

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-32550

(P2015-32550A)

(43) 公開日 平成27年2月16日(2015.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	5 G 3 0 1
H O 1 B 1/10 (2006.01)	H O 1 B 1/10	5 H O 2 9
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 Z	
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-163379 (P2013-163379)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成25年8月6日 (2013.8.6)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	加藤 祐樹
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	大友 崇督
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

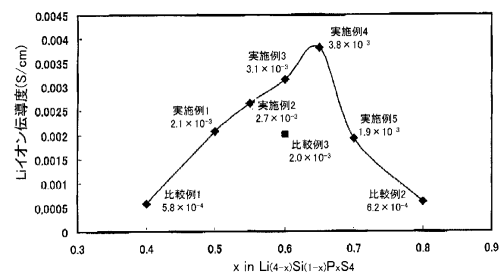
(54) 【発明の名称】 硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、Li元素、Si元素、P元素およびS元素を含有し、Ge元素、Sn元素およびO元素を含有せず、Cu K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_B / I_A の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Li 元素、Si 元素、P 元素および S 元素を含有し、
Ge 元素、Sn 元素および O 元素を含有せず、
Cu K α 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、
Cu K α 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、
前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B / I_A の値が 0.50 未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料。

10

【請求項 2】

Li 元素および S 元素から構成される八面体 O と、M_a 元素および S 元素から構成される四面体 T₁ と、M_b 元素および S 元素から構成される四面体 T₂ とを有し、前記四面体 T₁ および前記八面体 O は稜を共有し、前記四面体 T₂ および前記八面体 O は頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、
前記 M_a 元素および前記 M_b 元素の少なくとも一方は Si 元素を含み、
前記 M_a 元素および前記 M_b 元素の少なくとも一方は P 元素を含み、
Ge 元素、Sn 元素および O 元素を含有しないことを特徴とする硫化物固体電解質材料。

20

【請求項 3】

前記 Si 元素および前記 P 元素の合計に対する前記 P 元素のモル比が、0.5 ~ 0.7 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項 4】

前記硫化物固体電解質材料が、 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ (x は、 $0.5 \leq x \leq 0.7$ を満たす) で表されることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。

【請求項 5】

正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、

30

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一つが、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法であって、

40

前記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、前記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよ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。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

【0003】

現在市販されているリチウム電池は、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・材料面の改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、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。

10

【0004】

全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。例えば、特許文献1においては、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ の組成を有するLiイオン伝導体(硫化物固体電解質材料)が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/118801号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

電池の高出力化の観点から、イオン伝導性が良好な固体電解質材料が求められている。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明においては、Li元素、Si元素、P元素およびS元素を含有し、Ge元素、Sn元素およびO元素を含有せず、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B / I_A の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

30

【0008】

本発明によれば、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

【0009】

また、本発明においては、Li元素およびS元素から構成される八面体Oと、M_a元素およびS元素から構成される四面体T₁と、M_b元素およびS元素から構成される四面体T₂とを有し、上記四面体T₁および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体T₂および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記M_a元素および上記M_b元素の少なくとも一方はSi元素を含み、上記M_a元素および上記M_b元素の少なくとも一方はP元素を含み、Ge元素、Sn元素およびO元素を含有しないことを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

40

【0010】

本発明によれば、八面体O、四面体T₁および四面体T₂が所定の結晶構造(三次元構造)を有することから、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

50

【0011】

上記発明においては、上記S i 元素および上記P 元素の合計に対する上記P 元素のモル比が、0.5～0.7の範囲内であることが好ましい。

【0012】

上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ (xは、0.5～0.7を満たす) で表されることが好ましい。

【0013】

また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池を提供する。

10

【0014】

本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。

【0015】

また、本発明においては、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

20

【0016】

本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

【発明の効果】

【0017】

本発明においては、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。

【図2】本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

【図4】実施例1～3で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

【図5】実施例4、5で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

【図6】比較例1～3で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

【図7】実施例1～5および比較例1～3で得られた硫化物固体電解質材料のLiイオン伝導度の測定結果である。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の硫化物固体電解質材料、電池、および硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

【0020】

A. 硫化物固体電解質材料

まず、本発明の硫化物固体電解質材料について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料は、2つの実施態様に大別することができる。そこで、本発明の硫化物固体電解質材料について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

【0021】

50

1. 第一実施態様

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 Li 元素、 Si 元素、 P 元素および S 元素を含有し、 Ge 元素、 Sn 元素および O 元素を含有せず、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B / I_A の値が 0.50 未満であることを特徴とするものである。

【0022】

10

第一実施態様によれば、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。さらに、 Si が含まれることから、還元電位が低い硫化物固体電解質材料とすることができる。 Si は、イオン半径が小さく、 S と強固な結合を作ることから、還元分解されにくい性質を有すると考えられ、その結果、還元電位が低くなると推定される。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 Ge 元素および Sn 元素を含有しないため、還元分解されにくい硫化物固体電解質材料とすることができる。なお、 Li との合金化電位を比べると、 Si は 0.35 V (Li / Li^+) 付近であるのに対して、 Ge は 0.4 V (Li / Li^+) 付近であり、 Sn は 0.6 V (Li / Li^+) 付近である。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 Ge 元素および Sn 元素よりも安価な Si 元素を用いることで、低コスト化を図ることができる。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 O 元素を含有しないため、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができる。例えば、酸素を含有する原料を用いた場合、結晶中に O 元素が偏在した硫化物固体電解質材料となる可能性がある。 LiSiPS 系では、偏在した O 元素が、イオン伝導を阻害する可能性がある。

20

【0023】

ここで、特許文献 1 に記載された LiGePS 系の硫化物固体電解質材料は、 29.58° 付近にピークを有する。このピークを有する結晶相を、結晶相 A とする。結晶相 A は、イオン伝導性が高い結晶相である。また、結晶相 A は、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 20.18° 、 20.44° 、 23.56° 、 23.96° 、 24.93° 、 26.96° 、 29.07° 、 29.58° 、 31.71° 、 32.66° 、 33.39° の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置は、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後する場合がある。第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相 A と同様の結晶相を有すると考えられる。

30

【0024】

また、特許文献 1 に記載された LiGePS 系の硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近にピークを有する。このピークを有する結晶相を、結晶相 B とする。結晶相 B は、上述した結晶相 A よりもイオン伝導性が低い結晶相である。また、結晶相 B は、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 18.12° 、 19.99° 、 22.73° 、 25.72° 、 27.33° 、 29.16° 、 29.78° のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後する場合がある。

40

【0025】

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相 B と同様の結晶相を有する場合がある。第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_A とし、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_B とした場合、 I_B / I_A の値が、例えば 0.50 未満であり、0.45 以下であることが好ましく、0.25 以下であることがより好ましく、0.15 以下であることがさらに好ましく、0.07 以下であることが特に好ましい。また、 I_B / I_A の値は 0 であることが好ましい。言い換えると、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有しないことが好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、L i 元素、S i 元素、P 元素および S 元素を少なくとも含有する。第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、L i 元素、S i 元素、P 元素および S 元素のみを含有していても良く、他の元素をさらに含有していても良い。L i 元素の一部は、一価または二価の金属元素により置換されていても良く、置換されていなくても良い。L i 元素の一部を他の元素で置換した場合、イオン伝導性が向上する場合がある。上記金属元素としては、N a、K、M g、C a および Z n の少なくとも一種を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

また、S i 元素または P 元素の一部は、三価、四価または五価の元素により置換されていても良く、置換されていなくても良い。これらの元素としては、例えば、S b、B、A l、G a、I n、T i、Z r、V、N b の少なくとも一種を挙げることができる。上記金属元素の置換量は、例えば X R D のリートベルト解析、および I C P 発光分光法により決定することができる。

10

【 0 0 2 8 】

また、第一実施態様においては、S i 元素および P 元素の合計に対する P 元素のモル比（P 元素のモル数 / （S i 元素および P 元素の合計のモル数））が、例えば 0 . 5 以上であることが好ましく、0 . 6 以上であることがより好ましい。一方、上記モル比は、例えば 0 . 7 以下であることが好ましく、0 . 6 5 以下であることがより好ましい。結晶相 A における S i 元素および P 元素の割合が最適になり、イオン伝導パスにおけるボトルネックが解消され、イオン伝導性が向上するからである。

20

【 0 0 2 9 】

また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、G e 元素および S n 元素を含有しない。「G e 元素を含有しない」とは、S i 元素、P 元素および G e 元素の合計に対する G e 元素のモル比（G e 元素のモル数 / （S i 元素、P 元素および G e 元素の合計のモル数））が、0 . 1 以下であることをいう。「S n 元素を含有しない」の定義についても、同様である。中でも、上記モル比は、それぞれ、0 . 0 7 以下であることが好ましく、0 . 0 5 以下であることがより好ましい。耐還元性の向上を図ることができるからである。なお、上記モル比は 0 であっても良い。上記モル比は、I C P 発光分光法により確認することができる。I C P 発光分光法により質量分布を求め、原子量で割ることで、各元素のモル数（モル分率）を求めることができる。

30

【 0 0 3 0 】

また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、O 元素を含有しない。「O 元素を含有しない」とは、S 元素および O 元素の合計に対する O 元素のモル比（O 元素のモル数 / （S 元素および O 元素の合計のモル数））が 0 . 2 以下であることをいう。中でも、上記モル比は、0 . 1 以下であることが好ましく、0 . 0 7 以下であることがより好ましい。イオン伝導性の向上を図ることができるからである。なお、上記モル比は 0 であっても良い。上記モル比は、例えば X R D のリートベルト解析、および中性子回折のリートベルト解析により確認することができる。

40

【 0 0 3 1 】

また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の組成は、所定の I_B / I_A の値を得ることができる組成であれば特に限定されるものではないが、例えば $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ （ x は、0 . 5 $\leq x \leq$ 0 . 7 を満たす）で表されることが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ の組成は、 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 の固溶体の組成に該当する。すなわち、この組成は、 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 のタイライン上の組成に該当する。 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。

【 0 0 3 2 】

また、 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ における x は、所定の I_B / I_A の値を

50

得ることができる値であれば特に限定されるものではないが、中でも、 $0.55 \times$ を満たすことが好ましく、 $0.6 \times$ を満たすことがより好ましい。一方、上記 x は、 $x = 0.7$ を満たすことが好ましく、 $x = 0.65$ を満たすことがより好ましい。さらにイオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

【0033】

また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の還元電位は、例えば $0.3 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下であることが好ましく、 $0.25 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ 以下であることがより好ましい。

【0034】

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、結晶性を有する硫化物固体電解質材料である。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性が高いことが好ましく、 25°C における硫化物固体電解質材料のイオン伝導性は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げることができる。さらに、粉末状の硫化物固体電解質材料の平均粒径は、例えば $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

10

【0035】

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、高いイオン伝導性を有するものであるため、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、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、電池に用いられるものであることが好ましい。電池の高出力化に大きく寄与することができるからである。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法については、後述する「C. 硫化物固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、後述する第二実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

20

【0036】

2. 第二実施態様

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の第二実施態様について説明する。第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、 Li 元素および S 元素から構成される八面体 O と、 M_a 元素および S 元素から構成される四面体 T_1 と、 M_b 元素および S 元素から構成される四面体 T_2 とを有し、上記四面体 T_1 および上記八面体 O は稜を共有し、上記四面体 T_2 および上記八面体 O は頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記 M_a 元素および上記 M_b 元素の少なくとも一方は Si 元素を含み、上記 M_a 元素および上記 M_b 元素の少なくとも一方は P 元素を含み、 Ge 元素、 Sn 元素および O 元素を含有しないことを特徴とするものである。

30

【0037】

第二実施態様によれば、八面体 O 、四面体 T_1 および四面体 T_2 が所定の結晶構造（三次元構造）を有することから、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。さらに、 Si が含まれることから、還元電位が低い硫化物固体電解質材料とすることができる。

【0038】

図1は、第二実施態様の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。図1に示す結晶構造において、八面体 O は、典型的には、中心元素として Li を有し、八面体の頂点に6個の S を有する LiS_6 八面体である。四面体 T_1 は、中心元素として M_a を有し、四面体の頂点に4個の S を有しており、典型的には SiS_4 四面体および PS_4 四面体である。四面体 T_2 は、中心元素として M_b を有し、四面体の頂点に4個の S を有しており、典型的には PS_4 四面体である。さらに、四面体 T_1 および八面体 O は稜を共有し、四面体 T_2 および八面体 O は頂点を共有している。

40

【0039】

M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方は、通常、 Si 元素を含む。すなわち、 M_a 元素または M_b 元素が Si 元素を含んでいても良く、 M_a 元素および M_b 元素の両方が S

50

i 元素を含んでいても良い。また、 M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方は、通常、P 元素を含む。すなわち、 M_a 元素または M_b 元素が P 元素を含んでいても良く、 M_a 元素および M_b 元素の両方が P 元素を含んでいても良い。

【0040】

第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造を主体として含有することを大きな特徴とする。硫化物固体電解質材料の全結晶構造における上記結晶構造の割合は特に限定されるものではないが、より高いことが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。上記結晶構造の割合は、具体的には、70wt% 以上であることが好ましく、90wt% 以上であることがより好ましい。なお、上記結晶構造の割合は、例えば、放射光 XRD により測定することができる。特に、第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造の単相材料であることが好ましい。イオン伝導性を極めて高くすることができるからである。

10

【0041】

なお、第二実施態様における M_a 元素、 M_b 元素およびその他の事項については、上述した第一実施態様と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0042】

B．電池

次に、本発明の電池について説明する。本発明の電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とするものである。

20

【0043】

本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。

【0044】

図2は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図2における電池10は、正極活物質を含有する正極活物質層1と、負極活物質を含有する負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有するものである。本発明においては、正極活物質層1、負極活物質層2および電解質層3の少なくとも一つが、上記「A．硫化物固体電解質材料」に記載した硫化物固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。中でも、本発明においては、負極活物質層2または電解質層3に含まれる上記硫化物固体電解質材料が、負極活物質と接していることが好ましい。上記硫化物固体電解質材料は還元電位が低く、Siを含有しない硫化物固体電解質材料を用いる場合に比べて、使用可能な負極活物質の選択の幅が広がるという利点、作動電位が低い負極活物質を用いることで電池電圧が大きくなるという利点があるからである。

30

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

【0045】

1．負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。上記硫化物固体電解質材料は還元電位が低く、Siを含有しない硫化物固体電解質材料を用いる場合に比べて、使用可能な負極活物質の選択の幅が広がるからである。負極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば0.1体積%～80体積%の範囲内、中でも1体積%～60体積%の範囲内、特に10体積%～50体積%の範囲内であることが好ましい。また、負極活物質としては、例えば金属活物質および力

40

50

ーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えばIn、Al、SiおよびSn等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。特に、本発明においては、負極活物質層が上記硫化物固体電解質材料を含有し、負極活物質の作動電位(Liイオンの挿入反応が生じる電位)が、上記硫化物固体電解質材料の還元電位よりも高いことが好ましい。

【0046】

負極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、負極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、負極活物質層の厚さは、例えば0.1μm~1000μmの範囲内であることが好ましい。

10

【0047】

2. 電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、例えば10体積%~100体積%の範囲内、中でも50体積%~100体積%の範囲内であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば0.1μm~1000μmの範囲内、中でも0.1μm~300μmの範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層の形成方法としては、例えば、固体電解質材料を圧縮成形する方法等を挙げることができる。

20

【0048】

また、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。電解液を用いる場合、固体電解質層を用いる場合に比べて安全性をさらに配慮する必要があるが、より高出力な電池を得ることができる。また、この場合は、通常、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することになる。電解液は、通常、リチウム塩および有機溶媒(非水溶媒)を含有する。リチウム塩としては、例えばLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆等の無機リチウム塩、およびLiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ブチレンカーボネート(BC)等を挙げることができる。

30

【0049】

3. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば0.1体積%~80体積%の範囲内、中でも1体積%~60体積%の範囲内、特に10体積%~50体積%の範囲内であることが好ましい。また、正極活物質としては、例えばLiCoO₂、LiMnO₂、Li₂NiMn₃O₈、LiVO₂、LiCrO₂、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiNiO₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂等を挙げることができる。なお、正極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した負極活物質層における場合と同様である。また、正極活物質層の厚さは、例えば0

40

50

・ $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0050】

4. その他の構成

本発明の電池は、上述した負極活物質層、電解質層および正極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

10

【0051】

5. 電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、本発明の電池が全固体電池である場合、その製造方法の一例としては、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

20

【0052】

C. 硫化物固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法は、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

30

【0053】

本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。さらに、Siが含まれることから、還元電位が低い硫化物固体電解質材料を得ることができる。

【0054】

図3は、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。図3における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、 Li_2S 、 P_2S_5 および SiS_2 を混合することにより、原料組成物を作製する。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物にボールミルを行い、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次に、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し、結晶性を向上させることで、硫化物固体電解質材料を得る。

40

【0055】

本発明においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができるが、以下、その理由について説明する。本発明においては、従来の合成方法である固相法と異なり、一度、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。これにより、イオン伝導性の高い結晶相A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピーク

50

を有する結晶相)が析出しやすい環境になり、その後の加熱工程により、結晶相Aを積極的に析出させることができ、 I_B / I_A の値を、従来不可能であった0.50未満にすることができると考えられる。非晶質化により結晶相Aが析出しやすい環境になる理由は、完全には明らかではないが、メカニカルミリングによりイオン伝導性材料における固溶体の変化し、結晶相Aが析出しにくい環境から析出しやすい環境に変化した可能性が考えられる。

以下、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0056】

1. イオン伝導性材料合成工程

まず、本発明におけるイオン伝導性材料合成工程について説明する。本発明におけるイオン伝導性材料合成工程は、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する工程である。

10

【0057】

本発明における原料組成物は、Li元素、Si元素、P元素およびS元素を少なくとも含有する。また、原料組成物は、上述した他の元素を含有していても良い。Li元素を含有する化合物は、例えば、Liの硫化物を挙げることができる。Liの硫化物としては、具体的には Li_2S を挙げることができる。

【0058】

Si元素を含有する化合物は、例えば、Siの単体、Siの硫化物等を挙げることができる。Siの硫化物としては、具体的には SiS_2 等を挙げることができる。また、P元素を含有する化合物は、例えば、Pの単体、Pの硫化物等を挙げることができる。Pの硫化物としては、具体的には P_2S_5 等を挙げることができる。また、原料組成物に用いられる他の元素についても、単体や硫化物を用いることができる。

20

【0059】

メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉碎する方法である。本発明においては、原料組成物に対して、機械的エネルギーを付与することで、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。このようなメカニカルミリングとしては、例えば、振動ミル、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができる。中でも振動ミルおよびボールミルが好ましい。

30

【0060】

振動ミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。振動ミルの振動振幅は、例えば5mm~15mmの範囲内、中でも6mm~10mmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの振動周波数は、例えば500rpm~2000rpmの範囲内、中でも1000rpm~1800rpmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの試料の充填率は、例えば1体積%~80体積%の範囲内、中でも5体積%~60体積%の範囲内、特に10体積%~50体積%の範囲内であることが好ましい。また、振動ミルには、振動子(例えばアルミナ製振動子)を用いることが好ましい。

【0061】

ボールミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。一般的に、回転数が大きいほど、イオン伝導性材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物からイオン伝導性材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm~500rpmの範囲内、中でも250rpm~400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間~100時間の範囲内、中でも1時間~70時間の範囲内であることが好ましい。

40

【0062】

なお、本発明においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相が析出しやすい環境となるように、非晶質化したイオン伝導性材料を合成することが好ましい。

50

【 0 0 6 3 】

2. 加熱工程

本発明における加熱工程は、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る工程である。

【 0 0 6 4 】

本発明においては、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、結晶性の向上を図る。この加熱を行うことで、イオン伝導性の高い結晶相 A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相) を積極的に析出させることができ、 I_B / I_A の値を、従来不可能であった 0.50 未満にすることができる。

【 0 0 6 5 】

本発明における加熱温度は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる温度であれば特に限定されるものではないが、結晶相 A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相) の結晶化温度以上の温度であることが好ましい。具体的には、上記加熱温度が 300 以上であることが好ましく、350 以上であることがより好ましく、400 以上であることがさらに好ましく、450 以上であることが特に好ましい。一方、上記加熱温度は、1000 以下であることが好ましく、700 以下であることがより好ましく、650 以下であることがさらに好ましく、600 以下であることが特に好ましい。また、加熱時間は、所望の硫化物固体電解質材料が得られるように適宜調整することが好ましい。また、本発明における加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。また、本発明により得られる硫化物固体電解質材料については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【 0 0 6 6 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【 0 0 6 8 】

[実施例 1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製) と、五硫化二リン (P_2S_5 、アルドリッチ社製) と、硫化珪素 (SiS_2 、高純度化学社製) を用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、下記表 1 に示す割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物 1 g を、ジルコニアボール (10 mm ϕ 、10 個) とともに、ジルコニア製のポット (45 ml) に入れ、ポットを完全に密閉した (アルゴン雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で、40 時間メカニカルミリングを行った。これにより、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。

【 0 0 6 9 】

次に、得られたイオン伝導性材料の粉末を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 80 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6 時間かけて室温から 550 まで昇温し、550 を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}S_4$ の組成を有する硫化物固体電解質材料を得た。なお、上記組成は、 $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_xS_4$ における $x = 0.5$ の組成に該当する。

【 0 0 7 0 】

[実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 3]

原料組成物の割合を、下記表 1 に示す割合に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
Li ₂ S	0.441596	0.435773	0.429936	0.424087	0.418224	0.453205	0.406459	0.34083
P ₂ S ₅	0.30518	0.336072	0.367033	0.398063	0.429163	0.243602	0.49157	0.38049
SiS ₂	0.253224	0.228155	0.203031	0.17785	0.152614	0.303193	0.10197	0.21047
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.06819

10

【 0 0 7 2 】

[評価]

(X 線回折測定)

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、X 線回折 (X R D) 測定を行った。X R D 測定は、粉末試料に対して、不活性雰囲気下、C u K α 線使用の条件で行った。その結果を図 4 ～ 図 6 に示す。図 4 (a) に示すように、実施例 1 では、上述した結晶相 A のピークが現れた。一方、実施例 1 では、イオン伝導性の低い結晶相 B のピークである $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークは確認されなかった ($I_B / I_A = 0$)。

20

【 0 0 7 3 】

実施例 2 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 についても、同様に I_B / I_A の値を求めた。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 2 】

	組成	I_B/I_A
実施例1	Li _{3.5} Si _{0.5} P _{0.5} S ₄	0
実施例2	Li _{3.45} Si _{0.45} P _{0.55} S ₄	0
実施例3	Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} S ₄	0
実施例4	Li _{3.35} Si _{0.35} P _{0.65} S ₄	0.058
実施例5	Li _{3.3} Si _{0.3} P _{0.7} S ₄	0.17
比較例1	Li _{3.6} Si _{0.6} P _{0.4} S ₄	-
比較例2	Li _{3.2} Si _{0.2} P _{0.8} S ₄	0.81
比較例3	Li _{3.4} Si _{0.4} P _{0.6} (S _{0.9} O _{0.1}) ₄	0.037

30

【 0 0 7 5 】

表 2 に示すように、実施例 1 ～ 3 では、イオン伝導性の低い結晶相 B のピークは確認されなかった。実施例 4、5 では、イオン伝導性の低い結晶相 B のピークがわずかに確認された。一方、比較例 1 では、イオン伝導性の高い結晶相 A は確認されず、比較例 2 では、イオン伝導性の高い結晶相 A はわずかし確認されなかった。また、比較例 3 では、イオン伝導性の低い結晶相 B のピークがわずかに確認された。

40

【 0 0 7 6 】

(X 線構造解析)

実施例 1 で得られた硫化物固体電解質材料の結晶構造を X 線構造解析により同定した。X R D で得られた回折図形を基に直接法で晶系・結晶群を決定し、その後、実空間法により結晶構造を同定した。その結果、上述した図 1 のような結晶構造を有することが確認された。すなわち、四面体 T₁ (S i S₄ 四面体および P S₄ 四面体) と、八面体 O (L i

50

S_6 八面体)とは稜を共有し、四面体 T_2 (SiS_4 四面体)と、八面体 O (LiS_6 八面体)とは頂点を共有している結晶構造であった。

【0077】

(Li イオン伝導度測定)

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 3 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、25 °C での Li イオン伝導度を測定した。まず、硫化物固体電解質材料を 200 mg 秤量し、マコーン製のシリンダに入れ、 4 ton/cm^2 の圧力でプレスした。得られたペレットの両端を SUS 製ピンで挟み、ボルト締めによりペレットに拘束圧を印加し、評価用セルを得た。評価用セルを 25 °C に保った状態で、交流インピーダンス法により Li イオン伝導度を算出した。測定には、ソーラートロン 1260 を用い、印加電圧 5 mV、測定周波数域 0.01 ~ 1 MHz とした。その結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、実施例 1 ~ 5 では、比較例 1、2 よりも高い Li イオン伝導度を示した。また、実施例 1 ~ 5 では、比較例 3 と同等以上の Li イオン伝導度を示した。

10

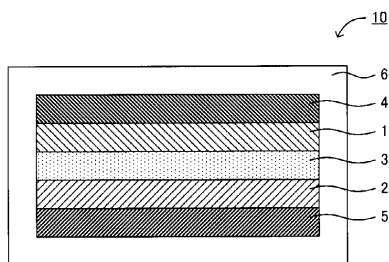
【符号の説明】

【0078】

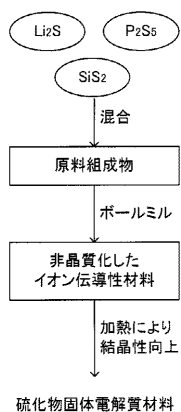
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... 電池

20

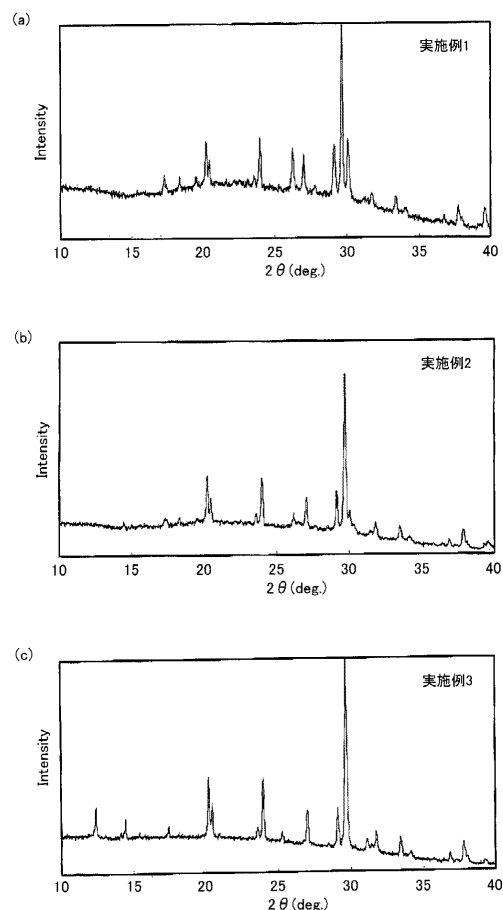
【図 2】



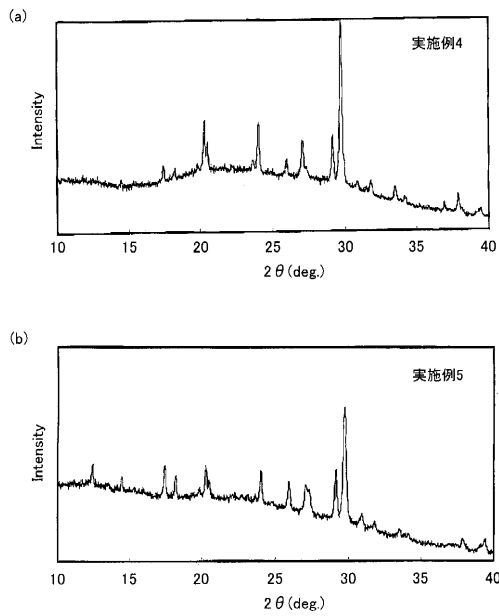
【図 3】



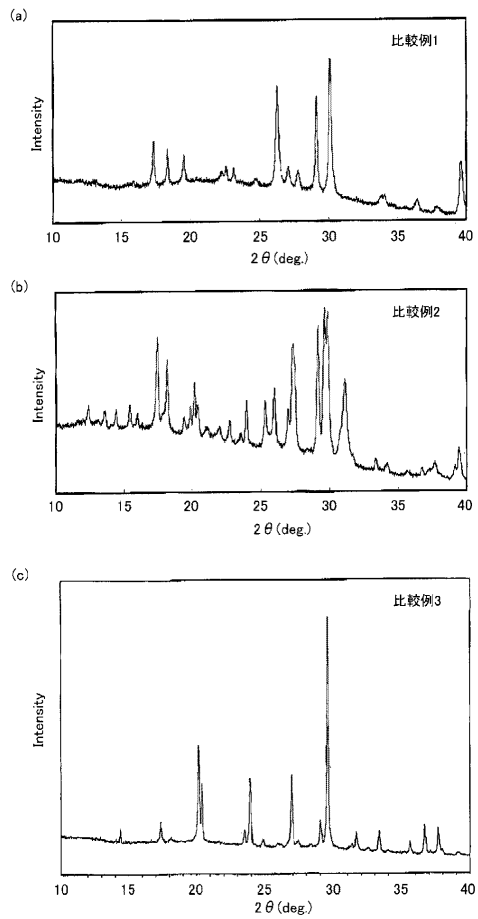
【図 4】



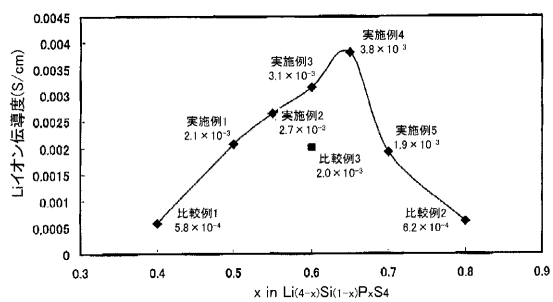
【図 5】



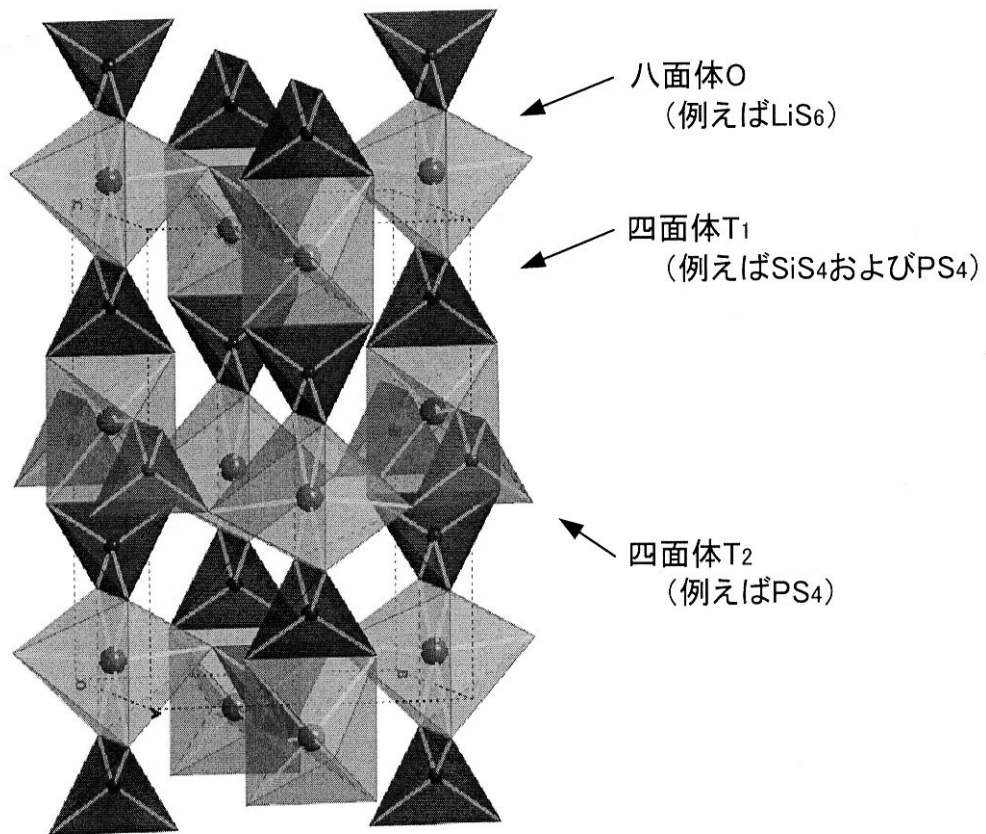
【図 6】



【図 7】



【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CA19 CA23 CD01
5H029 AJ06 AK03 AL06 AL11 AM12 HJ02 HJ13