に比べたらリチウムイオン伝導性はまだまだ低く、固体電解

50

質材料としては十分に満足するものではなかった。

以上から、リチウムイオン電池に利用される硫化物系無機固体電解質材料は電気化学安定性を有しつつ、リチウムイオン伝導性のさらなる向上が求められている。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、電気化学的安定性およびリチウムイオン伝導性のバランスに優れた硫化物系無機固体電解質材料を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、電気化学的安定性およびリチウムイオン伝導性のバランスに優れた硫化物系無機固体電解質材料を提供するため、硫化物系無機固体電解質材料のX線回折プロファイル等について鋭意検討した。その結果、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークに対する回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの比が特定値以上である硫化物系無機固体電解質材料が電気化学的安定性およびリチウムイオン伝導性のバランスに優れたことを見出し、本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明によれば、

リチウムイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質材料であって、

線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置および回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にそれぞれピークを有し、

回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B としたとき、

I_A / I_B の値が0.92以上である硫化物系無機固体電解質材料が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、

リチウムイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質材料であって、

270℃で2時間熱処理をした後に、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置および回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にそれぞれピークを有し、

回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B としたとき、

I_A / I_B の値が0.92以上である硫化物系無機固体電解質材料が提供される。

【0012】

さらに、本発明によれば、

上記硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質が提供される。

【0013】

さらに、本発明によれば、

上記固体電解質を主成分として含む固体電解質膜が提供される。

【0014】

さらに、本発明によれば、

正極活物質層を含む正極と、電解質層と、負極活物質層を含む負極とを備えたリチウムイオン電池であって、

上記正極活物質層、上記電解質層および上記負極活物質層のうち少なくとも一つが、上記硫化物系無機固体電解質材料を含むリチウムイオン電池が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、電気化学的安定性およびリチウムイオン伝導性のバランスに優れた硫化

10

20

30

40

50

物系無機固体電解質材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係る実施形態のリチウムイオン電池の構造の一例を示す断面図である。

【図2】実施例1および比較例1で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを示す図である。

【図3】実施例2および比較例2で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを示す図である。

【図4】実施例3および比較例3で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。数値範囲の「A～B」は特に断りがなければ、A以上B以下を表す。

【0018】

[硫化物系無機固体電解質材料]

はじめに、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料について説明する。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性を有する硫化物系無機固体電解質材料であって、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置および回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置にそれぞれピークを有し、回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B としたとき、 I_A / I_B の値が0.92以上、好ましくは0.95以上、さらに好ましくは1.0以上、特に好ましくは1.1以上である。

I_A / I_B の値の上限値は特に限定されないが、例えば5.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.5以下である。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、270℃で2時間熱処理をした後に、 I_A / I_B の値が上記下限値以上となる構成であってもよい。この場合は、 I_A / I_B の値が上記下限値以上になるように、硫化物系無機固体電解質材料を加熱処理してから硫化物系無機固体電解質材料を使用することが好ましい。

【0019】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、 I_A / I_B の値を上記下限値以上とすることにより、電気化学安定性を良好に維持しつつ、リチウムイオン伝導性を向上させることができる。

この理由については必ずしも明らかではないが、以下の理由が推察される。

まず、 Li_3PS_4 等の従来の代表的な硫化物系無機固体電解質材料は、 I_A / I_B の値が0.91以下であることが知られている(Li_3PS_4 のXRDデータベースであるJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードのNO.01-076-0973参照)。

しかし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、 Li_3PS_4 等の従来の代表的な硫化物系無機固体電解質材料に比べて I_A / I_B の値が高い。そのため、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、従来の硫化物系無機固体電解質材料とは異なる新規な構造を有していると考えられる。このような新規な構造はリチウムイオンがより容易にホッピングするような構造であると考えられる。そのため、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオンの拡散性に優れており、その結果、従来の代表的な硫化物系無機固体電解質材料よりも高いイオン伝導度を発現したと考えられる。

したがって、 I_A / I_B の値が上記下限値以上であることは、従来の代表的な硫化物系無

10

20

30

40

50

機固体電解質材料とは異なる新規な構造が形成されていることを表していると考えられる。本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の上記 I_A / I_B の値は、硫化物系無機固体電解質材料の組成比率を調整することや、原料である無機組成物をガラス化する工程において、水分や酸素と無機組成物との接触を従来よりも高いレベルで防ぐこと、220以上の高温で加熱処理すること等により実現することが可能である。

【0020】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_A / I_0 の値が好ましくは8.0以上、より好ましくは8.5以上である。

10

I_A / I_0 の値を上記下限値以上とすることにより、リチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、 I_A / I_0 の値の上限値は特に限定されないが、例えば30.0以下、好ましくは20.0以下、さらに好ましくは15.0以下である。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、270℃で2時間熱処理をした後に、上記 I_A / I_0 の値が上記範囲内となる構成であってもよい。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の上記 I_A / I_0 の値は、硫化物系無機固体電解質材料の組成比率を調整することや、原料である無機組成物をガラス化する工程において、水分や酸素と無機組成物との接触を従来よりも高いレベルで防ぐこと、220以上の高温で加熱処理すること等により実現することが可能である。

20

【0021】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 としたとき、 I_B / I_0 の値が好ましくは5.0以上、より好ましくは6.0以上である。

I_B / I_0 の値を上記下限値以上とすることにより、リチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、 I_B / I_0 の値の上限値は特に限定されないが、例えば30.0以下、好ましくは20.0以下、さらに好ましくは15.0以下である。

30

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、270℃で2時間熱処理をした後に、上記 I_B / I_0 の値が上記範囲内となる構成であってもよい。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の上記 I_B / I_0 の値は、硫化物系無機固体電解質材料の組成比率を調整すること等により実現することが可能である。

【0022】

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 25.6 \pm 0.5^\circ$ の位置に回折ピークをさらに有してもよい。この回折ピークを有することにより、リチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

40

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、270℃で2時間熱処理をした後に、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて回折角 $2\theta = 25.6 \pm 0.5^\circ$ の位置に回折ピークをさらに有する構成であってもよい。

【0023】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、構成元素としてLi、PおよびSを含むことが好ましい。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、当該硫化物系無機固体電解質材料中の上記Pの含有量に対する上記Liの含有量のモル

50

比 Li/P が好ましくは 1.0 以上 5.0 以下であり、より好ましくは 2.0 以上 4.5 以下であり、さらに好ましくは 3.0 以上 4.2 以下であり、さらにより好ましくは 3.2 以上 4.0 以下であり、特に好ましくは 3.3 以上 3.8 以下であり、そして上記 P の含有量に対する上記 S の含有量のモル比 S/P が、好ましくは 2.0 以上 6.0 以下であり、より好ましくは 3.0 以上 5.0 以下であり、さらに好ましくは 3.5 以上 4.5 以下であり、特に好ましくは 3.8 以上 4.2 以下である。

ここで、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料中の Li、P および S の含有量は、例えば、ICP 発光分光分析や X 線分析により求めることができる。

【0024】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、27.0、印加電圧 10 mV、測定周波数域 0.1 Hz ~ 7 MHz の測定条件における交流インピーダンス法による硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度は、好ましくは $1.1 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上である。

10

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度が上記下限値以上であると、電池特性により一層優れたリチウムイオン電池を得ることができる。さらに、このような硫化物系無機固体電解質材料を用いると、入出力特性により一層優れたリチウムイオン電池を得ることができる。

【0025】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。

20

本実施形態に係る粒子状の硫化物系無機固体電解質材料は特に限定されないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量基準粒度分布における平均粒子径 d_{50} が、好ましくは $1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下であり、より好ましくは $3 \mu m$ 以上 $80 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $5 \mu m$ 以上 $60 \mu m$ 以下である。

硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径 d_{50} を上記範囲内とすることにより、良好なハンドリング性を維持すると共にリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

【0026】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は電気化学的安定性に優れている。ここで、電気化学的安定性とは、例えば、広い電圧範囲で酸化還元されにくい性質をいう。より具体的には、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、温度 25、掃引電圧範囲 0 ~ 5 V、電圧掃引速度 5 mV / 秒の条件で測定される硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値が $0.50 \mu A$ 以下であることが好ましく、 $0.20 \mu A$ 以下であることがより好ましく、 $0.10 \mu A$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.05 \mu A$ 以下であることがさらにより好ましく、 $0.03 \mu A$ 以下であることが特に好ましい。硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値が上記上限値以下であると、リチウムイオン電池内での硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解を抑制することができるため好ましい。

30

硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値の下限値は特に限定されないが、例えば、 $0.0001 \mu A$ 以上である。

40

【0027】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン電池に用いられることが好ましい。より具体的には、リチウムイオン電池における正極活物質層、負極活物質層、電解質層等に使用される。さらに、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、全固体型リチウムイオン電池を構成する正極活物質層、負極活物質層、固体電解質層等に好適に用いられ、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に特に好適に用いられる。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を適用した全固体型リチウムイオン電池の例としては、正極と、固体電解質層と、負極とがこの順番に積層されたものが挙げられる。

50

【 0 0 2 8 】

[硫化物系無機固体電解質材料の製造方法]

次に、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法について説明する。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、従来の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法とは異なるものである。すなわち、 I_A / I_B の値が上記下限値以上である硫化物系無機固体電解質材料は、(1)硫化物系無機固体電解質材料の組成比率を高度に制御することや、(2)原料である無機組成物をガラス化する工程において、水分や酸素と無機組成物との接触を従来よりも高いレベルで防ぐこと、(3)220以上の高温で加熱処理すること、等の製法上の工夫点を採用することによって初めて得ることができる。

10

ここで、上記(3)の工程をおこなうと、硫化物系無機固体電解質材料の成膜性が低下する可能性があるため、上記(3)の工程は、固体電解質膜を形成してからおこなってもよい。すなわち、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料には、上記(3)の工程を行う前の状態の硫化物系無機固体電解質材料も含まれる。

ただし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、上記3つの製法上の工夫点を採用することを前提に、例えば、各種原料の混合条件等の具体的な製造条件は種々のものを採用することができる。

以下、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法をより具体的に説明する。

【 0 0 2 9 】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、例えば、以下の工程(A)、(B)および(C)を含む製造方法により得ることができる。また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、必要に応じて、以下の工程(D)をさらに含んでもよい。

20

工程(A)：原料である2種以上の無機化合物を含む原料無機組成物を準備する工程

工程(B)：水分および酸素の存在量および流入を従来よりも高いレベルで抑制した雰囲気下で、原料無機組成物を機械的処理することにより、原料である無機化合物同士を化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程

工程(C)得られたガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱し、少なくとも一部を結晶化する工程

工程(D)：得られた硫化物系無機固体電解質材料を粉碎、分級、または造粒する工程

【 0 0 3 0 】

30

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法によれば、従来の製造方法に比べて、ガラス化工程における、雰囲気中の水分および酸素の存在量や、雰囲気への水分および酸素の流入を従来よりも高いレベルで抑制している。そのため、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法によれば、硫化物系無機固体電解質材料の製造時に取り込まれる酸素や水分を高いレベルで抑制することができ、その結果、従来とは異なる新規な構造を有する硫化物系無機固体電解質材料を実現できていると考えられる。

【 0 0 3 1 】

(原料無機組成物を準備する工程(A))

はじめに、原料である硫化リチウム、硫化リン、窒化リチウム等の2種以上の無機化合物を特定の割合で含む原料無機組成物を準備する。ここで、原料無機組成物中の各原料の混合比は、得られる硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように調整する。

40

各原料を混合する方法としては各原料を均一に混合できる混合方法であれば特に限定されないが、例えば、ボールミル、ピーズミル、振動ミル、打撃粉碎装置、ミキサー(パグミキサー、リボンミキサー、タンブラーミキサー、ドラムミキサー、V型混合器等)、ニーダー、2軸ニーダー、気流粉碎機等を用いて混合することができる。

各原料を混合するときの攪拌速度や処理時間、温度、反応圧力、混合物に加えられる重力加速度等の混合条件は、混合物の処理量によって適宜決定することができる。

【 0 0 3 2 】

原料として用いる硫化リチウムとしては特に限定されず、市販されている硫化リチウムを使用してもよいし、例えば、水酸化リチウムと硫化水素との反応により得られる硫化リチ

50

ウムを使用してもよい。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リチウムを使用することが好ましい。

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。

【0033】

原料として用いる硫化リンとしては特に限定されず、市販されている硫化リン（例えば、 P_2S_5 、 P_4S_3 、 P_4S_7 、 P_4S_5 等）を使用することができる。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リンを使用することが好ましい。また、硫化リンに代えて、相当するモル比の単体リン（P）および単体硫黄（S）を用いることもできる。単体リン（P）および単体硫黄（S）は、工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

10

【0034】

原料としては窒化リチウムを用いてもよい。ここで、窒化リチウム中の窒素は N_2 として系内に排出されるため、原料である無機化合物として窒化リチウムを利用することで、構成元素としてLi、P、およびSを含む硫化物系無機固体電解質材料に対し、Li組成のみを増加させることが可能となる。

本実施形態に係る窒化リチウムとしては特に限定されず、市販されている窒化リチウム（例えば、 Li_3N 等）を使用してもよいし、例えば、金属リチウム（例えば、Li箔）と窒素ガスとの反応により得られる窒化リチウムを使用してもよい。高純度な固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない窒化リチウムを使用することが好ましい。

20

【0035】

（ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程（B））

つづいて、水分および酸素の存在量および流入を従来よりも高いレベルで抑制した雰囲気下で、原料無機組成物を機械的処理することにより、原料である無機化合物同士を化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る。

【0036】

ここで、機械的処理は、2種以上の無機化合物を機械的に衝突させることにより、化学反応させながらガラス化させることができるものであり、例えば、メカノケミカル処理等が挙げられる。ここで、メカノケミカル処理とは、対象の組成物にせん断力や衝突力のような機械的エネルギーを加えつつガラス化する方法である。

30

また、工程（B）において、メカノケミカル処理は、水分や酸素を高いレベルで除去した環境下を実現しやすい観点から、乾式メカノケミカル処理であることが好ましい。

メカノケミカル処理を用いると、各原料を微粒子状に粉碎しながら混合することができるため、各原料の接触面積を大きくすることができる。それにより、各原料の反応を促進することができるため、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料をより一層効率良く得ることができる。

【0037】

ここで、メカノケミカル処理とは、混合対象に、せん断力、衝突力または遠心力のような機械的エネルギーを加えつつガラス化する方法である。メカノケミカル処理によるガラス化をおこなう装置（以下、ガラス化装置と呼ぶ。）としては、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル、ロールミル等の粉碎・分散機；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉碎装置；高圧型グライディングロール；等が挙げられる。これらの中でも、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる観点から、ボールミルおよびビーズミルが好ましく、ボールミルが特に好ましい。また、連続生産性に優れている観点から、ロールミル；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉碎装置；高圧型グライディングロール；等が好ましい。

40

【0038】

50

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を得るためには、工程（B）は、水分および酸素の存在量および流入を従来よりも高いレベルで抑制した雰囲気下でおこなうことが重要である。これにより、原料無機組成物と、水分および酸素との接触を従来よりも高いレベルで抑制することができる。

ここで、水分および酸素の存在量および流入を従来よりも高いレベルで抑制した雰囲気は、例えば、以下の方法により作り出すことができる。

まず、グローブボックス内に混合容器およびガラス化装置用の密閉容器を配置し、次いで、グローブボックス内に対して、ガス精製装置を通じて得られた高純度のドライアルゴンガスやドライ窒素ガス等の不活性ガスの注入および真空脱気を複数回（3回以上が好ましい）おこなう。ここで、上記操作後のグローブボックス内は、高純度のドライアルゴンガスやドライ窒素ガス等の不活性ガスをガス精製装置を通じて循環させて、酸素濃度および水分濃度を好ましくは1.0 ppm以下、より好ましくは0.8 ppm以下、さらに好ましくは0.6 ppm以下にそれぞれ調整する。

次いで、グローブボックス内の混合容器内に2種以上の無機化合物を投入し、次いで、混合することによって原料無機組成物を調製する（工程（A）を意味する）。ここで、グローブボックス内の混合容器内への2種以上の無機化合物の投入は、以下の手順でおこなう。はじめにグローブボックスの本体内部のドアを閉じた状態で、グローブボックスのサイドボックス内に2種以上の無機化合物を入れる。次いで、サイドボックス内に対して、グローブボックス内から導引した高純度のドライアルゴンガスやドライ窒素ガス等の不活性ガスの注入および真空脱気を複数回（3回以上が好ましい）おこない、その後、グローブボックスの本体内部のドアを開けて、グローブボックスの本体内部の混合容器に2種以上の無機化合物を入れ、混合容器を密閉する。

次いで、2種以上の無機化合物を混合後、得られた原料無機組成物を混合容器から取り出し、ガラス化装置用の容器に移し、密閉する。

こうした操作をおこなうことによって、原料無機組成物が入った密閉容器内の水分および酸素の存在量を従来よりも高いレベルで抑制することができ、その結果、工程（B）において、水分および酸素の存在量が従来よりも高いレベルで抑制された雰囲気を作り出すことができる。

つづいて、原料無機組成物が入った密閉容器をグローブボックス内から取り出す。次いで、ドライアルゴンガスやドライ窒素ガス、ドライエア等のドライガスが充満した雰囲気中（例えば、ドライアルゴンガスやドライ窒素ガス、ドライエア等を充満させた箱の中）に配置されたガラス化装置に密閉容器をセットし、ガラス化をおこなう。ここで、ガラス化をおこなっている間は、ドライガスを充満させた雰囲気中にドライガスを一定量導入し続けることが好ましい。こうした工夫をおこなうことによって、工程（B）において、水分および酸素の流入を従来よりも高いレベルで抑制した雰囲気を作り出すことができる。また、密閉容器内に水分および酸素の流入を高いレベルで抑制する観点から、密閉容器の蓋部には、より高い気密性を実現できる観点から、Oリング、フェルールパッキン等の密封性に優れたパッキンを用いることが好ましい。

【0039】

原料無機組成物を機械的処理するときの回転速度や処理時間、温度、反応圧力、原料無機組成物に加えられる重力加速度等の混合条件は、原料無機組成物の種類や処理量によって適宜決定することができる。一般的には、回転速度が速いほど、ガラスの生成速度は速くなり、処理時間が長いほどガラスへの転化率は高くなる。

通常は、線源としてCuK線を用いたX線回折分析をしたとき、原料由来の回折ピークが消失または低下していたら、原料無機組成物はガラス化され、所望の硫化物系無機固体電解質材料が得られていると判断することができる。

【0040】

ここで、工程（B）では、27.0、印加電圧10 mV、測定周波数域0.1 Hz ~ 7 MHzの測定条件における交流インピーダンス法による硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度が、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、より好ましくは

10

20

30

40

50

$2.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、特に好ましくは $4.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となるまでガラス化処理をおこなうことが好ましい。これにより、リチウムイオン伝導性により一層優れた硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

【0041】

(硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化する工程(C))

つづいて、得られたガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱することにより、硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化して、ガラスセラミックス状態(結晶化ガラスとも呼ばれる。)の硫化物系無機固体電解質材料を生成する。こうすることにより、より一層リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

10

すなわち、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性に優れる点から、ガラスセラミックス状態(結晶化ガラス状態)が好ましい。

【0042】

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱する際の温度としては、 220 以上 500 以下の範囲内であることが好ましく、 250 以上 350 以下の範囲内であることがより好ましい。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱する時間は、所望のガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、 0.5 時間以上 24 時間以下の範囲内であり、好ましくは 1 時間以上 3 時間以下である。加熱の方法は特に限定されるものではないが、例えば、焼成炉を用いる方法を挙げることができる。なお、このような加熱する際の温度、時間等の条件は、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

20

【0043】

また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の加熱は、例えば、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、硫化物系無機固体電解質材料の劣化(例えば、酸化)を防止することができる。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱するときの不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が -70 以下であることが好ましく、 -80 以下であることが特に好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気を満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

30

【0044】

(粉碎、分級、または造粒する工程(D))

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法では、必要に応じて、得られた硫化物系無機固体電解質材料を粉碎、分級、または造粒する工程をさらにおこなってもよい。例えば、粉碎により微粒子化し、その後、分級操作や造粒操作によって粒子径を調整することにより、所望の粒子径を有する硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。上記粉碎方法としては特に限定されず、ミキサー、気流粉碎、乳鉢、回転ミル、コーヒーミル等公知の粉碎方法を用いることができる。また、上記分級方法としては特に限定されず、篩等公知の方法を用いることができる。

40

これらの粉碎または分級は、空気中の水分との接触を防ぐことができる点から、不活性ガス雰囲気下または真空雰囲気下で行うことが好ましい。

【0045】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を得るためには、上記の各工程を適切に調整することが重要である。ただし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、上記のような方法には限定されず、種々の条件を適切に調整することにより、本

50

実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

【0046】

[固体電解質]

つぎに、本実施形態に係る固体電解質について説明する。本実施形態に係る固体電解質は、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む。

そして、本実施形態に係る固体電解質は特に限定されないが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料以外の成分として、例えば、本発明の目的を損なわない範囲内で、上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含んでもよい。

【0047】

本実施形態に係る固体電解質は上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含んでいてもよい。本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料としては、イオン伝導性および絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。例えば、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の硫化物系無機固体電解質材料、酸化物系無機固体電解質材料、その他のリチウム系無機固体電解質材料等の無機固体電解質材料；ポリマー電解質等の有機固体電解質材料を挙げることができる。

【0048】

前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる硫化物系無機固体電解質材料としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料、 $Li_2S - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - GeS_2$ 材料、 $Li_2S - Al_2S_3$ 材料、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - GeS_2$ 材料、 $Li_2S - Li_2O - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - SnS_2 - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_3N$ 材料、 $Li_2S_{2+x} - P_4S_3$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - P_4S_3$ 材料等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これらの中でも、リチウムイオン伝導性に優れ、かつ広い電圧範囲で分解等を起こさない安定性を有する点から、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料が好ましい。ここで、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料とは、少なくとも Li_2S （硫化リチウム）と P_2S_5 とを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得られる無機材料を意味する。ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。

【0049】

上記酸化物系無機固体電解質材料としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ 、 $LiZr_2(PO_4)_3$ 、 $LiGe_2(PO_4)_3$ 等のNASICON型、 $(La_{0.5+x}Li_{0.5-3x})TiO_3$ 等のペロブスカイト型、 $Li_2O - P_2O_5$ 材料、 $Li_2O - P_2O_5 - Li_3N$ 材料等が挙げられる。

その他のリチウム系無機固体電解質材料としては、例えば、 $LiPON$ 、 $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 、 Li_3PO_4 、 $LiPO_4 - xN_x$ （ x は $0 < x < 1$ ）、 LiN 、 LiI 、 $LISICON$ 等が挙げられる。

さらに、これらの無機固体電解質の結晶を析出させて得られるガラスセラミックスも無機固体電解質材料として用いることができる。

【0050】

上記有機固体電解質材料としては、例えば、ドライポリマー電解質、ゲル電解質等のポリマー電解質を用いることができる。

ポリマー電解質としては、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。

【0051】

[固体電解質膜]

次に、本実施形態に係る固体電解質膜について説明する。

10

20

30

40

50

本実施形態に係る固体電解質膜は、前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質を主成分として含む。

【0052】

本実施形態に係る固体電解質膜は、例えば、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に用いられる。

本実施形態に係る固体電解質膜を適用した全固体型リチウムイオン電池の例としては、正極と、固体電解質層と、負極とがこの順番に積層されたものが挙げられる。この場合、固体電解質層が固体電解質膜により構成されたものである。

【0053】

本実施形態に係る固体電解質膜の平均厚みは、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。上記固体電解質膜の平均厚みが上記下限値以上であると、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。また、上記固体電解質膜の平均厚みが上記上限値以下であると、固体電解質膜のインピーダンスをより一層低下させることができる。その結果、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性をより一層向上できる。

10

【0054】

本実施形態に係る固体電解質膜は、前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む粒子状の固体電解質の加圧成形体であることが好ましい。すなわち、粒子状の固体電解質を加圧し、固体電解質材料同士のアンカー効果で一定の強度を有する固体電解質膜とすることが好ましい。

20

加圧成形体とすることにより、固体電解質同士の結合が起こり、得られる固体電解質膜の強度はより一層高くなる。その結果、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。

【0055】

本実施形態に係る固体電解質膜中の上記した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の含有量は、固体電解質膜の全体を 100 質量%としたとき、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、さらに好ましくは 70 質量%以上、さらにより好ましくは 80 質量%以上、特に好ましくは 90 質量%以上である。これにより、固体電解質間の接触性が改善され、固体電解質膜の界面接触抵抗を低下させることができる。その結果、固体電解質膜のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。そして、このようなりチウムイオン伝導性に優れた固体電解質膜を用いることにより、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性をより一層向上できる。

30

本実施形態に係る固体電解質膜中の上記した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の含有量の上限は特に限定されないが、例えば、 100 質量%以下である。

【0056】

固体電解質膜の平面形状は、特に限定されず、電極や集電体の形状に合わせて適宜選択することが可能であるが、例えば、矩形とすることができる。

【0057】

また、本実施形態に係る固体電解質膜にはバインダー樹脂が含まれてもよいが、バインダー樹脂の含有量は、固体電解質膜の全体を 100 質量%としたとき、好ましくは 0.5 質量%未満、より好ましくは 0.1 質量%以下、さらに好ましくは 0.05 質量%以下、さらにより好ましくは 0.01 質量%以下である。また、本実施形態に係る固体電解質膜は、バインダー樹脂を実質的に含まないことがさらにより好ましく、バインダー樹脂を含まないことが最も好ましい。

40

これにより、固体電解質間の接触性が改善され、固体電解質膜の界面接触抵抗を低下させることができる。その結果、固体電解質膜のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。そして、このようなりチウムイオン伝導性に優れた固体電解質膜を用いることにより、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性を向上できる。

なお、「バインダー樹脂を実質的に含まない」とは、本実施形態の効果が損なわれない程

50

度には含有してもよいことを意味する。また、固体電解質層と正極または負極との間に粘着性樹脂層を設ける場合、固体電解質層と粘着性樹脂層との界面近傍に存在する粘着性樹脂層由来の粘着性樹脂は、「固体電解質膜中のバインダー樹脂」から除かれる。

【0058】

上記バインダー樹脂とは無機固体電解質材料間を結着させるために、リチウムイオン電池に一般的に使用される結着剤のことをいい、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリイミド等が挙げられる。

【0059】

本実施形態に係る固体電解質膜は、例えば、粒子状の固体電解質を金型のキャビティ表面上または基材表面上に膜状に堆積させ、次いで、膜状に堆積した固体電解質を加圧することにより得ることができる。

10

上記固体電解質を加圧する方法は特に限定されず、例えば、金型のキャビティ表面上に粒子状の固体電解質を堆積させた場合は金型と押し型によるプレス、粒子状の固体電解質を基材表面上に堆積させた場合は金型と押し型によるプレスやロールプレス、平板プレス等を用いることができる。

固体電解質を加圧する圧力は、例えば、10MPa以上500MPa以下である。

【0060】

また、必要に応じて、膜状に堆積した無機固体電解質を加圧するとともに加熱してもよい。加熱加圧を行えば固体電解質同士の融着・結合が起こり、得られる固体電解質膜の強度はより一層高くなる。その結果、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。

20

固体電解質を加熱する温度は、例えば、40℃以上500℃以下である。

【0061】

[リチウムイオン電池]

図1は、本発明に係る実施形態のリチウムイオン電池100の構造の一例を示す断面図である。

本実施形態に係るリチウムイオン電池100は、例えば、正極活物質層101を含む正極110と、電解質層120と、負極活物質層103を含む負極130とを備えている。そして、正極活物質層101、負極活物質層103および電解質層120の少なくとも一つが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含有する。また、正極活物質層101、負極活物質層103および電解質層120のすべてが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含有していることが好ましい。なお、本実施形態では特に断りがなければ、正極活物質を含む層を正極活物質層101と呼ぶ。正極110は、必要に応じて、正極活物質層101に加えて集電体105をさらに含んでもよいし、集電体105を含まなくてもよい。また、本実施形態では特に断りがなければ、負極活物質を含む層を負極活物質層103と呼ぶ。負極130は、必要に応じて、負極活物質層103に加えて集電体105をさらに含んでもよいし、集電体105を含まなくてもよい。

30

本実施形態に係るリチウムイオン電池100の形状は特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状が挙げられる。

40

【0062】

本実施形態に係るリチウムイオン電池100は、一般的に公知の方法に準じて製造される。例えば、正極110、電解質層120および負極130を重ねたものを、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成し、必要に応じて、非水電解液を封入することにより作製される。

【0063】

(正極)

正極110は特に限定されず、リチウムイオン電池に一般的に用いられているものを使用することができる。正極110は特に限定されないが、一般的に公知の方法に準じて製造することができる。例えば、正極活物質を含む正極活物質層101をアルミ箔等の集電体

50

105の表面に形成することにより得ることができる。

正極活物質層101の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

【0064】

正極活物質層101は正極活物質を含む。

正極活物質としては特に限定されず一般的に公知のものを使用することができる。例えば、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)、固溶体酸化物($\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ 等))、リチウム-マンガン-ニッケル酸化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、オリビン型リチウムリン酸化物(LiFePO_4)等の複合酸化物；ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子； Li_2S 、 CuS 、 Li-Cu-S 化合物、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 、 Li-Mo-S 化合物、 Li-Ti-S 化合物、 Li-V-S 化合物、 Li-Fe-S 化合物等の硫化物系正極活物質；硫黄を含浸したアセチレンブラック、硫黄を含浸した多孔質炭素、硫黄と炭素の混合粉等の硫黄を活物質とした材料；等を用いることができる。これらの正極活物質は1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これらの中でも、より高い放電容量密度を有し、かつ、サイクル特性により優れる観点から、硫化物系正極活物質が好ましく、 Li-Mo-S 化合物、 Li-Ti-S 化合物、 Li-V-S 化合物から選択される一種または二種以上がより好ましい。

【0065】

ここで、 Li-Mo-S 化合物は構成元素として Li 、 Mo 、および S を含んでいるものであり、通常は原料であるモリブデン硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

また、 Li-Ti-S 化合物は構成元素として Li 、 Ti 、および S を含んでいるものであり、通常は原料であるチタン硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

Li-V-S 化合物は構成元素として Li 、 V 、および S を含んでいるものであり、通常は原料であるバナジウム硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

【0066】

正極活物質層101は特に限定されないが、上記正極活物質以外の成分として、例えば、バインダー樹脂、増粘剤、導電助剤、固体電解質材料等から選択される1種以上の材料を含んでもよい。以下、各材料について説明する。

【0067】

正極活物質層101は、正極活物質同士および正極活物質と集電体105とを結着させる役割をもつバインダー樹脂を含んでもよい。

本実施形態に係るバインダー樹脂はリチウムイオン電池に使用可能な通常のパインダー樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリイミド等が挙げられる。これらのバインダーは一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0068】

正極活物質層101は、塗布に適したスラリーの流動性を確保する点から、増粘剤を含んでもよい。増粘剤としてはリチウムイオン電池に使用可能な通常のパインダー樹脂であれば特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリカルボン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー等が挙げられる。これらの増粘剤は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0069】

10

20

30

40

50

正極活物質層 101 は、正極 110 の導電性を向上させる観点から、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としてはリチウムイオン電池に使用可能な通常の導電助剤であれば特に限定されないが、例えば、アセチレンブラック、ケチエンブラック等のカーボンブラック、気相法炭素繊維等の炭素材料が挙げられる。

【0070】

本実施形態に係る正極は上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質を含んでいてもよいし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含む固体電解質を含んでいてもよい。本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料としては、イオン伝導性および絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。例えば、硫化物系無機固体電解質材料、酸化物系無機固体電解質材料、その他のリチウム系無機固体電解質材料等の無機固体電解質材料；ポリマー電解質等の有機固体電解質材料を挙げることができる。より具体的には、本実施形態に係る固体電解質の説明で挙げた無機固体電解質材料を用いることができる。

10

【0071】

正極活物質層 101 中の各種材料の配合割合は、電池の使用用途等に応じて、適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

【0072】

(負極)

負極 130 は特に限定されず、リチウムイオン電池に一般的に用いられているものを使用することができる。負極 130 は特に限定されないが、一般的に公知の方法に準じて製造することができる。例えば、負極活物質を含む負極活物質層 103 を銅等の集電体 105 の表面に形成することにより得ることができる。

20

負極活物質層 103 の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

【0073】

負極活物質層 103 は負極活物質を含む。

上記負極活物質としては、リチウムイオン電池の負極に使用可能な通常の負極活物質であれば特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂炭、炭素繊維、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素質材料；リチウム、リチウム合金、スズ、スズ合金、シリコン、シリコン合金、ガリウム、ガリウム合金、インジウム、インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金等を主体とした金属系材料；ポリアセン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー；リチウムチタン複合酸化物（例えば $Li_4Ti_5O_{12}$ ）等が挙げられる。これらの負極活物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0074】

負極活物質層 103 は特に限定されないが、上記負極活物質以外の成分として、例えば、バインダー樹脂、増粘剤、導電助剤、固体電解質材料等から選択される1種以上の材料を含んでもよい。これらの材料としては、特に限定はされないが、例えば、上述した正極 110 に用いる材料と同様のものを挙げることができる。

40

負極活物質層 103 中の各種材料の配合割合は、電池の使用用途等に応じて、適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

【0075】

(電解質層)

次に、電解質層 120 について説明する。電解質層 120 は、正極活物質層 101 および負極活物質層 103 の間に形成される層である。

電解質層 120 とは、セパレーターに非水電解液を含浸させたものや、固体電解質を含む固体電解質層が挙げられる。

【0076】

本実施形態に係るセパレーターとしては正極 110 と負極 130 を電氣的に絶縁させ、リ

50

チウムイオンを透過する機能を有するものであれば特に限定されないが、例えば、多孔性膜を用いることができる。

【0077】

多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が挙げられる。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

【0078】

上記非水電解液とは、電解質を溶媒に溶解させたものである。

上記電解質としては、公知のリチウム塩がいずれも使用でき、活物質の種類に応じて選択すればよい。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム等が挙げられる。

【0079】

上記電解質を溶解する溶媒としては、電解質を溶解させる液体として通常用いられるものであれば特に限定されず、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ビニレンカーボネート(VC)等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン等のオキサラン類；アセトニトリル、ニトロメタン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の有機酸エステル類；リン酸トリエステルやジグライム類；トリグライム類；スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類；等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0080】

本実施形態に係る固体電解質層は、正極活物質層101および負極活物質層103の間に形成される層であり、固体電解質材料を含む固体電解質により形成される層である。固体電解質層に含まれる固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、本実施形態においては、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質であることが好ましい。

本実施形態に係る固体電解質層における固体電解質の含有量は、所望の絶縁性が得られる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、10体積%以上100体積%以下の範囲内、中でも、50体積%以上100体積%以下の範囲内であることが好ましい。特に、本実施形態においては、固体電解質層が本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質のみから構成されていることが好ましい。

【0081】

また、本実施形態に係る固体電解質層は、バインダー樹脂を含有していてもよい。バインダー樹脂を含有することにより、可撓性を有する固体電解質層を得ることができる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有結着材を挙げることができる。固体電解質層の厚さは、例えば、0.1 μm 以上1000 μm 以下の範囲内、中でも、0.1 μm 以上300 μm 以下の範囲内であることが好ましい。

【0082】

10

20

30

40

50

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0084】

[1] 測定方法

10

はじめに、以下の実施例および比較例における測定方法を説明する。

【0085】

(1) 粒度分布

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー3000）を用いて、レーザー回折法により、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料の粒度分布を測定した。測定結果から、硫化物系無機固体電解質材料について、重量基準の累積分布における50%累積時の粒径（D50、平均粒子径）を求めた。

【0086】

(2) 組成比率の測定

20

ICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメント社製、SPS3000）を用いて、ICP発光分光分析法により測定し、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料中のLi、PおよびSの質量%をそれぞれ求め、それに基づいて、各元素のモル比をそれぞれ計算した。

【0087】

(3) X線回折分析

X線回折装置（リガク社製、RINT2000）を用いて、X線回折分析法により、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料の回折スペクトルをそれぞれ求めた。なお、線源としてCuK線を用いた。ここで、回折角 $2\theta = 35.0 \pm 0.1^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 I_0 とし、回折角 $2\theta = 17.2 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_A とし、回折角 $2\theta = 29.2 \pm 0.8^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_B とし、回折角 $2\theta = 25.6 \pm 0.5^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を I_C とした。また、 I_A / I_0 、 I_B / I_0 および I_A / I_B をそれぞれ求めた。

30

【0088】

(4) リチウムイオン伝導度の測定

実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料に対して、交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度の測定をおこない、以下の基準で評価した。

○： $1.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上

○： $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満

x： $0.80 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満

40

xx： $0.60 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上 $0.80 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満

xxx： $0.60 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満

リチウムイオン伝導度の測定はバイオロジック社製、ポテンショスタット/ガルバノスタットSP-300を用いた。試料の大きさは直径9.5mm、厚さ1.2~2.0mm、測定条件は、印加電圧10mV、測定温度27.0、測定周波数域0.1Hz~7MHz、電極はLi箔とした。

ここで、リチウムイオン伝導度測定用の試料としては、プレス装置を用いて、実施例および比較例で得られた粉末状の硫化物系無機固体電解質材料150mgを270MPa、10分間プレスして得られる直径9.5mm、厚さ1.2~2.0mmの板状の硫化物系無機固体電解質材料を用いた。

50

【 0 0 8 9 】

(5) 酸化分解電流の最大値の測定

プレス装置を用いて、実施例および比較例で得られた粉末状の硫化物系無機固体電解質材料 120 ~ 150 mg を 270 MPa、10 分間プレスして直径 9.5 mm、厚さ 1.3 mm の板状の硫化物系無機固体電解質材料 (ペレット) を得た。次いで、得られたペレットの一方の面に参照極・対極として Li 箔を、18 MPa、10 分間の条件でプレス圧着し、もう一方の面に作用極として SUS 314 箔を密着した。

次いで、バイオロジック社製、ポテンショスタット / ガルバノスタット SP - 300 を用いて、温度 25、掃引電圧範囲 0 ~ 5 V、電圧掃引速度 5 mV / 秒の条件で、硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値を求め、以下の基準で評価した。

○ : 0.03 μ A 以下

○ : 0.03 μ A 超過 0.50 μ A 以下

× : 0.50 μ A 超過

【 0 0 9 0 】

[2] 固体電解質材料の製造

< 実施例 1 >

硫化物系無機固体電解質材料を以下の手順で作製した。

原料には、Li₂S (古河機械金属社製、純度 99.9%)、P₂S₅ (関東化学社製) および Li₃N (古河機械金属社製) を使用した。

はじめに、グローブボックス内に回転刃式の粉砕機およびアルミナ製のポット (内容積 400 mL) を配置し、次いで、グローブボックス内に対して、ガス精製装置を通じて得られた高純度のドライアルゴンガス (H₂O < 1 ppm、O₂ < 1 ppm) の注入および真空脱気を 3 回おこなった。

次いで、グローブボックス内で、回転刃式の粉砕機 (回転数 18000 rpm) を用いて、Li₂S 粉末と P₂S₅ 粉末と Li₃N 粉末 (Li₂S : P₂S₅ : Li₃N = 71.1 : 23.7 : 5.3 (モル%)) の合計 5 g の混合 (混合 10 秒および静置 10 秒の操作を 10 回 (累計混合時間 : 100 秒)) をおこなうことにより、原料無機組成物を調製した。

ここで、グローブボックス内の回転刃式の粉砕機内への Li₂S 粉末、P₂S₅ 粉末および Li₃N 粉末の投入は、以下の手順でおこなった。はじめにグローブボックスの本体内部のドアを閉じた状態で、グローブボックスのサイドボックス内に Li₂S 粉末、P₂S₅ 粉末および Li₃N 粉末を入れた。次いで、サイドボックス内に対して、グローブボックス内から導引した高純度のドライアルゴンガスの注入および真空脱気を 3 回おこなった。次いで、グローブボックスの本体内部のドアを開けて、グローブボックスの本体内部の回転刃式の粉砕機内に Li₂S 粉末、P₂S₅ 粉末および Li₃N 粉末を入れ、粉砕機を密閉した。

【 0 0 9 1 】

つづいて、グローブボックス内のアルミナ製のポット (内容積 400 mL) の内部に、原料無機組成物と直径 10 mm の ZrO₂ ボール 500 g とを投入し、ポットを密閉した。

ここで、アルミナ製のポットの蓋部におけるパッキンとしては Oリング (規格 P - 75) を用いた。また、グローブボックス内にドライアルゴンガスを循環させ、水分濃度を 0.5 ppm、酸素濃度を 0.6 ppm に調整した。

次いで、グローブボックス内から、アルミナ製のポットを取り出し、メンブレンエアドライヤーを通して導入した乾燥したドライエアーの雰囲気下に設置したボールミル機にアルミナ製のポットを取り付け、120 rpm で 500 時間混合し、原料無機組成物のガラス化をおこなった。このとき、メンブレンエアドライヤーを通して得られたドライエアーの水分濃度は、600 ppm であった。48 時間混合する毎にグローブボックス内でポットの内壁についた粉末を掻き落とし、密封後、乾燥した大気雰囲気下でミリングを継続した。次いで、グローブボックス内にアルミナ製のポットを入れ、得られた粉末をアルミナ製のポットからカーボンるつぼに移し、グローブボックス内に設置した加熱炉で 270、2

10

20

30

40

50

時間の加熱処理をおこなった。

得られた硫化物系無機固体電解質材料について各評価をおこなった。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 2 】

< 実施例 2 >

Li₂S 粉末と P₂S₅ 粉末と Li₃N 粉末の混合割合を Li₂S : P₂S₅ : Li₃N = 73.8 : 24.6 : 1.6 (モル%) に変更した以外は実施例 1 と同様にして硫化物系無機固体電解質材料を作製し、各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 9 3 】

< 実施例 3 >

Li₃N 粉末を使用せずに、Li₂S 粉末と P₂S₅ 粉末の混合割合を Li₂S : P₂S₅ = 75.0 : 25.0 (モル%) に変更した以外は実施例 1 と同様にして硫化物系無機固体電解質材料を作製し、各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 1 >

グローブボックス内のドライアルゴンの水分濃度を 10.7 ppm、酸素濃度を 1.0 ppm に変更した以外は実施例 1 と同様にして硫化物系無機固体電解質材料を作製し、各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 9 5 】

< 比較例 2 >

グローブボックス内のドライアルゴンの水分濃度を 10.7 ppm、酸素濃度を 1.0 ppm に変更した以外は実施例 2 と同様にして硫化物系無機固体電解質材料を作製し、各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 9 6 】

< 比較例 3 >

グローブボックス内のドライアルゴンの水分濃度を 10.7 ppm、酸素濃度を 1.0 ppm に変更した以外は実施例 3 と同様にして硫化物系無機固体電解質材料を作製し、各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1	組成比率		d50 [μm]	X線回折測定										リチウム イオン 伝導度	酸化分解電流 の最大値	
	Li/P [-]	S/P [-]		I_A/I_B [-]	I_B/I_0 [-]	I_A/I_0 [-]	I_B/I_0 [-]	I_C/I_0 [-]	I_A	I_B	I_C	$2\theta(0_A)$	$2\theta(0_B)$			$2\theta(0_C)$
実施例1	3.3	4.0	25	9.1	7.6	1.19	48	35.0	435	17.3	367	29.3	163	25.7	◎	◎
実施例2	3.1	4.0	20	12.3	10.2	1.21	30	35.0	370	17.1	307	29.1	162	25.6	○	◎
実施例3	3.0	4.0	24	13.9	11.2	1.24	25	35.0	347	17.3	280	29.0	173	25.2	○	◎
比較例1	3.3	4.0	30	5.7	8.6	0.66	43	35.0	243	17.5	368	29.2	175	25.3	×	◎
比較例2	3.1	4.0	30	7.7	10.3	0.75	42	35.0	322	17.3	432	29.0	168	25.2	×	◎
比較例3	3.0	4.0	45	6.6	11.3	0.58	38	35.0	250	17.4	430	29.0	265	25.3	×	◎

10

20

30

40

【0098】

実施例1～3の硫化物系無機固体電解質材料はリチウムイオン伝導性および電気化学的安定性に優れていた。これに対し、比較例1～3の硫化物系無機固体電解質材料はリチウムイオン伝導性に劣っていた。

ここで、実施例1および比較例1で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを図2にそれぞれ示す。また、実施例2および比較例2で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを図3にそれぞれ示す。また、実施例3および比較例3で得られた硫化物系無機固体電解質材料のX線回折スペクトルを図4にそれぞれ示す。

【符号の説明】

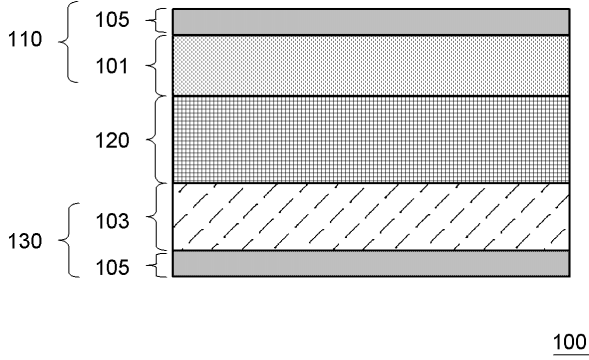
50

【 0 0 9 9 】

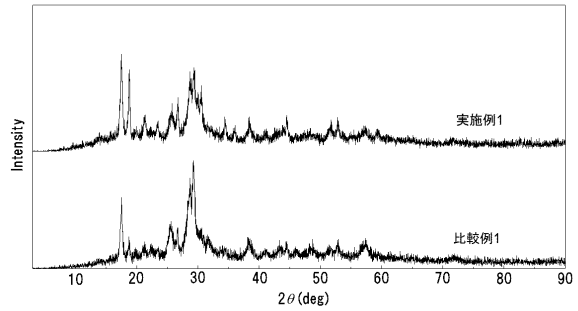
- 1 0 0 リチウムイオン電池
- 1 0 1 正極活物質層
- 1 0 3 負極活物質層
- 1 0 5 集電体
- 1 1 0 正極
- 1 2 0 電解質層
- 1 3 0 負極

【 図 面 】

【 図 1 】



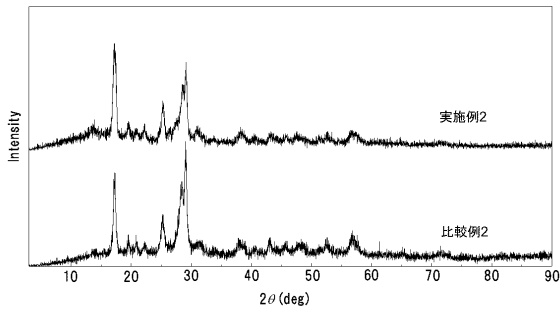
【 図 2 】



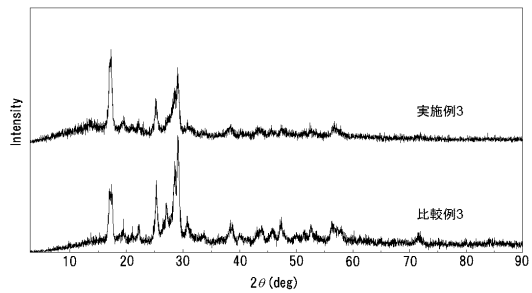
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】



30

40

50

