

(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2023-57065  
(P2023-57065A)**

(43)公開日 令和5年4月20日(2023.4.20)

(51)Int.Cl.	F I	テマコード(参考)
H 01 B 1/06 (2006.01)	H 01 B 1/06	5 G 3 0 1
H 01 B 1/10 (2006.01)	H 01 B 1/10	5 H 0 2 9
H 01 B 13/00 (2006.01)	H 01 B 13/00	5 H 0 5 0
H 01 M 10/0562 (2010.01)	H 01 M 10/0562	
H 01 M 10/052 (2010.01)	H 01 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-162230(P2022-162230)	(71)出願人	304027349 国立大学法人豊橋技術科学大学 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
(22)出願日	令和4年10月7日(2022.10.7)	(74)代理人	100151127 弁理士 鈴木 勝雅
(31)優先権主張番号	特願2021-166493(P2021-166493)	(74)代理人	100151644 弁理士 平岩 康幸
(32)優先日	令和3年10月8日(2021.10.8)	(72)発明者	松田 厚範 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立 大学法人豊橋技術科学大学内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	蒲生 浩忠 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立 大学法人豊橋技術科学大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硫化物固体電解質の製造方法並びにその製造に用いる原料組成物及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>、Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X:ハロゲン元素)等の硫化物固体電解質の効率よい製造方法並びにその製造に用いる原料組成物及びの製造方法等の提供。

【解決手段】本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物は、溶媒と、該溶媒に溶解している溶解物と、を含む溶液からなり、溶解物は、Li元素、P元素及びS元素を含み、、溶媒は、アルコール系溶媒と、非プロトン性極性溶媒と、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも1種とを含有し、紫外可視吸収スペクトルにおいて、波長610nm±15nmに吸収ピークを有することを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L i 元素、P 元素及びS 元素を含む硫化物固体電解質の製造に用いる、溶液からなる硫化物固体電解質製造用原料組成物であって、

前記溶液は、溶媒と、該溶媒に溶解している溶解物と、を含み、

前記溶解物は、L i 元素、P 元素及びS 元素を含み、

前記溶媒は、

(1) アルコール系溶媒と、

(2) 非プロトン性極性溶媒と、

(3) エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも 1 種と

10

を含有し、

紫外可視吸収スペクトルにおいて、波長 610 nm ± 15 nm に吸収ピークを有することを特徴とする、硫化物固体電解質製造用原料組成物。

【請求項 2】

前記溶媒を構成する前記溶媒 (2) 及び前記溶媒 (3) の含有割合が、これらの合計を 100 質量%とした場合に、それぞれ、17 ~ 67 質量%及び 33 ~ 83 質量%であり、前記溶媒 (1) の含有量が、前記溶解物 1 g に対して 0.001 ~ 10 mL であり、前記溶媒 (1) の含有割合が、前記溶媒 (1)、前記溶媒 (2) 及び前記溶媒 (3) の合計を 100 質量%とした場合に、0.1 ~ 40 質量%である請求項 1 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

20

【請求項 3】

前記硫化物固体電解質が  $L_i_7 P_3 S_{11}$  であり、

前記溶解物に含まれる、前記 L i 元素、前記 P 元素及び前記 S 元素のモル比が、 $7 : 3 \pm x : 11 + y$  (但し、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 5$ ) である請求項 1 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

【請求項 4】

前記硫化物固体電解質が  $L_i_6 P S_5 X$  (X : ハロゲン元素) であり、前記溶解物は、前記 L i 元素、前記 P 元素、前記 S 元素及びハロゲン元素 X を含み、且つ、前記 L i 元素、前記 P 元素、前記 S 元素及び前記ハロゲン元素 X のモル比が、 $6 \pm k : 1 : 5 + m : 1 + n$  (但し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $1.5 \leq m \leq 15$ 、 $0 \leq n \leq 1$ ) である請求項 1 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

30

【請求項 5】

硫化物固体電解質の製造に用いられる原料組成物を製造する方法であって、

L i 元素を含む物質、P 元素を含む物質、及び、S 元素を含む物質を含有する原料を、溶媒に溶解する工程を備え、

前記原料は、前記 L i 元素に対する前記 S 元素のモル比 ( $S / L_i$ ) が、前記硫化物固体電解質を構成する L i 元素に対する S 元素のモル比 ( $S / L_i$ ) より大きくなるように調整され、

前記溶媒は、

(1) アルコール系溶媒と、

(2) 非プロトン性極性溶媒と、

(3) エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも 1 種と

40

を含有することを特徴とする、硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記溶媒 (2) 及び前記溶媒 (3) の使用量の割合が、これらの合計を 100 質量%とした場合に、それぞれ、17 ~ 67 質量%及び 33 ~ 83 質量%であり、前記溶媒 (1) の使用量が、前記原料 1 g に対して 0.001 ~ 10 mL であり、前記溶媒 (1) の使用量の割合が、前記溶媒 (1)、前記溶媒 (2) 及び前記溶媒 (3) の合計を 100 質量%とした場合に、0.1 ~ 40 質量%である請求項 5 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

50

**【請求項 7】**

前記硫化物固体電解質が  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  であり、

前記原料は、前記 Li 元素、前記 P 元素及び前記 S 元素のモル比が、 $7 : 3 \pm x : 11 + y$  (但し、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 5$ ) となるように調整されている、請求項 5 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

**【請求項 8】**

前記硫化物固体電解質が  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}$  : ハロゲン元素) であり、

前記原料は、前記 Li 元素、前記 P 元素、前記 S 元素及びハロゲン元素 X を含み、且つ、前記 Li 元素、前記 P 元素、前記 S 元素及び前記ハロゲン元素 X のモル比が、 $6 \pm k : 1 : 5 + m : 1 + n$  (但し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $1.5 \leq m \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 1$ ) となるように調整されている、請求項 5 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。 10

**【請求項 9】**

請求項 1 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒する工程と、得られた乾固体を熱処理する工程と、を備えることを特徴とする、硫化物固体電解質の製造方法。

**【請求項 10】**

前記硫化物固体電解質が  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  を含む請求項 9 に記載の硫化物固体電解質の製造方法。 20

**【請求項 11】**

前記硫化物固体電解質が  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}$  : ハロゲン元素) を含む請求項 9 に記載の硫化物固体電解質の製造方法。 20

**【請求項 12】**

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  を含む硫化物固体電解質であって、

X 線回折像において、

回折角  $29.6^\circ \pm 1^\circ$  におけるピークの強度  $I^{29.6}$  と、回折角  $23.7^\circ \pm 1^\circ$  におけるピークの強度  $I^{23.7}$  との比  $I^{29.6} / I^{23.7}$  が  $1 \sim 1.5$  であり、

回折角  $27.0^\circ \pm 1^\circ$  におけるピークの強度  $I^{27.0}$  と、回折角  $23.7^\circ \pm 1^\circ$  におけるピークの強度  $I^{23.7}$  との比  $I^{27.0} / I^{23.7}$  が  $0.6$  以下であることを特徴とする硫化物固体電解質。 30

**【請求項 13】**

前記硫化物固体電解質の固体  $^3\text{P}-\text{NMR}$  スペクトル (周波数  $6000\text{Hz}$ 、温度  $23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ) において、 $\text{PS}_{4-3-}$  に由来するピーク ( $82.9 \pm 3.0\text{ ppm}$ ) の面積、及び、 $\text{P}_2\text{S}_{7-4-}$  に由来するピーク ( $87.8 \pm 3.0\text{ ppm}$ ) の面積の合計の割合が、 $70 \sim 120\text{ ppm}$  の範囲で見られる全てのピークの面積の合計に対して  $70\%$  以上であり、且つ、 $110 \pm 5\text{ ppm}$  にピークを有さない、請求項 12 に記載の硫化物固体電解質。 30

**【請求項 14】**

請求項 9 に記載の方法により得られた硫化物固体電解質を含むことを特徴とする全固体リチウム電池。

**【請求項 15】**

硫化物固体電解質と、活物質とを含有する複合体の製造方法であって、

請求項 1 に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒する工程と、得られた乾固体及び前記活物質を混合する工程と、得られた混合物を熱処理する工程と、を備えることを特徴とする、複合体の製造方法。 40

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  等の硫化物固体電解質の製造方法並びにその製造に用いる硫化物固体電解質製造用原料組成物及びその製造方法に関する。また、本発明は、硫化物固体電解質及び活物質を含む複合体の製造方法並びに硫化物固体電解質及びそれを含む全固体リチウム電池に関する。 50

## 【背景技術】

### 【0002】

近年、高エネルギー密度を実現する電池として、リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池等の開発が精力的に進められている。

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脱離して負極へ移動して吸収され、放電時には負極から正極へリチウムイオンが挿入されて戻る構造の二次電池である。このリチウムイオン電池は、エネルギー密度が大きく、長寿命である等の特徴を有しているため、従来、パソコン、カメラ等の家電製品や、携帯電話機等の携帯型電子機器又は通信機器、パワーツール等の電動工具等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）、ハイブリッド電気自動車（HEV）等に搭載される大型電池にも応用されている。

### 【0003】

このようなリチウムイオン電池において、可燃性の有機溶剤を含む電解液に代えて固体電解質を用いると、安全装置の簡素化が図られるだけでなく、製造コスト、生産性等に優れることが知られている。また、硫化物からなる固体電解質は、導電率（リチウムイオン伝導度）が良好であり、電池の高出力化を図るうえで有用であるといわれている。なかでも、高い導電率を与えるLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>は特に注目されており、種々の製造方法が知られている。

### 【0004】

例えば、特許文献1には、固体電解質用の原料を溶媒に入れて反応させ、電解質前駆体を得る工程、不活性雰囲気下で、電解質前駆体を順次、研磨（ポールミル、ロールミル）及び熱処理し、電解質材料の原料を得る工程、並びに、電解質材料の原料を粉碎し、全固体電解質材料を得る工程を備える全固体電解質材料の製造方法が開示されている。固体電解質として、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>、LiI-Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>、Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X

(X: Cl, Br, I)等が記載されており、また、好ましい溶媒として、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、脱イオン水、エタノール、メタノール、酢酸エチル、トルエン、N-メチルピリドン、n-ヘキサン、エーテル、ジメチルカーボネート等が記載されている。

### 【0005】

特許文献2には、アモルファスLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>等のチオリン酸リチウム複合体を製造する方法であって、Li<sub>2</sub>Sと、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>と、任意的に、Li<sub>3</sub>N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Li<sub>2</sub>O、LiN<sub>3</sub>、GeS<sub>2</sub>、又はLiX(Xは、I、Cl、若しくはBr)から成る群から選択される少なくとも1種の化合物成分Bと、非水極性溶媒とを含む無水混合物を調製し、この無水混合物を、空気及び湿度から保護し、無水混合物を混合し、Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、及び存在する場合には成分Bを少なくとも部分的に溶解し、保護された無水混合物に、マイクロ波エネルギーを照射して、反応温度を、目的のチオリン酸リチウム複合体の合成のための最適値、好ましくは50°C以上200°C以下、に上げて、目的のチオリン酸リチウム複合体を得る方法が開示されている。そして、非水極性溶媒としては、エーテル、ニトリル、アルコール、カーボネート及びエステルが好ましいと記載されている。

### 【0006】

特許文献3には、リチウム、リン及び硫黄を含み、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 25.2 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークAを、 $29.7 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークBを有し、固体<sup>31</sup>P-NMR測定において、60~120 ppmの範囲に観測されるピークを、ピーク分離して得られるピークの少なくとも1つの半値幅が、500~800 Hzである、硫化物固体電解質が開示されている。このような硫化物固体電解質は、Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiCl及びLiBrからなる原料、又は、Li<sub>2</sub>S、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、ハロゲン化リチウム(LiX)及び単体硫黄(S)からなる原料を、遊星型ポールミル、振動ミル、転動ミル等の粉碎機や、混練機等を用いて、好ましくは0°C以上300°C以下の温度で、機械的にせん断力や衝撃力等を加える方法により製造することが好ましいと

10

20

30

40

50

記載されている。

**【0007】**

非特許文献1には、アセトニトリル又はテトラヒドロフランを反応溶媒として、Li<sub>2</sub>SとP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>とを、室温で24時間攪拌することで反応させて、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>ガラスセラミックを製造する方法が記載されている。

非特許文献2には、Li<sub>2</sub>S及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>をテトラヒドロフランに分散して24時間攪拌してLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>とした分散液に、Li<sub>2</sub>S及びLiXを所定の比率でエタノールに溶解した溶液を混合して前駆体溶液を調製し、得られた前駆体溶液を乾燥後、焼成して結晶化することによりアルジロダイド型結晶構造を有する固体電解質を作製することが記載されている。

また、非特許文献3には、テトラヒドロフラン中においてLi<sub>2</sub>S及び過剰量のSを混合した後、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>を添加して反応させ、次いで、LiClを添加して反応させることにより、アルジロダイド型固体電解質Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Clを製造する方法が記載されている。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0008】**

【特許文献1】CN110534801A

【特許文献2】特開2020-15661

【特許文献3】WO2018/216730

**【非特許文献】**

**【0009】**

【非特許文献1】R. C. Xuら, Electrochimica Acta, 2016, 219, 235-240

【非特許文献2】Laidong Zhouら, ACS Energy Letters, 4, 1, 2019, 265-270

【非特許文献3】Min-Ju Kimら, Small Methods, 2021, 2100793

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0010】**

本発明の目的は、特殊な装置を用いることなく、また、導電性を低下させる物質(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>等)を副生させないか、あるいは、その生成量をわずかとしつつ、Li元素、P元素及びS元素を含む硫化物固体電解質、並びに、Li元素、P元素、S元素及びハロゲン元素を含む硫化物固体電解質の効率よい製造に好適な硫化物固体電解質製造用原料組成物及びその製造方法、Li元素、P元素及びS元素を含む硫化物固体電解質、並びに、Li元素、P元素、S元素及びハロゲン元素を含む硫化物固体電解質を効率よく製造する方法、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む固体電解質、Li元素、P元素及びS元素を含む硫化物固体電解質と活物質とを含有する複合体の効率よい製造方法、及び、充電容量の高い全固体リチウム電池を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0011】**

本発明は、以下に示される。

[1] Li元素、P元素及びS元素を含む硫化物固体電解質の製造に用いる、溶液からなる硫化物固体電解質製造用原料組成物であって、

上記溶液は、溶媒と、該溶媒に溶解している溶解物と、を含み、

上記溶解物は、Li元素、P元素及びS元素を含み、

上記溶媒は、

(1) アルコール系溶媒と、

(2) 非プロトン性極性溶媒と、

(3) エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも1種と

10

20

30

40

50

を含有し、

紫外可視吸収スペクトルにおいて、波長610 nm±15 nmに吸収ピークを有することを特徴とする、硫化物固体電解質製造用原料組成物。

[2] 上記溶媒を構成する上記溶媒(2)及び上記溶媒(3)の含有割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、17~67質量%及び33~83質量%であり、上記溶媒(1)の含有量が、上記溶解物1gに対して0.001~10mLであり、上記溶媒(1)の含有割合が、上記溶媒(1)、上記溶媒(2)及び上記溶媒(3)の合計を100質量%とした場合に、0.1~40質量%である上記[1]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

[3] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>であり、

上記溶解物に含まれる、上記Li元素、上記P元素及び上記S元素のモル比が、7:3±x:11+y(但し、0≤x≤0.5、0.5≤y≤5)である上記[1]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

[4] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X:ハロゲン元素)であり、上記溶解物は、上記Li元素、上記P元素、上記S元素及びハロゲン元素Xを含み、且つ、上記Li元素、上記P元素、上記S元素及び上記ハロゲン元素Xのモル比が、6±k:1:5+m:1+n(但し、0≤k≤1、1.5≤m≤15、0≤n≤1)である上記[1]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物。

[5] 硫化物固体電解質の製造に用いられる原料組成物を製造する方法であって、Li元素を含む物質、P元素を含む物質、及び、S元素を含む物質を含有する原料を、溶媒に溶解する工程を備え、

上記原料は、上記Li元素に対する上記S元素のモル比(S/Li)が、上記硫化物固体電解質を構成するLi元素に対するS元素のモル比(S/Li)より大きくなるように調整され、

上記溶媒は、

- (1) アルコール系溶媒と、
- (2) 非プロトン性極性溶媒と、

(3) エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも1種と  
を含有することを特徴とする、硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

[6] 上記溶媒(2)及び上記溶媒(3)の使用量の割合が、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、17~67質量%及び33~83質量%であり、上記溶媒(1)の使用量が、上記原料1gに対して0.001~10mLであり、上記溶媒(1)の使用量の割合が、上記溶媒(1)、上記溶媒(2)及び上記溶媒(3)の合計を100質量%とした場合に、0.1~40質量%である上記[5]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

[7] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>であり、

上記原料は、上記Li元素、上記P元素及び上記S元素のモル比が、7:3±x:11+y(但し、0≤x≤0.5、0.5≤y≤5)となるように調整されている、上記[5]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

[8] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X:ハロゲン元素)であり、  
上記原料は、上記Li元素、上記P元素、上記S元素及びハロゲン元素Xを含み、且つ、上記Li元素、上記P元素、上記S元素及び上記ハロゲン元素Xのモル比が、6±k:1:5+m:1+n(但し、0≤k≤1、1.5≤m≤15、0≤n≤1)となるように調整されている、上記[5]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法。

[9] 上記[1]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒する工程と、得られた乾固物を熱処理する工程と、を備えることを特徴とする、硫化物固体電解質の製造方法。

[10] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む上記[9]に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[11] 上記硫化物固体電解質がLi<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X:ハロゲン元素)を含む上記[9]

10

20

30

40

50

に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[12]  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む硫化物固体電解質であって、X線回折像において、回折角29.6度±1度におけるピークの強度 $I^{29.6}$ と、回折角23.7度±1度におけるピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{29.6}/I^{23.7}$ が1~1.5であり、回折角27.0度±1度におけるピークの強度 $I^{27.0}$ と、回折角23.7度±1度におけるピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{27.0}/I^{23.7}$ が0.6以下であることを特徴とする硫化物固体電解質。

[13] 上記硫化物固体電解質の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル(周波数6000Hz、温度23°C±5°C)において、 $\text{PS}_{4^3-}$ に由来するピーク(82.9±3.0ppm)の面積、及び、 $\text{P}_2\text{S}_{7^4-}$ に由来するピーク(87.8±3.0ppm)の面積の合計の割合が、70~120ppmの範囲で見られる全てのピークの面積の合計に対して70%以上であり、且つ、110±5ppmにピークを有さない、上記[12]に記載の硫化物固体電解質。

[14] 上記[9]に記載の方法により得られた硫化物固体電解質を含むことを特徴とする全固体リチウム電池。

[15] 硫化物固体電解質と、活物質とを含有する複合体の製造方法であって、上記[1]に記載の硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒する工程と、得られた乾固物及び上記活物質を混合する工程と、得られた混合物を熱処理する工程と、を備えることを特徴とする、複合体の製造方法。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物は、特定の溶媒の組合せにより、従来、公知の製造方法(メカニカルミリング法等)に比べて、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 等の硫化物固体電解質の短時間製造に好適である。特に、原料の残存又は反応中間体の副生を抑制することができる。また、本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法は、特定の溶媒に、硫化物固体電解質を構成する元素を含む物質を溶解する簡便な工程を備えるものであり、経済的である。製造原料として、Li化合物、P化合物及び硫黄(単体硫黄)を用いることができるが、これらの製造原料を溶媒に溶解させたときのLi元素に対するS元素のモル比が、製造しようとする硫化物固体電解質におけるLi元素に対するS元素のモル比より大きくなるように、硫黄の使用量を多めとすることで、硫化物固体電解質の短時間製造に好適な硫化物固体電解質製造用原料組成物を得ることができる。製造原料の中には、溶媒(1)、溶媒(2)及び溶媒(3)の混合溶媒に溶解しやすいものや、溶媒(2)及び溶媒(3)の混合溶媒に溶解しやすいものがあるため、硫黄の使用量の多い場合にも製造原料を効率よく溶解させることができる。

本発明において、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 等を含む硫化物固体電解質は、硫化物固体電解質製造用原料組成物の脱溶媒及び熱処理により、容易に得ることができ、これらの硫化物固体電解質は高い導電率を有し、充電容量の高い全固体リチウム電池を与える固体電解質層の形成に好適である。

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 等を含む硫化物固体電解質及び活物質を含有する複合体は、充電容量の高い全固体リチウム電池を与える電極の形成材料として好適であり、本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒した後、活物質と混合し、混合物を熱処理することにより容易に得ることができる。即ち、本発明の複合体の製造方法によれば、複合体における活物質と固体電解質との良好な界面が形成可能であり、短時間で複合体を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】本発明の全固体リチウム電池の1例を示す概略断面図である。

【図2】実験例1及び実験例3で得られた固体電解質製造用原料組成物の紫外可視吸収スペクトルである。

【図3】実験例1、実験例2及び実験例3で得られた固体電解質のX線回折像である。

10

20

30

40

50

【図4】実験例1及び実験例3で得られた固体電解質の固体

【図4】31

【図4】P-NMRスペクトルである。

【図5】実験例1で得られた固体電解質の固体

【図5】31

【図5】P-NMRスペクトルの拡大図であって、ピーク分離したスペクトルである。

【図6】実験例3で得られた固体電解質の固体

【図6】31

【図6】P-NMRスペクトルの拡大図であって、ピーク分離したスペクトルである。

【図7】実験例3及び実験例4で得られた固体電解質のX線回折像である。

10

【図8】実験例1、実験例3及び実験例4で得られた固体電解質の導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図9】実験例4で得られた固体電解質の導電率を示すグラフである。

【図10】実験例3及び実験例5で得られた固体電解質の交流インピーダンス測定により得られたグラフである。

【図11】実験例4及び実験例6-1～6-5で得られた固体電解質のX線回折像である。

【図12】実験例4及び実験例6-1～6-5で得られた固体電解質の交流インピーダンス測定により得られたグラフである。

20

【図13】実験例4及び実験例7で得られた固体電解質のX線回折像である。

【図14】実験例4及び実験例7で得られた固体電解質の導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図15】実験例8、実験例9及び実験例10で得られた固体電解質のX線回折像である。

【図16】実験例9、実験例11及び実験例12で得られた固体電解質製造用原料組成物の紫外可視吸収スペクトルである。

20

【図17】実験例11及び実験例12で得られた固体電解質のX線回折像である。

【図18】実験例13-1～13-3及び実験例14で得られた固体電解質のX線回折像である。

30

【図19】実験例15における、実験例1で得られた固体電解質を用いて作製したセルのサイクル特性試験結果を示すグラフである。

【図20】実験例15における、実験例3で得られた固体電解質を用いて作製したセルのサイクル特性試験結果を示すグラフである。

【図21】実験例15における、実験例2で得られた固体電解質を用いて作製したセルのサイクル特性試験結果を示すグラフである。

【図22】実験例16で得られた、固体電解質（PS1）と、活物質とからなる複合体（CM1）の電子顕微鏡画像である。

40

【図23】図22における、S元素に係るマッピング画像である。

【図24】図22における、P元素に係るマッピング画像である。

【図25】図22における、Ti元素に係るマッピング画像である。

【図26】実験例16で得られた、固体電解質（BM1）と、活物質とからなる複合体（CM2）の電子顕微鏡画像である。

【図27】図26における、S元素に係るマッピング画像である。

【図28】図26における、P元素に係るマッピング画像である。

【図29】図26における、Ti元素に係るマッピング画像である。

【図30】実験例17における充放電試験結果を示すグラフである。

【図31】実験例18における充放電試験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物は、Li元素、P元素及びS元素を含む硫化

50

物固体電解質の製造に用いられる溶液からなる液体組成物である。そして、この溶液は、溶媒と、該溶媒に溶解している溶解物とを含み、上記溶解物は、少なくともLi元素、P元素及びS元素を含み、他の元素として、ハロゲン元素を含んでもよく、上記溶媒は、(1)アルコール系溶媒(以下、「溶媒(1)」という)と、(2)非プロトン性極性溶媒(以下、「溶媒(2)」という)と、(3)エーテル系溶媒及びエステル系溶媒から選ばれる少なくとも1種(以下、「溶媒(3)」という)とを含有する混合液(混合溶媒)であり、紫外可視吸収スペクトルにおいて、波長610nm±15nmに吸収ピークを有する。

#### 【0015】

本発明において、製造対象の硫化物固体電解質は、Li元素、P元素及びS元素からなる硫化物(例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等)を含むものであってよいし、Li元素と、P元素と、S元素と、ハロゲン元素(以下、「X(元素)」と表記する)、Ge元素及びSi元素から選ばれた少なくとも1種とからなる硫化物(例えば、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{X}_{0.3}$ 等)を含むものであってもよい。本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物は、このような硫化物固体電解質の製造に好適である。後者の、Li元素と、P元素と、S元素と、X元素、Ge元素及びSi元素から選ばれた少なくとも1種とからなる硫化物を含む固体電解質の製造に用いる硫化物固体電解質製造用原料組成物もまた、液体組成物であり、溶媒と、該溶媒に溶解している溶解物とを含み、この溶解物は、Li元素と、P元素と、S元素と、X元素、Ge元素及びSi元素から選ばれた少なくとも1種とを含む。

#### 【0016】

本発明において、固体電解質製造用原料組成物の紫外可視吸収スペクトルは、好ましくは波長610nm±15nmに吸収ピークを有する(図2及び図16参照)。これは、 $\text{S}_3^-$ -ラジカルに起因する吸収ピークである。

上記紫外可視吸収スペクトルは、紫外可視分光光度計を用いて、必要に応じて、固体電解質製造用原料組成物を、適宜、希釈し、10°C~30°Cで、例えば、波長範囲200~800nmで測定することにより得ることができる。

#### 【0017】

本発明者らは、本発明の固体電解質製造用原料組成物における溶解物の中のP元素の存在状態は確認していない。例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を対象とする場合、Li元素及びS元素は、図2の紫外可視吸収スペクトル(図中、「SC2」と表記)から、多硫化リチウム $\text{Li}_2\text{S}_x$ として存在している。従って、上記溶解物は、 $\text{Li}_2\text{S}_x$ 及び $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ からなる化合物が混合溶媒に溶解されて、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 用の好ましいモル比(後述)を構成していると考えている。また、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ を対象とする場合、Li元素及びS元素は、図16の紫外可視吸収スペクトル(図中、「SC4」、「SC5」及び「SC8」と表記)から、多硫化リチウム $\text{Li}_2\text{S}_x$ として存在している。従って、上記溶解物は、 $\text{Li}_2\text{S}_x$ 及び $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ からなる化合物が混合溶媒に溶解されて、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 用の好ましいモル比(後述)を構成していると考えている。

#### 【0018】

ここで、上記溶解物を構成する溶媒について、説明する。

上記溶媒(1)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール等が挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール及びtert-ブチルアルコールが好ましい。尚、上記混合溶液に含まれる溶媒(1)は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。尚、アルコール系溶媒は、Liイオンに強く配位し、多硫化リチウムからLiイオンが遮蔽されることで、高い反応性を持つ $\text{S}_3^-$ -ラジカルの形成が促進される。この $\text{S}_3^-$ -ラジカルは、 $\text{P}_2\text{S}_5$ の硫黄原子を攻撃し、反応速度を高める役割がある。また、硫化物材料の合成におけるアルコール系溶媒の使用は、一般的に、プロトン性溶媒から供与されたプロトンが硫化物材料の硫黄と反応するため、硫化水素が形成する副反応を引き起こすが、プロトン性溶媒から供与されたプロトンは $\text{S}_3^-$ -ラジカルと反応することで、強い求核剤である

10

20

30

40

50

$\text{SH}^-$ を形成すると考えられる。即ち、本発明者らは、後述する本発明の固体電解質製造方法において、プロトンによる副反応を抑制すると考えている。

#### 【0019】

上記溶媒（2）は、上記溶媒（3）を除く溶媒であり、好ましくは、プロトン供与性を持たない比誘電率が20以上の溶媒であり、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。これらのうち、アセトニトリルが好ましい。尚、上記混合溶液に含まれる溶媒（2）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよい。非プロトン性極性溶媒は、アルコール系溶媒と同様に $\text{Li}^+$ イオンに強く配位し、 $\text{S}_3^-$ -ラジカルの形成を促進する役割がある。

#### 【0020】

上記溶媒（3）のうち、エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等が挙げられる。これらのうち、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピランが好ましい。また、エステル系溶媒としては、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらのうち、プロピオン酸エチルが好ましい。尚、上記混合溶液に含まれる溶媒（3）は、1種のみでもよいし、2種以上でもよく、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒を組み合わせてもよい。尚、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ から構成される化合物に対する溶解性を高める役割がある。

#### 【0021】

上記混合溶媒の組成は特に限定されない。上記溶媒（2）及び上記溶媒（3）の含有割合は、両者の合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは17～67質量%及び33～83質量%、より好ましくは20～60質量%及び40～80質量%である。

#### 【0022】

上記溶液、即ち、本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物における溶解物の濃度は特に限定されないが、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等の所望の化合物を含む硫化物固体電解質が効率よく製造されることから、好ましくは0.1～4.0質量%、より好ましくは0.5～2.0質量%である。尚、上記溶媒（1）の含有割合は、上記溶解物1gに対して、好ましくは0.001～1.0mL、より好ましくは0.005～1mLである。

#### 【0023】

後述するように、本発明では、特に、硫黄の使用量を多めとし、且つ、アルコール系溶媒（1）を溶媒（2）及び（3）と併用して、好ましい態様の溶解物が構成されている。即ち、溶解物における $\text{Li}^+$ 元素に対するS元素のモル比が、製造しようとする硫化物固体電解質における $\text{Li}^+$ 元素に対するS元素のモル比より大きくなる構成を有する。

#### 【0024】

本発明において、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む硫化物固体電解質を製造するための硫化物固体電解質製造用原料組成物（以下、「硫化物固体電解質製造用原料組成物（W1）」）として、上記溶解物における $\text{Li}^+$ 元素、P元素及びS元素のモル比を、好ましくは7:3±x:11+y（但し、0≤x≤0.5、0.5≤y≤5）とする。 $\text{Li}^+$ 元素、P元素及びS元素の好ましいモル比は、xが0～0.5であり、yが0.5～5である、7:2.5～3.5:1.2～1.6、より好ましくは、xが0～0.2であり、yが1～4である、7:2.8～3.2:1.2～1.5であり、特に好ましくは、xが0であり、yが1～4である、7:3:1.2～1.5である。尚、 $\text{Li}^+$ 元素、P元素及びS元素のモル比を7:3:1.2.7～1.5とすることにより、 $\text{Li}_2\text{S}$ を含まず、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を主とする硫化物固体電解質を確実に得ることができる。

#### 【0025】

上記硫化物固体電解質製造用原料組成物（W1）において、S元素は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の比率よりもyモル過剰になっている。本発明者らは、S元素は $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を構成することに加えて、次の働きがあると考えている。従来の固体電解質製造方法では、 $\text{Li}^+$

10

20

30

40

50

$\text{Li}_2\text{S}$ 粒子と $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 溶液が反応することで、 $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子表面から中間体 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ が生成されているが、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ は不溶であるため $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子内部まで反応が進行せず、最終生成物には中間体である $\text{Li}_3\text{PS}_4$ や $\text{Li}_2\text{S}$ が残存する。一方、上記硫化物固体電解質製造用原料組成物（W1）を用いた本発明の硫化物固体電解質製造方法では、硫黄と $\text{Li}_2\text{S}$ が反応することで可溶性の多硫化リチウム $\text{Li}_{2-\text{x}}\text{S}_x$ が形成されるため、完全に反応が進行する。また、硫黄添加により生成される $\text{S}_3^-$ ラジカルが $\text{P}_2\text{S}_5$ の架橋硫黄を攻撃することで反応速度が高まる。

## 【0026】

本発明において、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ を含む硫化物固体電解質を製造するための硫化物固体電解質製造用原料組成物（以下、「硫化物固体電解質製造用原料組成物（W2）」）として、上記溶解物における $\text{Li}$ 元素、 $\text{P}$ 元素、 $\text{S}$ 元素及びハロゲン元素 $\text{X}$ のモル比を、好ましくは $6 \pm k : 1 : 5 + m : 1 + n$ （但し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $1.5 \leq m \leq 15$ 、 $0 \leq n \leq 1$ ）とする。 $\text{Li}$ 元素、 $\text{P}$ 元素、 $\text{S}$ 元素及びハロゲン元素 $\text{X}$ の好ましいモル比は、 $k$ が $0 \sim 0.5$ であり、 $m$ が $2.5 \sim 10$ であり、 $n$ が $0 \sim 0.5$ である、 $5.5 \sim 6.5 : 1 : 7.5 \sim 15 : 1 \sim 1.5$ であり、より好ましくは $k$ が $0 \sim 0.5$ であり、 $m$ が $5 \sim 9$ であり、 $n$ が $0 \sim 0.5$ である、 $5.5 \sim 6.5 : 1 : 10 \sim 14 : 1 \sim 1.5$ である。尚、 $\text{Li}$ 元素、 $\text{P}$ 元素、 $\text{S}$ 元素及びハロゲン元素 $\text{X}$ のモル比を $5.5 \sim 6.5 : 1 : 7.5 \sim 15 : 1 \sim 1.5$ とすることにより、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を含まないか、あるいは、これらを含んだとしても導電性に影響を与えない程度であり、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ を主とする硫化物固体電解質を確実に得ることができる。

## 【0027】

本発明において、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を含む硫化物固体電解質を製造するための硫化物固体電解質製造用原料組成物（以下、「硫化物固体電解質製造用原料組成物（W3）」）として、上記溶解物における $\text{Li}$ 元素、 $\text{Ge}$ 元素、 $\text{P}$ 元素及び $\text{S}$ 元素のモル比を、好ましくは $9.5 \sim 10.5 : 1 : 1.9 \sim 2.1 : 13 \sim 27$ とする。

## 【0028】

本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物を製造する方法は、紫外可視吸収スペクトルにおいて、波長 $610\text{ nm} \pm 15\text{ nm}$ に吸収ピークを有するように、溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）を用いて、溶媒に対する製造原料（通常、複数成分）の溶解性を考慮しつつ、単独の溶媒又は混合溶媒に、製造原料を溶解させればよく、特に限定されない。

## 【0029】

本発明における硫化物固体電解質製造用原料組成物の製造方法（以下、「本発明の製造方法（R）」）は、 $\text{Li}$ 元素を含む化合物、 $\text{P}$ 元素を含む化合物、及び、 $\text{S}$ 元素を含む化合物を含有する原料を、 $\text{Li}$ 元素に対する $\text{S}$ 元素のモル比（ $\text{S}/\text{Li}$ ）（以下、「 $(\text{S}/\text{Li})^x$ 」）が、製造しようとする硫化物固体電解質を構成する $\text{Li}$ 元素に対する $\text{S}$ 元素のモル比（ $\text{S}/\text{Li}$ ）（以下、「 $(\text{S}/\text{Li})^y$ 」）より大きくなるように調整しながら、溶媒に溶解する工程（以下、「溶解工程」という）を備える。溶媒は、上記の溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）である。本発明の製造方法（R）は、必要により、溶解工程の後、溶媒組成又は溶解物の濃度を調整する調整工程を備えることができる。

## 【0030】

上記溶解工程で用いる原料は、製造しようとする硫化物固体電解質の構成に応じて選択され、特に限定されない。製造原料は、通常、複数の物質からなる。上記原料としては、硫化リチウム、五硫化二リン、硫黄（单体硫黄）、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{LiX}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等を用いることができる。尚、言うまでもないが、原料は、製造しようとする硫化物固体電解質ではない。これらのうち、硫黄（单体硫黄）を必須として、他の化合物と併用することが好ましい。また、上記原料は、溶媒分子に含むことができる酸素元素、窒素元素等を含む無機化合物を含有しないことが好ましい。

## 【0031】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法（R）において、少なくとも  $(S/Li)^x/(S/Li)^y > 1$ 、好みくは  $3 \geq (S/Li)^x/(S/Li)^y > 1.05$ 、より好みくは  $2.5 \geq (S/Li)^x/(S/Li)^y > 1.2$  となるように、原料及びその使用量が選択される。本発明においては、原料の1つとして硫黄（単体硫黄）を用いる場合に、 $(S/Li)^x/(S/Li)^y > 1$  となるように、硫黄の使用量を多めとすることで、硫化物固体電解質の短時間製造に好適な硫化物固体電解質製造用原料組成物を得ることができる。

### 【0032】

$Li_7P_3S_{11}$  を含む硫化物固体電解質を製造する場合、Li元素、P元素及びS元素のモル比が  $7 : 3 \pm x : 11$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）となるように調整された第1組成物（F）と、 $\alpha$ -硫黄、 $\beta$ -硫黄、 $\gamma$ -硫黄等の硫黄（単体硫黄）とからなり、且つ、Li元素、P元素及びS元素のモル比が  $7 : 3 \pm x : 11 + y$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 5$ ）を満たすことが好みしい。この場合、第1組成物（F）は、硫黄（単体硫黄）を除く化合物からなるものであれば、特に限定されず、上記例示した、Li元素及びP元素からなる化合物、Li元素、P元素及びS元素からなる化合物等を、単独で、又は、2種以上を組み合わせたものとすることができます。このような好みしい態様において、Li元素、P元素及びS元素のモル比が  $7 : 3 \pm x : 11 + y$  である原料において、Li元素、P元素及びS元素のモル比を、 $7 : 2.5 \sim 3.5 : 12 \sim 16$ 、より好みくは  $7 : 2.8 \sim 3.2 : 12 \sim 15$ 、特に好みくは  $7 : 3 : 12 \sim 15$  とすることにより、導電率が良好な、 $Li_7P_3S_{11}$  を含む硫化物固体電解質を効率よく製造することができる。また、第1組成物（F）と、硫黄（単体硫黄）とを用いて、Li元素、P元素及びS元素のモル比を  $7 : 3 : 12.7 \sim 15$  とすることにより、 $Li_2S$  を含まず、 $Li_7P_3S_{11}$  を主とする硫化物固体電解質を確実に得ることができます。10 20

### 【0033】

また、 $Li_6PS_5X$  を含む硫化物固体電解質の製造に好適な原料は、硫化リチウム、五硫化二リン、ハロゲン化リチウム及び硫黄（単体硫黄）であり、Li元素、P元素、S元素及びハロゲン元素Xのモル比が  $6 : 1 : 5 + m : 1$  となるように調整された第1組成物（G）と、 $\alpha$ -硫黄、 $\beta$ -硫黄、 $\gamma$ -硫黄等の硫黄（単体硫黄）とからなり、且つ、Li元素、P元素、S元素及びハロゲン元素Xのモル比が  $6 \pm k : 1 : 5 + m : 1 + n$ （但し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $1.5 \leq m \leq 15$ 、 $0 \leq n \leq 1$ ）を満たすことが好みしい。k、m及びnは、より好みくは、それぞれ、 $0 \leq k \leq 0.5$ 、 $2.5 \leq m \leq 10$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$  である。30

### 【0034】

上記溶解工程で用いることができる溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）は、上記の通りである。 $Li_7P_3S_{11}$  を含む硫化物固体電解質を製造する場合、上記溶媒（1）としては、エタノール、メタノール及びtert-ブチルアルコールが好みしい。上記溶媒（2）としては、アセトニトリルが好みしい。上記溶媒（3）としては、テトラヒドロフラン及びテトラヒドロピランが好みしい。また、 $Li_6PS_5X$  を含む硫化物固体電解質の製造する場合、上記溶媒（1）としては、エタノールが好みしい。上記溶媒（2）としては、アセトニトリルが好みしい。上記溶媒（3）としては、テトラヒドロフランが好みしい。40

### 【0035】

上記溶解工程において、原料を溶媒に溶解する方法は、特に限定されない。例えば、以下の方法が挙げられる。

（M1）原料の全量を、溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）の混合溶媒に溶解させる方法

（M2）原料の全量を、溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）のうちの2種の混合溶媒に溶解させ、次いで、残りの1種を含む溶媒を添加する方法

（M3）原料の一部を、溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）の混合溶媒に溶解させ、次いで、残りの原料を添加し溶解させる方法

（M4）原料の一部を、溶媒（1）、溶媒（2）及び溶媒（3）のうちの1種又はその一

10

20

30

40

50

部に溶解させ、次いで、残りの原料と残りの溶媒とを添加し、更に溶解させる方法

(M 5) 原料の一部を、溶媒(1)、溶媒(2)及び溶媒(3)のうちの2種の混合溶媒又はその一部に溶解させ、次いで、残りの原料と残りの溶媒とを添加し、更に溶解させる方法

(M 6) 原料の全量を、種類別に溶媒に溶解させ、次いで、得られたすべての溶液を混合する方法

(M 7) 原料の一部を、溶媒(1)、溶媒(2)及び溶媒(3)のうちの1種に溶解させて溶液(以下、「第1溶液」という)を調製し、一方、原料の残りを、残りの溶媒に溶解させて溶液(以下、「第2溶液」という)を調製し、次いで、第1溶液及び第2溶液を混合する方法

(M 8) 原料の一部を、溶媒(1)、溶媒(2)及び溶媒(3)のうちの2種の混合溶媒に溶解させて溶液(以下、「第3溶液」という)を調製し、一方、原料の残りを、残りの溶媒に溶解させて溶液(以下、「第4溶液」という)を調製し、次いで、第3溶液及び第4溶液を混合する方法

### 【0036】

上記溶解工程で用いる溶媒の組成は特に限定されない。上記溶媒(2)及び上記溶媒(3)の含有割合は、両者の合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは17～67質量%及び33～83質量%、より好ましくは20～60質量%及び40～80質量%である。

### 【0037】

上記溶解工程において原料を溶媒に溶解する場合、従来、公知の攪拌手段、加熱手段等を適用することができる。尚、原料及び溶媒の使用量の割合は特に限定されないが、後述する調整工程を省略して、そのまま硫化物固体電解質製造用原料組成物として硫化物固体電解質の製造に用いることが容易であることから、溶媒(1)の使用量は、原料(合計)1gに対して、好ましくは0.001～10mL、より好ましくは0.005～1mLである。また、溶媒の全量に対する原料の使用量は、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

### 【0038】

本発明の製造方法(R)において、溶解工程のみにより、硫化物固体電解質製造用原料組成物を製造することができるが、上記のように、溶解工程の後、溶媒組成又は溶解物の濃度を調整する調整工程を備えることができる。

例えば、上記方法(M1)～(M8)で得られた溶液に、溶媒(1)、溶媒(2)及び溶媒(3)から選ばれた少なくとも1種の溶媒を添加し、溶媒組成又は溶解物の濃度を調整することができる。

### 【0039】

上記本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物を用いて、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}\text{S}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{X}_0$ 等を含む硫化物固体電解質を効率よく製造することができる。

本発明における硫化物固体電解質の製造方法(以下、「本発明の製造方法(Q)」といふ)は、上記硫化物固体電解質製造用原料組成物を脱溶媒する工程(以下、「脱溶媒工程」といふ)と、得られた乾固物を熱処理する工程(以下、「熱処理工程」といふ)とを、備える。本発明の製造方法(Q)は、必要により、熱処理工程の前後に、硫化物固体電解質の形状を整える整粒工程、又は、サイズを整える分級工程を備えることができる。

### 【0040】

上記脱溶媒工程は、硫化物固体電解質製造用原料組成物に含まれた溶媒を除去する工程であり、加熱、減圧等を利用することができます。加熱する場合の温度は、好ましくは60℃～180℃、より好ましくは70℃～150℃である。上記脱溶媒工程により得られた乾固物は、通常、非晶性であり、好ましい態様において、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等の化合物は含まれない。上記の硫化物固体電解質製造用原料組成物(W1)を用いた場合、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 及び溶媒分子からなる結晶性錯体と、非晶質構造を持つ $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{P}_2\text{S}_5$ とが

10

20

30

40

50

形成されて乾固物を構成している。

【0041】

その後、上記乾固物は、熱処理に供される（熱処理工程）。上記熱処理工程における熱処理条件は、目的とする硫化物の形成を妨げないものであれば、特に限定されない。このような熱処理条件は、不活性ガス雰囲気中、好ましくは220°C～380°C、より好ましくは250°C～360°Cで加熱するものである。この熱処理工程により、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}$  $\text{S}_{11.7}\text{X}_{0.3}$ 等を主として含む硫化物固体電解質を得ることができる。

【0042】

本発明の製造方法（Q）は、上記のように、熱処理工程の前後に、形状を整える整粒工程、サイズを整える分級工程等を備えることができる。整粒工程では、メッシュを通して解碎する方法、整粒機を用いる方法等を適用することができる。分級工程では、乾式分級又は湿式分級を行うことができる。

【0043】

本発明の製造方法（Q）により得られる硫化物固体電解質は、従来、公知の製造方法により得られた硫化物固体電解質よりも導電率が高く、リチウムイオン電池への利用に好適である。

【0044】

本発明の硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含み、X線回折（以下、「XRD」ともいう）測定により得られたX線回折像において、回折角（2θ）29.6度±1度におけるピークの強度 $I^{29.6}$ と、回折角23.7度±1度におけるピークの強度 $I^{23.7}$

との比 $I^{29.6}/I^{23.7}$ が1～1.5であり、回折角27.0度±1度におけるピークの強度 $I^{27.0}$ と、回折角23.7度±1度におけるピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{27.0}/I^{23.7}$ が0.6以下であることを特徴とする。尚、XRD測定では、X線源として、CuK $\alpha$ が用いられる。

【0045】

本発明の硫化物固体電解質のX線回折像は、例えば、図3に示され（図中、「PS1」と表記）、回折角（2θ）が19.8度±0.5度、21.8度±0.5度、23.7度±1度、26.0度±0.5度、27.0度±1度、及び、29.6度±1度の位置に、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ に由来する回折ピークが見られる。尚、27.0度±1度に見られるピークは、 $\text{Li}_2\text{S}$ に由来する回折ピークである。本発明においては、 $I^{29.6}/I^{23.7}$ が1～1.5であり、 $I^{27.0}/I^{23.7}$ が0.6以下（0でもよい）であるため、従来、公知の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む硫化物固体電解質に比べて高い導電率を有する。尚、好ましい強度比は、 $I^{29.6}/I^{23.7}$ は1～1.3であり、 $I^{27.0}/I^{23.7}$ は0.2以下である。

【0046】

従来、公知の $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む硫化物固体電解質の場合、 $I^{29.6}/I^{23.7}$ が2.5～3.5程度となるのに対して、本発明においては1～1.5であり、これは、本発明においては $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ の一部が $\text{P}_2\text{S}_4^{3-}$ に変化することによりに $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 由来する27.0度±1度に見られる回折ピークの強度が低下しているのではないかと推察している。この結晶構造の変化により高い導電性を有しているものと推察している。

【0047】

本発明の硫化物固体電解質の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル（周波数6000Hz及び温度23°C±5°Cの条件で測定）は、例えば、図4（図中、「PS1」と表記）に示される。本発明では、拡大図の図6に示されるように、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造中のガラス性の $\text{PS}_4^{3-}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ に由来するピークが、それぞれ、82.9±3.0ppm及び87.8±3.0ppmに見られる。また、一般的な $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 製造時の中間体として知られる $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ に由来する110±5ppmにピークは見られず、 $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ を有する中間体は含まれない。尚、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造中の結晶性の $\text{PS}_4^{3-}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ に由来するピークが見られる場合の化学シフトは、それぞれ、89.8±1

10

20

30

40

50

p p m 及び 93.4 ± 1 p p m である。

【0048】

周波数 6000 Hz 及び温度 23°C ± 5°C の条件で測定された固体<sup>31</sup>P-NMR スペクトルにおいて、PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>に由来するピーク (82.9 ± 3.0 p p m) の面積、及び、P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>に由来するピーク (87.8 ± 3.0 p p m) の面積の合計は、全てのピークの面積の合計に対して 70% 以上であり、好ましくは 80% 以上である。本発明の硫化物固体電解質は、X線回折から結晶子サイズが前述の範囲にあり微結晶として配列しており、NMR からは局所構造としてひずみを生じ非晶性のピークとして観察されると考えられる。こうした結晶子表面やひずみにより、Li イオンが移動しやすくなり高い導電率に寄与していると推察している。10

【0049】

本発明の硫化物固体電解質、好ましくは、上記硫化物固体電解質製造用原料組成物 (W1) を用いて得られる硫化物固体電解質は、20°C ~ 100°C において高い導電率を有する。交流インピーダンス法による導電率は、室温 (20°C ~ 30°C) において、好ましくは 1.0 × 10<sup>-4</sup> S/cm 以上、より好ましくは 5.0 × 10<sup>-4</sup> S/cm 以上である。

更に、上記硫化物固体電解質製造用原料組成物 (W1) 以外の上記本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物を用いて得られる硫化物固体電解質もまた、室温 (20°C ~ 30°C) において、好ましくは 1.0 × 10<sup>-4</sup> S/cm 以上、より好ましくは 5.0 × 10<sup>-4</sup> S/cm 以上である。20

【0050】

本発明の、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む硫化物固体電解質、又は、上記本発明の硫化物固体電解質の製造方法により製造された硫化物固体電解質 (Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>のほか、Li<sub>6</sub>P<sub>5</sub>X、Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>、Li<sub>9.54</sub>S<sub>11.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>X<sub>0.3</sub>等) を、活物質とともに用いて、本発明の全固体リチウム電池に配される電極の形成材料（以下、「複合体」という）とすることができる。上記電極は、正極及び負極のいずれでもよい。

上記活物質について、正極活物質としては、MoO<sub>x</sub>、WO<sub>x</sub>、VO<sub>x</sub>、Li<sub>x</sub>CoO<sub>y</sub> (LiCoO<sub>2</sub>等)、Li<sub>x</sub>MnO<sub>y</sub> (LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)、Li<sub>x</sub>NiO<sub>y</sub> (LiNiO<sub>2</sub>等)、Li<sub>x</sub>VO<sub>y</sub> (LiVO<sub>2</sub>等)、Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Co<sub>w</sub>O (LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>等)、Li<sub>x</sub>FeP<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (LiFePO<sub>4</sub>等)、Li<sub>x</sub>MnP<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (LiMnPO<sub>4</sub>等)、Li<sub>x</sub>NiP<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (LiNiPO<sub>4</sub>等)、Li<sub>x</sub>CuP<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (LiCuPO<sub>4</sub>等) 等の酸化物（複合酸化物）系材料； (MoS<sub>x</sub>、CuS<sub>x</sub>、TiS<sub>x</sub>、WS<sub>x</sub>)、Li<sub>x</sub>S<sub>y</sub>、Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>等の硫化物系材料；セレン化物系材料等が挙げられる。負極活物質としては、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン、シリコン、Sn 合金、Si 合金、Sn、Si、Ti、Ni、Fe 及び Li から選ばれた少なくとも 1 種の元素の酸化物等が挙げられる。30

【0051】

Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>等を含む硫化物固体電解質及び活物質が均一に含まれる複合体は、上記本発明の硫化物固体電解質製造用原料組成物と、活物質とを用いて、製造することができる。40

【0052】

本発明の全固体リチウム電池に配される電極は、活物質以外に、バインダー、導電助剤、他の固体電解質等の他の成分を含むことができる。

【0053】

本発明の全固体リチウム電池は、上記本発明の硫化物固体電解質を含む物品であり、図 1 に示す構造を有する。図 1 の全固体リチウム電池 10 は、正極 11 及び負極 13、並びに、これらの正極 11 と負極 13 との間に配され、両者の間でリチウムイオンを交換する電解質層 15 を備える。本発明の全固体リチウム電池は、更に、正極 11 の集電を行う正極集電体と、負極 15 の集電を行う負極集電体とを、正極 11 及び負極 13 のそれぞれ、外50

表面側に備えることができる（図示せず）。本発明の全固体リチウム電池においては、電解質層15が、上記本発明の硫化物固体電解質、又は、上記本発明の硫化物固体電解質の製造方法により製造された硫化物固体電解質（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ のほか、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{X}_{0.3}$ 等）を含むことが好ましい。

#### 【0054】

本発明における複合体の製造方法は、硫化物固体電解質と、活物質とを含有する複合体の製造方法であって、上記本発明の複合体製造用原料組成物を脱溶媒する工程（脱溶媒工程）と、得られた乾固物及び活物質を混合する工程（混合工程）と、得られた混合物を熱処理する工程（熱処理工程）とを備える。本発明における複合体の製造方法は、必要により、熱処理工程の後に、固体電解質の形状を整える整粒工程、又は、サイズを整える分級工程を備えることができる。上記の脱溶媒工程、熱処理工程、整粒工程及び分級工程は、上記本発明における硫化物固体電解質の製造方法における同じ各工程を適用することができる。

混合工程では、固体成分どうしを混合する、従来、公知の装置を用いることができる。乾固物及び活物質の使用量の割合は特に限定されないが、乾固物を100質量部とした場合に、活物質の使用量は、好ましくは5～500質量部、より好ましくは5～250質量部である。

#### 【0055】

本発明における複合体の製造方法により、硫化物固体電解質からなる部分と、活物質からなる部分とが一体化した複合体、特に好ましくは、活物質からなる部分に硫化物固体電解質からなる部分が被覆された構造を有する複合体を効率よく製造することができる。複合体の形態は、特に限定されず、粉体、造粒体等とすることができる。

#### 【0056】

本発明により得られた複合体を、例えば、加圧成形に供する等により、全固体リチウム電池用の電極を製造することができる。加圧成形物の熱処理を行ってもよい。全固体リチウム電池用の電極は、通常、薄肉体等の定形構造体である。

#### 【実施例】

#### 【0057】

##### 1. 製造原料

固体電解質の製造に用いた原料は、以下の通りである。

##### 1-1. 五硫化二リン（ $\text{P}_2\text{S}_5$ ）粉体

Aldrich社製「 $\text{P}_2\text{S}_5$ 」（商品名）を用いた。純度は99%である。

##### 1-2. 硫化リチウム（ $\text{Li}_2\text{S}$ ）粉体

三津和化学薬品社製「 $\text{Li}_2\text{S}$ 」（商品名）を用いた。純度は99.9%である。

##### 1-3. 硫黄粉末

Aldrich社製「S」（商品名）を用いた。純度は99%である。

##### 1-4. 塩化リチウム（ $\text{LiCl}$ ）粉体

Sigma-Aldrich社製「 $\text{LiCl}$ 」（商品名）を用いた。純度は99.98%である。

##### 1-5. 臭化リチウム（ $\text{LiBr}$ ）粉体

Sigma-Aldrich社製「 $\text{LiBr}$ 」（商品名）を用いた。純度は99.99%である。

##### 1-6. ヨウ化リチウム（ $\text{LiI}$ ）粉体

Sigma-Aldrich社製「 $\text{LiI}$ 」（商品名）を用いた。純度は99%である。

##### 1-7. アセトニトリル

富士フイルム和光純薬社製「アセトニトリル」（商品名）を用いた。純度は99.9%である。

##### 1-8. テトラヒドロフラン

Aldrich社製「テトラヒドロフラン」（商品名）を用いた。純度は99.9%である。

10

20

30

40

50

る。

### 1-9. エタノール

コニシ社製「エタノール」（商品名）を用いた。純度は99.5%である。

### 1-10. テトラヒドロピラン

Aldrich社製「テトラヒドロピラン」（商品名）を用いた。純度は99%である。

### 1-11. tert-ブチルアルコール

Aldrich社製「tert-ブチルアルコール」（商品名）を用いた。純度は99.5%である。

### 1-12. ジメチルエーテル

Aldrich社製「ジメチルエーテル」（商品名）を用いた。純度は99.9%である 10  
。

### 1-13. プロピオン酸エチル

Aldrich社製「プロピオン酸エチル」（商品名）を用いた。純度は99%である。

【0058】

## 2. 固体電解質の製造及び評価

上記の原料を用いて固体電解質製造用原料組成物を調製し、各種の硫化物固体電解質を製造した。そして、各種分析及び評価を行った。

【0059】

### 実験例1（従来の液相法（LS）によるLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>の製造及び評価）

Li、P及びSのモル比が7：3：11となるように、硫化リチウム粉体及び五硫化二リン粉体をモル比7：3で用いた。これらの混合物1gを、アセトニトリル溶媒中に添加し、次いで、50°Cで72時間攪拌して、固体電解質製造用原料組成物を得た。この液体組成物は、溶質が一部しか溶解せず、サスペンションであった。 20

次に、この液体組成物の上澄み（以下、「上澄み溶液（LC1）」という）を回収し、Jasco社製紫外可視赤外分光光度計「V670」（型式名）を用いて紫外可視吸収スペクトルを測定した（図2参照）。図2より、500～800nmの波長領域で吸収ピークは見られないことが分かる。

その後、上記サスペンションを減圧乾燥（80°C、12時間）することにより溶媒除去を行い、乾固物を得た。そして、得られた乾固物を、アルゴンガス雰囲気中、270°Cで1時間熱処理し、反応生成物（以下、「固体電解質（LS1）」という）を得た。この固体電解質（LS1）のX線回折測定（回折角2θ=10度～50度、サンプリング幅0.0 30  
2度、スキャン速度5度/分）を行って、図3のX線回折像を得た。図3において、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>結晶だけでなく、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>結晶及びLi<sub>2</sub>S結晶も確認された。Li<sub>7</sub>

P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>に由来する29.6度±1度のピークの強度I<sup>29.6</sup>と、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>

に由来する23.7度±1度のピークの強度I<sup>23.7</sup>との比I<sup>29.6</sup>/I<sup>23.7</sup>は

2.59であり、Li<sub>2</sub>Sに由来する27.0度±1度のピークの強度I<sup>27.0</sup>と、2

3.7度±1度のピークの強度I<sup>23.7</sup>との比I<sup>27.0</sup>/I<sup>23.7</sup>は0.27であ

った。

【0060】

次に、固体電解質（LS1）の固体<sup>31</sup>P-NMR測定（周波数6000Hz、温度23°C）を行った。図4は、固体電解質（LS1）の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルであり、

ピーク解析により図5を得た。この図5において、結晶性のPS<sub>4</sub><sup>3-</sup>に由来するピーク（88.3ppm、半値幅0.20kHz）、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>構造中の結晶性のPS<sub>4</sub>

<sup>3-</sup>及びP<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>に由来するピーク（それぞれ、89.8ppm、半値幅0.17kHz及び93.4ppm、半値幅0.24kHz）、帰属できないピーク（それぞれ、89.7ppm、半値幅1.05kHz及び93.7ppm、半値幅1.58kHz）、並びに、非対称四面体構造を持つP<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>に由来するピーク（91.6ppm、半値幅0.20kHz及び95.1ppm、半値幅0.22kHz）が見られた。更に、110ppm付近に、中間体であるサブユニットP<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>に由来するピークが見られた。非晶性のPS<sub>4</sub><sup>3-</sup>に由来するピークの面積比率は27.7%、非晶性のP<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>に由

40

50

来するピークの面積比率は 27.0% でこれらのピークの合計は 54.7% であった。

#### 【0061】

次に、以下の方法で、固体電解質 (LS1) の導電率の温度依存性を評価した。具体的には、固体電解質 (LS1) を、一軸油圧プレス機を用いて、円板形状の試験片（サイズ：半径 5 mm × 高さ 0.6 mm）とし、アルゴンガス雰囲気下、測定用ユニット（ガラス容器）に入れた状態で、調温器に接続したリボンヒーター及び断熱材を測定用ユニット（ガラス容器）の周りに巻き付け、SOLATRON 社製 IMPEDANCE ANALYZER 「S1260」（型式名）を用いて、室温 (27°C) から徐々に加熱し、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C 又は 90°C で導電率を測定した。尚、導電率は、試験片を各温度に保持し始めてから 1 時間静置した後、測定した。また、導電率は、低温側から、上記の各温度で、順次、測定したが、段階的に昇温して測定を行うのではなく、例えば、40°C で測定した後、一旦、27°C に戻し、その後、昇温して、次の 50°C で測定するという方法を採用した。

導電率の温度依存性を示すグラフを図 8 に示す。室温 (27°C) における固体電解質 (LS1) の導電率は 0.87 mS/cm であった。

#### 【0062】

実験例 2（従来のメカニカルミリング法による Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> の製造及び評価）

Li、P 及び S のモル比が 7 : 3 : 11 となるように、硫化リチウム粉体及び五硫化二リン粉体をモル比 7 : 3 で用いた。これらの混合物 1 g を、メノウ乳鉢を用いて混合した。次いで、この混合物 1 g と、270 個程度のジルコニアボール 60 g とを、ジルコニアポットに入れ、封止用のテープで密閉した。そして、雰囲気を制御するために、この原料入りジルコニアポットをオーバーポットに入れた。次いで、下記条件下、遊星ボールミリングを行い、反応生成物（以下、「固体電解質 (BM1)」という）を得た。この後、ジルコニアボールやジルコニアポットの内壁に強く付着した固体電解質 (BM1) の回収に非常な手間がかかった。

＜ミリング条件＞

回転数：400 rpm

処理時間：合計 16 時間（回転 60 分及びレスト 10 分を 1 サイクルとして、合計 24 サイクル）

#### 【0063】

得られた固体電解質 (BM1) の X 線回折測定を行って、図 3 の X 線回折像を得た。Li<sub>2</sub>S に起因する 27.0 度にピークは検出されなかった。29.6 度 ± 1 度のピークの強度 I<sup>29.6</sup> と、23.7 度 ± 1 度のピークの強度 I<sup>23.7</sup> との比 I<sup>29.6</sup> / I<sup>23.7</sup> は 3.18 であった。

その後、上記と同様にして、固体電解質 (BM1) の導電率 (27°C) を評価したところ、1.2 mS/cm であった。

#### 【0064】

実験例 3（本発明の方法による Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> の製造及び評価）

硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体及び硫黄粉末を用いた。Li、P 及び S のモル比が 7 : 3 : 11 となるように、硫化リチウム粉体及び五硫化二リン粉体を用いた。そして、全体として、Li、P 及び S のモル比が 7 : 3 : 13 となるように、硫黄粉末を更に添加して、合計量 1 g とした。これらの混合物を、アセトニトリル 10 mL、テトラヒドロフラン 10 mL 及びエタノール 0.05 mL からなる混合溶媒に添加し、次いで、室温で 2 分間攪拌し、固体電解質製造用原料組成物（以下、「組成物溶液 (SC1)」という）を得た。この組成物溶液 (SC1) では溶質がほぼ溶解していた。

次に、この組成物溶液に組成物溶液と同じ混合溶媒で含有する Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> の濃度を 1 mmol 1 % に希釈した液（以下、「組成物溶液 (SC2)」という）を調製し、実験例 1 と同様にして紫外可視吸収スペクトルを測定した（図 2 参照）。図 2 において、615 nm 附近に S<sub>3</sub>-ラジカルに起因する吸収が見られた。

#### 【0065】

10

20

30

40

50

その後、上記組成物溶液（S C 1）を減圧乾燥（130°C、1時間）することにより溶媒除去を行い、乾固物を得た。そして、得られた乾固物を、アルゴンガス雰囲気中、270°Cで1時間熱処理し、反応生成物（以下、「固体電解質（P S 1）」という）を得た。この固体電解質（P S 1）のX線回折測定を行って、図3のX線回折像を得た。図3において、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 結晶及び $\text{Li}_2\text{S}$ 結晶に由来するピークは確認されず、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶のみが確認された。29.6度±1度のピークの強度 $I^{29.6}$ と、23.7度±1度のピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{29.6}/I^{23.7}$ は1.29であった。

#### 【0066】

次に、実験例1と同様にして、固体電解質（P S 1）の固体<sup>31</sup>P-NMR測定を行い、図4の固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを得た。ピーク解析により図6を得た。この図6において、非晶性の $\text{PS}_{4^{3-}}$ に由来するピーク（89.8 ppm、半値幅1.1 kHz）、及び、非晶性の $\text{P}_2\text{S}_{7^{4-}}$ に由来するピーク（95.9 ppm、半値幅1.8 kHz）が見られ、中間体である $\text{P}_2\text{S}_{6^{4-}}$ に由来する110 ppm付近のピーク、結晶性の $\text{PS}_{4^{3-}}$ に由来するピーク、及び、結晶性の $\text{P}_2\text{S}_{7^{4-}}$ に由来するピークは見られなかった。非晶性の $\text{PS}_{4^{3-}}$ に由来するピークの面積、及び、非晶性の $\text{P}_2\text{S}_{7^{4-}}$ に由来するピークの面積の割合は、両者の合計を100%とした場合に、それぞれ、52.1%及び47.9%であった。

#### 【0067】

次に、上記と同様にして、固体電解質（P S 1）の導電率の温度依存性を評価した。導電率の温度依存性を示すグラフを図8に示す。室温（27°C）における固体電解質（P S 1）の導電率は1.2 mS/cmであり、固体電解質（L S 1）のそれよりも高かった。

#### 【0068】

実験例4（硫黄粉末の使用量を変化させた $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ の製造及び評価）  
原料全体としてのLi、P及びSのモル比が下記値となるように、硫黄粉末の使用量を変更して、実験例3と同様の操作を行い、4種の、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む固体電解質を得た。

固体電解質（P S 2）は、硫黄粉末を使用せず、全体としてLi、P及びSのモル比を7:3:11として製造した。本発明ではない方法により得られた固体電解質である。尚、減圧乾燥前の組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素及びS元素のモル比は、7:3:11であり、x=0、y=0である。

固体電解質（P S 3）：硫黄粉末を使用し、全体としてLi、P及びSのモル比を7:3:12.5として製造した。尚、減圧乾燥前の組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素及びS元素のモル比は、7:3:11であり、x=0、y=0である。

固体電解質（P S 4）：硫黄粉末を使用し、全体としてLi、P及びSのモル比を7:3:13.5として製造した。尚、減圧乾燥前の組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素及びS元素のモル比は、7:3:13.5であり、x=0、y=2.5である。

固体電解質（P S 5）：硫黄粉末を使用し、全体としてLi、P及びSのモル比を7:3:14.5として製造した。尚、減圧乾燥前の組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素及びS元素のモル比は、7:3:14.5であり、x=0、y=3.5である。

#### 【0069】

これらの固体電解質のX線回折測定を行って、図7のX線回折像を得た。図7から、固体電解質（P S 4）及び（P S 5）において、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 結晶及び $\text{Li}_2\text{S}$ 結晶に由来するピークは確認されず、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶のみが確認され、固体電解質（P S 2）及び（P S 3）において、 $\text{Li}_2\text{S}$ 結晶に由来するピークが確認された。固体電解質（P S 3）において、29.6度±1度のピークの強度 $I^{29.6}$ と、23.7度±1度のピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{29.6}/I^{23.7}$ は1.18であり、27.0度±1度のピークの強度 $I^{27.0}$ と、23.7度±1度のピークの強度 $I^{23.7}$ との比 $I^{27.0}/I^{23.7}$ は0.52であった。また、固体電解質（P S 4）及び（P S 5）において、 $I^{29.6}/I^{23.7}$ は、それぞれ、1.35及び1.23であった。

#### 【0070】

次に、上記と同様にして、固体電解質（P S 2）、（P S 3）、（P S 4）及び（P S 5）の導電率の温度依存性を評価した。導電率の温度依存性を示すグラフを図8に示す。室温（27°C）～90°Cにおいて、固体電解質（P S 1）、（P S 3）、（P S 4）及び（P S 5）の導電率は、固体電解質（P S 2）のそれよりも高かった。

また、使用した硫黄粉末をxモルとした場合に、横軸に硫黄のモル比、縦軸に室温（27°C）における導電率としたときのグラフを図9に示す。図9からも、原料全体としてのLi、P及びSのモル比が本発明の範囲外の固体電解質（P S 2）よりも、固体電解質（P S 1）、（P S 3）、（P S 4）及び（P S 5）の導電率が高いことが明らかである。

#### 【0071】

実験例5（エタノールの使用量を変化させたLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>の製造及び評価）

溶媒であるエタノールの使用量を下記のように変化させた以外は、実験例3と同様の操作を行い、4種の、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む固体電解質を得た。

固体電解質（E S 1）は、エタノールを使用せず、アセトニトリル10mL及びテトラヒドロフラン10mLを用いて製造した。本発明ではない方法により得られた固体電解質である。

固体電解質（E S 2）は、エタノールの使用量を0.01mLとして製造した。

固体電解質（E S 3）は、エタノールの使用量を0.1mLとして製造した。

固体電解質（E S 4）は、エタノールの使用量を0.4mLとして製造した。

#### 【0072】

固体電解質（E S 1）のX線回折測定を行ったところ、29.6度±1度のピークの強度I<sup>29.6</sup>と、23.7度±1度のピークの強度I<sup>23.7</sup>との比I<sup>29.6</sup>/I<sup>23.7</sup>

<sup>7</sup>は1.42であり、27.0度±1度のピークの強度I<sup>27.0</sup>と、23.7度±1度のピークの強度I<sup>23.7</sup>との比I<sup>27.0</sup>/I<sup>23.7</sup>は1.05であった。

#### 【0073】

得られた固体電解質（E S 1）～（E S 4）の交流インピーダンスを、Solartron社インピーダンスアナライザ「1260」（型式名）を用いて行った。測定温度は、室温（27°C）である。その結果を図10に示す。この交流インピーダンス測定により得られた抵抗値から導電率を算出したところ、固体電解質（E S 1）～（E S 4）の導電率は、それぞれ、0.042mS/cm、0.12mS/cm、0.056mS/cm及び0.032mS/cmであった。

#### 【0074】

実験例6（溶媒種を変化させたLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>の製造及び評価）

テトラヒドロフラン又はエタノールに代えて、他の溶媒を用いた以外は、実験例3と同様の操作を行い、5種の、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む固体電解質を得た。

#### 【0075】

実験例6-1として、テトラヒドロフランに代えて、テトラヒドロピランを用い、固体電解質（以下、「固体電解質（Y S 1）」という）を得た。

実験例6-2として、エタノール0.05mLに代えて、tert-ブチルアルコール0.2mLを用い、固体電解質（以下、「固体電解質（Y S 2）」という）を得た。

実験例6-3として、エタノール0.05mLに代えて、メタノール0.02mLを用い、固体電解質（以下、「固体電解質（Y S 3）」という）を得た。

実験例6-4として、テトラヒドロフランに代えて、ジメチルエーテルを用い、固体電解質（以下、「固体電解質（Y S 4）」という）を得た。

実験例6-5として、テトラヒドロフランに代えて、プロピオノ酸エチルを用い、固体電解質（以下、「固体電解質（Y S 5）」という）を得た。

#### 【0076】

得られた固体電解質（Y S 1）～（Y S 5）のX線回折測定を行って、図11のX線回折像を得た。図11から、固体電解質（Y S 1）～（Y S 3）において、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>結晶及びLi<sub>2</sub>S結晶に由来するピークは確認されず、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>結晶のみが確認された。固体電解質（Y S 1）、（Y S 2）及び（Y S 3）において、29.6度±1度のピ

10

20

30

40

50

ークの強度  $I^{29.6}$  と、23.7度±1度のピークの強度  $I^{23.7}$  との比  $I^{29.6}/I^{23.7}$  は、それぞれ、1.43、1.25及び1.23であった。また、固体電解質（YS4）及び（YS5）において、 $I^{29.6}/I^{23.7}$  は、それぞれ、1.18及び1.22であり、27.0度±1度のピークの強度  $I^{27.0}$  と、23.7度±1度のピークの強度  $I^{23.7}$  との比  $I^{27.0}/I^{23.7}$  は、それぞれ、0.41及び1.05であった。

#### 【0077】

更に、実験例4と同様にして、固体電解質（YS1）～（YS5）の交流インピーダンス測定を室温（27°C）で行った。その結果を図12に示す。この交流インピーダンス測定により得られた抵抗値から導電率を算出したところ、固体電解質（YS1）～（YS5）の導電率は、それぞれ、1.1mS/cm、0.86mS/cm、1.0mS/cm、0.7mS/cm及び0.3mS/cmであった。固体電解質（YS1）及び（YS3）の導電率は、実験例4の固体電解質（PS3）と同レベルであった。

#### 【0078】

実験例7（熱処理温度を変化させたLi<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>の製造及び評価）

原料全体としてのLi、P及びSのモル比が7：3：13.5となるように、硫黄粉末の使用量を変更して、組成物溶液を調製した後、この組成物溶液から脱溶媒し、得られた乾固物を、アルゴンガス雰囲気中、350°Cで1時間熱処理した以外は、実験例3と同様の操作を行い、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>を含む固体電解質（以下、「固体電解質（HS1）」という）を得た。この固体電解質（HS1）のX線回折測定を行って、図13のX線回折像を得た。図13において、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>結晶及びLi<sub>2</sub>S結晶に由来するピークは確認されず、Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>結晶のみが確認された。固体電解質（HS1）において、29.6度±1度のピークの強度  $I^{29.6}$  と、23.7度±1度のピークの強度  $I^{23.7}$  との比  $I^{29.6}/I^{23.7}$  は1.18であった。

#### 【0079】

次に、上記と同様にして、固体電解質（HS1）の導電率の温度依存性を評価した。上記固体電解質（PS4）の導電率とともに、温度依存性を示すグラフを図14に示す。室温（27°C）～90°Cにおいて、固体電解質（HS1）の導電率は、固体電解質（PS4）のそれよりも高かった。室温（27°C）における固体電解質（HS1）の導電率は、1.6mS/cmであった。

#### 【0080】

実験例8（従来の液相法によるLi<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>C1の製造及び評価）

Li、P及びSのモル比が3：1：4となるように、硫化リチウム粉体を0.180g、五硫化二リン粉体を0.290g秤量して、テトラヒドロフラン10mLに添加した。そして、これらの混合物を、25°Cで24時間マグネチックスターラーを用いて攪拌して、第一の前駆体用分散液を得た。

一方、硫化リチウム粉体を0.120g、塩化リチウム粉体を0.111g秤量して、エタノール10mLに添加した。そして、これらの混合物を、25°Cで24時間マグネチックスターラーを用いて攪拌して、第二の前駆体用分散液を得た。

次に、上記で得られた第一の前駆体用分散液と第二の前駆体用分散液とを混合した後、昇温し、50°Cで24時間攪拌し、固体電解質製造用原料組成物を得た。

その後、この固体電解質製造用原料組成物を減圧乾燥（80°C、12時間）することにより溶媒除去を行い、乾固物を得た。そして、得られた乾固物を、127MPaで一軸プレスしてペレット化した。得られたペレットを、550°Cで2時間熱処理し、反応生成物（以下、「固体電解質（CAR1）」という）を得た。本例の固体電解質の製造は乾燥アルゴンガス雰囲気中で行った。

#### 【0081】

この固体電解質（CAR1）のX線回折測定を行って、図15のX線回折像を得た。図15において、Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>C1の結晶だけでなく、原料のLi<sub>2</sub>S及びLiC1、副生成物であるLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が検出された。

10

20

30

40

50

また、上記と同様にして、固体電解質（C A R 1）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、1.80 mS/cmであった。

#### 【0082】

実験例9（本発明の方法によるL<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>C<sub>1</sub>の製造及び評価）

硫化リチウム粉体、五硫化ニリン粉体、塩化リチウム粉末及び硫黄粉末を用いた。L<sub>i</sub>、P、S及びC<sub>1</sub>のモル比が6:1:5:1となるように、硫化リチウム粉体、五硫化ニリン粉体及び塩化リチウムを用いた。そして、全体として、L<sub>i</sub>、P、S及びC<sub>1</sub>のモル比が6:1:12.5:1となるように、硫黄粉末を更に添加して、合計量1gとした。これらの混合物を、アセトニトリル10mL、テトラヒドロフラン10mL及びエタノール0.05mLからなる混合溶媒に添加し、次いで、室温で10分間攪拌し、固体電解質製造用原料組成物（以下、「組成物溶液（S C 3）」という）を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液（S C 3）の溶解物において、L<sub>i</sub>元素、P元素、S元素及びC<sub>1</sub>元素のモル比は、6:1:12.5:1であり、k=0、m=7.5、n=0である。

次に、この組成物溶液に組成物溶液と同じ混合溶媒で含有するL<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>C<sub>1</sub>の濃度を0.5mmol 1%に希釈した液（以下、「組成物溶液（S C 4）」という）を調製し、実験例1と同様にして紫外可視吸収スペクトルを測定した（図16参照）。図16において、615nm付近にS<sub>3</sub>-ラジカルに起因する吸収が見られた。

#### 【0083】

その後、上記組成物溶液（S C 3）を減圧乾燥（130°C、1時間）することにより溶媒除去を行い、乾固物を得た。そして、得られた乾固物を、アルゴンガス雰囲気中、550°Cで2時間熱処理し、反応生成物（以下、「固体電解質（P A R 1）」という）を得た。この固体電解質（P A R 1）のX線回折測定を行って、図15のX線回折像を得た。図15において、L<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>C<sub>1</sub>結晶に由来するピークが確認されたが、わずかに原料のL<sub>i</sub><sub>2</sub>S、極弱く副生成物であるL<sub>i</sub><sub>3</sub>P O<sub>4</sub>が検出された。

また、上記と同様にして、固体電解質（P A R 1）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、2.18 mS/cmであった。

#### 【0084】

実験例10（本発明に含まれない溶媒を用いたL<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>C<sub>1</sub>の製造及び評価）

L<sub>i</sub>、P、S及びC<sub>1</sub>のモル比が6:1:10:1となるように、硫化リチウム粉体、五硫化ニリン粉体、塩化リチウム粉体及び硫黄粉末を用い、更に、実験例9に用いた混合溶媒に代えて、アセトニトリル10mLのみを用いた以外は、実験例9と同様の操作を行い、反応生成物（以下、「固体電解質（C A R 2）」という）を得た。

この固体電解質（C A R 2）のX線回折測定を行って、図15のX線回折像を得た。図15において、L<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>C<sub>1</sub>結晶に由来するピークが確認されたが、原料のL<sub>i</sub><sub>2</sub>S及びL<sub>i</sub>C<sub>1</sub>も確認されこれらのピーク強度が高かった。

また、上記と同様にして、固体電解質（C A R 2）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、0.52 mS/cmであった。

#### 【0085】

実験例11（本発明によるL<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>B<sub>r</sub>の製造及び評価）

塩化リチウム粉体に代えて、臭化リチウム粉体を用いた以外は、実験例9と同様の操作を行い、固体電解質製造用原料組成物（以下、「組成物溶液（S C 5）」という）を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液（S C 5）の溶解物において、L<sub>i</sub>元素、P元素、S元素及びB<sub>r</sub>元素のモル比は、6:1:12.5:1であり、k=0、m=7.5、n=0である。

次に、この組成物溶液に組成物溶液と同じ混合溶媒で含有するL<sub>i</sub><sub>6</sub>P<sub>S</sub><sub>5</sub>B<sub>r</sub>の濃度を0.5mmol 1%に希釈した液（以下、「組成物溶液（S C 6）」という）を調製し、実験例1と同様にして紫外可視吸収スペクトルを測定した（図16参照）。図16において、615nm付近にS<sub>3</sub>-ラジカルに起因する吸収が見られた。

#### 【0086】

10

20

30

40

50

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（P A R 2）」）を得た。

この固体電解質（P A R 2）のX線回折測定を行って、図17のX線回折像を得た。図17において、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 結晶に由来するピークが確認された。

また、上記と同様にして、固体電解質（P A R 2）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、 $1.0 \text{ mS/cm}$ であった。

#### 【0087】

実験例12（本発明による $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ の製造及び評価）

塩化リチウム粉体に代えて、ヨウ化リチウム粉体を用いた以外は、実験例9と同様の操作（溶解）を行い、固体電解質製造用原料組成物（以下、「組成物溶液（S C 7）」）を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液（S C 7）の溶解物において、Li元素、P元素、S元素及びI元素のモル比は、6 : 1 : 12.5 : 1であり、k = 0, m = 7.5, n = 0である。

次に、この組成物溶液に組成物溶液と同じ混合溶媒で含有する $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ の濃度を0.5 mmol%に希釀した液（以下、「組成物溶液（S C 8）」）を調製し、実験例1と同様にして紫外可視吸収スペクトルを測定した（図16参照）。図16において、615 nm付近に $\text{S}_3^-$ ラジカルに起因する吸収が見られた。

#### 【0088】

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（P A R 3）」）を得た。

この固体電解質（P A R 3）のX線回折測定を行って、図17のX線回折像を得た。図17において、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ 結晶に由来するピークが確認された。

また、上記と同様にして、固体電解質（P A R 3）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、 $3.8 \times 10^{-3} \text{ mS/cm}$ であった。

#### 【0089】

実験例13（硫黄粉末の使用量を変化させた $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の製造及び評価）

硫黄粉末の使用量を変更して、実験例9と同様の操作を行い、3種の $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ を含む固体電解質を得た。

#### 【0090】

実験例13-1として、Li、P、S及びClのモル比が6 : 1 : 7.5 : 1となるように、硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体、塩化リチウム粉体及び硫黄粉末を用いた以外は、実験例9と同様の操作（溶解）を行い、固体電解質製造用原料組成物を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素、S元素及びCl元素のモル比は、6 : 1 : 7.5 : 1であり、k = 0, m = 2.5, n = 0である。

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（P A R 4）」）を得た。

#### 【0091】

実験例13-2として、Li、P、S及びClのモル比が6 : 1 : 10 : 1となるように、硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体、塩化リチウム粉体及び硫黄粉末を用いた以外は、実験例9と同様の操作（溶解）を行い、固体電解質製造用原料組成物を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素、S元素及びCl元素のモル比は、6 : 1 : 10 : 1であり、k = 0, m = 5, n = 0である。

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（P A R 5）」）を得た。

#### 【0092】

実験例13-3として、Li、P、S及びClのモル比が6 : 1 : 15 : 1となるように、硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体、塩化リチウム粉体及び硫黄粉末を用いた以外は、実験例9と同様の操作（溶解）を行い、固体電解質製造用原料組成物を得た。この組成

10

20

30

40

50

物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素、S元素及びCl元素のモル比は、6：1：15：1であり、k=0、m=10、n=0である。

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（PAR6）」）を得た。

#### 【0093】

これらの固体電解質（PAR4）、（PAR5）及び（PAR6）のX線回折測定を行って、図18のX線回折像を得た。図18から、固体電解質（PAR4）、（PAR5）及び（PAR6）のいずれにおいても、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 結晶が確認されたが、わずかに原料の $\text{Li}_2\text{S}$ 、極弱く副生成物である $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が検出された。  
10

また、上記と同様にして、固体電解質（PAR4）、（PAR5）及び（PAR6）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、それぞれ、1.79 mS/cm、1.45 mS/cm及び1.25 mS/cmであった。

#### 【0094】

実験例14（本発明の方法による $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の製造及び評価）

硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体、塩化リチウム粉末及び硫黄粉末を用いた。Li、P、S及びClのモル比が5.5：1：4.5：1.5となるように、硫化リチウム粉体、五硫化二リン粉体及び塩化リチウムを用いた。そして、全体として、Li、P、S及びClのモル比が5.5：1：9.5：1.5となるように、硫黄粉末を更に添加して、合計量1gとした。これらの混合物を、アセトニトリル10mL、テトラヒドロフラン10mL及びエタノール0.05mLからなる混合溶媒とともに用いた以外は、実験例9と同様の操作（溶解）を行い、固体電解質製造用原料組成物を得た。この組成物溶液では溶質がほぼ溶解していた。また、この組成物溶液の溶解物において、Li元素、P元素、S元素及びCl元素のモル比は、5.5：1：9.5：1.5であり、k=0.5、m=5、n=0.5である。  
20

その後、実験例9と同様の操作（減圧乾燥及び熱処理）を行って、反応生成物（以下、「固体電解質（PAR7）」）を得た。

#### 【0095】

得られた固体電解質（PAR7）のX線回折測定を行って、図18のX線回折像を得た。

図18から、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 結晶が確認されたが、 $\text{Li}_2\text{S}$ は検出されなかった。  
30

また、上記と同様にして、固体電解質（PAR7）の室温（27°C）における導電性を測定したところ、1.68 mS/cmであった。

#### 【0096】

### 3. 定電流充放電サイクル試験

実験例15

実験例1で作製した固体電解質（LS1）、実験例2で作製した固体電解質（BM1）及び実験例3で作製した固体電解質（PS1）を、それぞれ、室温において、圧力256MPaで一軸プレスを行い、両面にLi金属を張り付けることで、下記の、対称構造を有するセル3種を作製した。

- (ア) Li | 固体電解質（LS1） | Li
- (イ) Li | 固体電解質（BM1） | Li
- (ウ) Li | 固体電解質（PS1） | Li

次いで、室温（27°C）及び電流値0.1mA/cm<sup>2</sup>の条件下、1時間ごとに電圧を反転させるサイクル試験を行い、サイクル特性を評価した。その結果を、図19、図20及び図21に示す。（イ）の場合、20時間以内で短絡を生じた（図20参照）。また、（ア）の場合、400時間経過後、電圧が34mVまで上昇したのに対し、（ウ）の場合、電圧上昇は15mVに抑えられた。  
40

#### 【0097】

### 4. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を含む複合体及びリチウミオン電池の製造並びに評価

固体電解質及び活物質（Sigma-Aldrich社製TiS<sub>2</sub>粉末、純度99.9%）

10

20

30

40

50

) からなる複合体を製造し、電子顕微鏡観察及び元素分析を行った。その後、得られた複合体を電極の形成に用いてリチウムイオン電池を作製し、充放電試験を行った。

#### 【0098】

##### 実験例16（複合体の製造）

実験例3で製造した、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  製造用の組成物溶液（SC1）を減圧乾燥（130°C、1時間）することにより溶媒除去を行い、乾固物（以下、「乾固物（D）」）というを得た。次いで、この乾固物（D）と活物質とを、質量比50:50で、乳鉢及び乳棒を用いて混合し、この混合物を、アルゴンガス雰囲気中、270°Cで1時間熱処理して複合体（以下、「複合体（CM1）」）というを得た。

一方、実験例2で得られた固体電解質（BM1）と活物質とを、質量比50:50で、乳鉢及び乳棒を用いて混合し、複合体（以下、「複合体（CM2）」）というを得た。

#### 【0099】

複合体（CM1）の電子顕微鏡画像を図22に示す。また、電子顕微鏡に併設されたEDSによるマッピング画像を図23～図25に示す。図23は、S元素（白色部）のマッピング画像、図24は、P元素（白色部）のマッピング画像、図25は、Ti元素（白色部）のマッピング画像である。図22から、 $\text{TiS}_2$ 上に電解質粒子と思われる粒子が全体を覆っており、図23～図25から、 $\text{TiS}_2$ 上に均一にP原子が分布していることが分かる。これは、組成物溶液（SC1）の乾固物（D）及び活物質（ $\text{TiS}_2$ ）を熱処理する際に、乾固物（D）に含まれた過剰の硫黄が溶融して、蒸発することで固体電解質が活物質（ $\text{TiS}_2$ ）に吸着、コートされたことによると考えている。

次に、複合体（CM2）の電子顕微鏡画像を図26に示す。また、EDSによるマッピング画像を図27～図29に示す。図27は、S元素（白色部）のマッピング画像、図28は、P元素（白色部）のマッピング画像、図29は、Ti元素（白色部）のマッピング画像である。図26から、 $\text{TiS}_2$ 上に、固体電解質（BM1）と思われる粒子は少なく、図27～図29から、固体電解質（BM1）に起因するP元素の分布がまだらであることが分かる。

#### 【0100】

##### 実験例17（固体電解質（HS1）を含むリチウムイオン電池の製造及び評価）

ステンレス軸（円板形状、半径5mm）とポリエーテルエーテルケトン（PEEK）製の筒状体に固体電解質（HS1）の粉末を封入し、一軸油圧プレス機を用いて加圧成形することで、電解質層用予備成形体とした。

その後、この電解質層用予備成形体の一方の表面側の全体に、上記で得られた複合体（CM1）10mgを充填し、一軸油圧プレス機を用いて256MPaで加圧成形を行い、板状の正極電極とした。更に、電解質層用予備成形体の他方の面に、負極電極用の $\text{Li}-\text{In}$ 合金箔（厚さ0.1mm、直径8mm）を張り付け、正極電極、電解質層及び負極電極を、順次、備える、全固体形のリチウムイオン電池を得た。

次に、このリチウムイオン電池を収納した筒状体の両側から、それぞれ、ステンレスニッケルの導通部を挿入し、治具で固定して、測定セルを得た。この測定セルをガラス容器に封入し、ガラス容器内の気体をアルゴンガスに置換して、充放電試験を行った。充放電試験は、測定セルを含むガラス容器を、30°Cに設定した電気炉に入れ、NAGANO社製充放電装置「BTS-2004H」（型式名）を用い、（1.0-2.4V vs  $\text{Li}-\text{In}$ 、C率：0.1C）の条件で行った。その結果を図30に示す。

#### 【0101】

また、複合体（CM1）に代えて、複合体（CM2）を用い、同様にして全固体形のリチウムイオン電池を作製し、充放電試験を行った。その結果を図30に併記した。

#### 【0102】

図30から、メカニカルミリング法による固体電解質を含む複合体（CM2）を用いたリチウムイオン電池の充電容量は195mA h/g、放電容量は218mA h/gであるのに対して、本発明の方法による固体電解質を含む複合体（CM1）を用いたリチウムイオン電池の充電容量は222mA h/g、放電容量は226mA h/gであり、充放電特性

10

20

30

40

50

に優れることが分かった。

**【0103】**

5. アルジロダイト型固体電解質を含むリチウムイオン電池の製造及び評価

実験例9で製造した固体電解質（P A R 1）又は実験例8で製造した固体電解質（C A R 1）と、活物質（1質量%N b コートL i N i<sub>0.33</sub>M n<sub>0.33</sub>C o<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>（N M C））とを用いて、複合体を作製し、この複合体を正極形成に用いてリチウムイオン電池を作製した。

**【0104】**

実験例18（L i<sub>6</sub>P S<sub>5</sub>C 1を含むリチウムイオン電池の製造及び評価）

固体電解質（P A R 1）と活物質とを、質量比30：70で、乳鉢及び乳棒を用いて混合し、10m gの複合体（以下、「正極複合体（C P A R 1）」という）を得た。次いで、80m gのL i<sub>5.5</sub>P S<sub>4.5</sub>C 1<sub>1.5</sub>（固体電解質）粉末を、127M P aで一軸プレスし、ペレットを作製した。得られたペレットの片面に10m gの正極複合体（C P A R 1）を充填し、255M P aで一軸プレスした。そして、ペレットの他面側に、L i箔及びI n箔を、順次、張り、127M P aでプレスすることにより、リチウムイオン電池（以下、「リチウムイオン電池（B P A R 1）」という）を作製した。

一方、固体電解質（P A R 1）に代えて、固体電解質（C A R 1）を用い、上記と同様の操作を行って、リチウムイオン電池（以下、「リチウムイオン電池（B C A R 1）」という）を作製した。

**【0105】**

これらのリチウムイオン電池（B P A R 1）及び（B C A R 1）を、それぞれ、電流密度0.13mA/c m<sup>2</sup>、電圧範囲2.0-3.8V（v s. L i-I n）、動作温度30°Cの充放電試験に供した。その結果、リチウムイオン電池（B P A R 1）の初回放電容量は、143mA h/gであり、リチウムイオン電池（B C A R 1）の初回放電容量は、112mA h/gであった（図31参照）。

**【産業上の利用可能性】**

**【0106】**

本発明に係る固体電解質及び複合体は、パソコン、カメラ等の家電製品や、電力貯蔵装置、携帯電話機等の携帯型電子機器又は通信機器、パワーツール等の電動工具等の電源、更には、電気自動車（E V）、ハイブリッド電気自動車（H E V）等に搭載される大型電池を構成する全固体リチウム電池の電極の形成材料として好適である。

**【符号の説明】**

**【0107】**

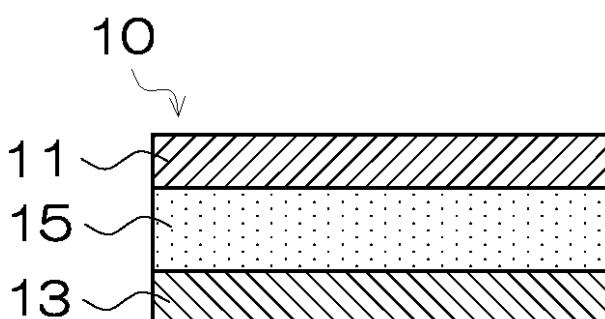
10：全固体リチウム電池

11：正極

13：負極

15：電解質層

**【図1】**



10

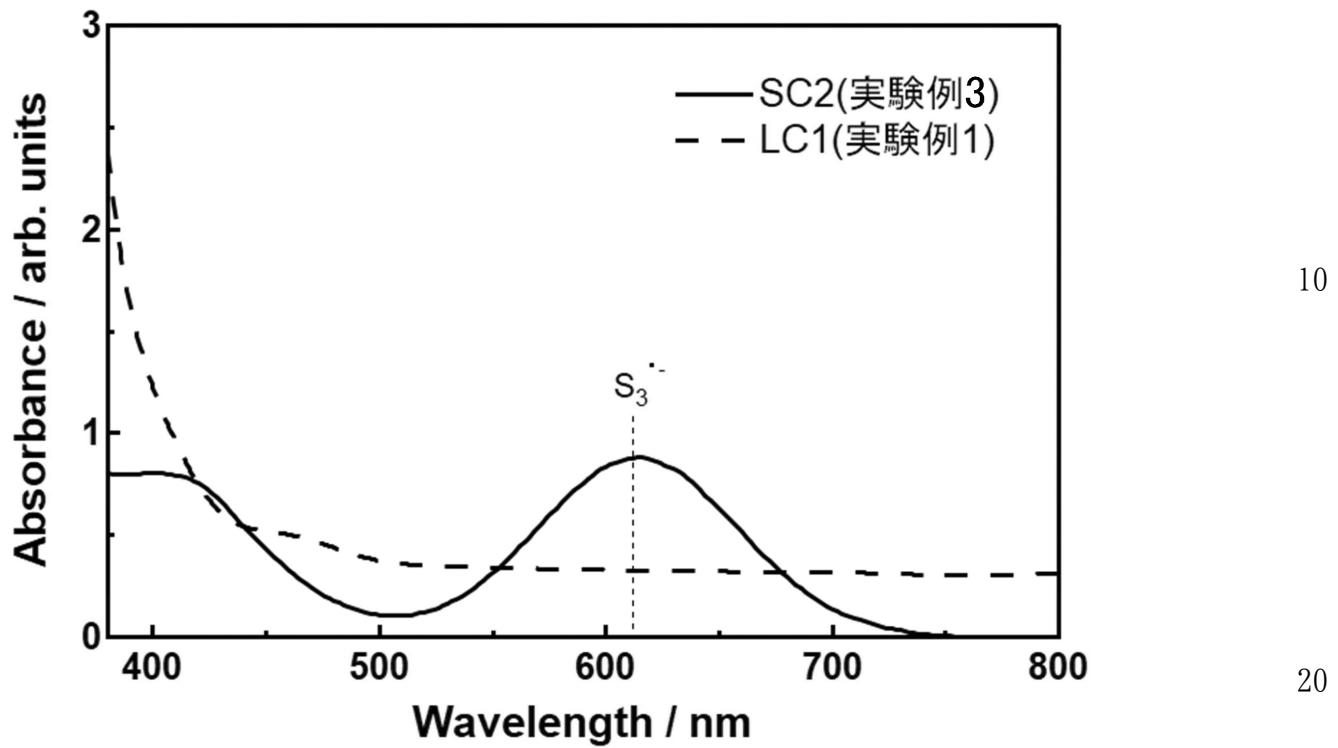
20

30

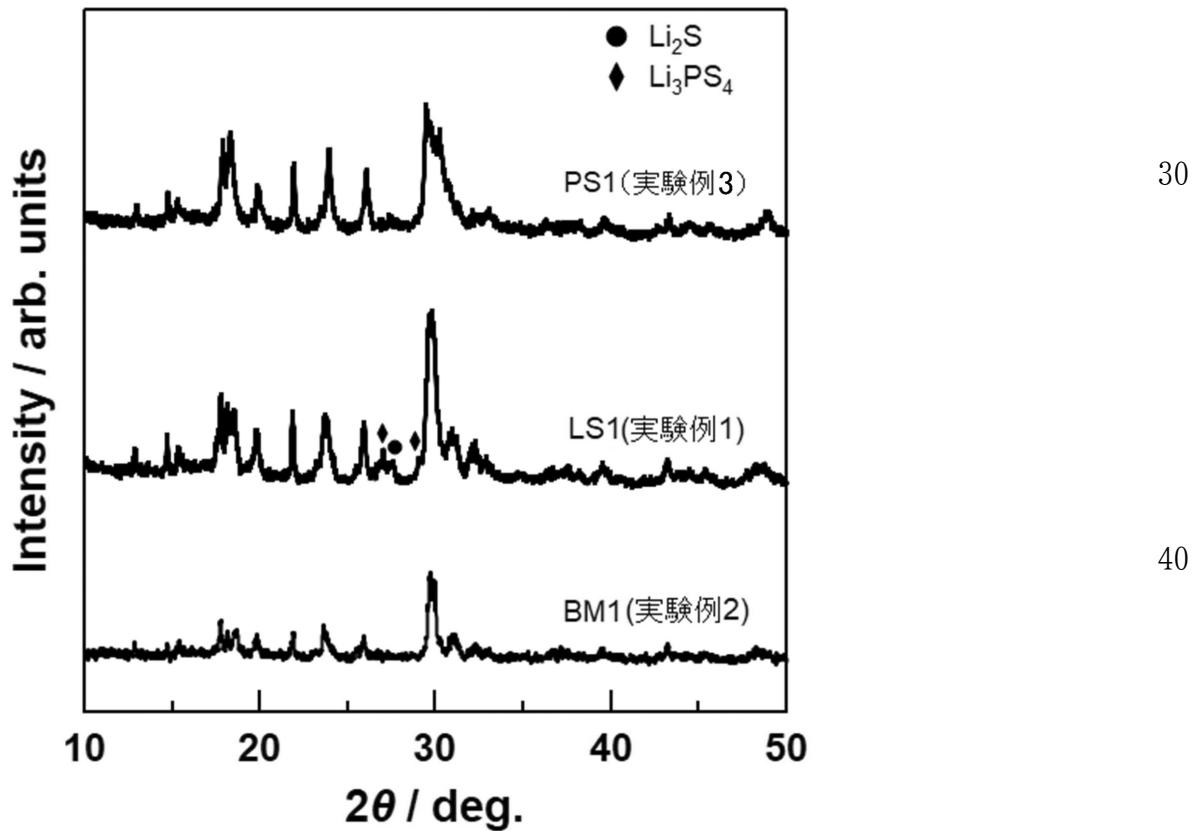
40

50

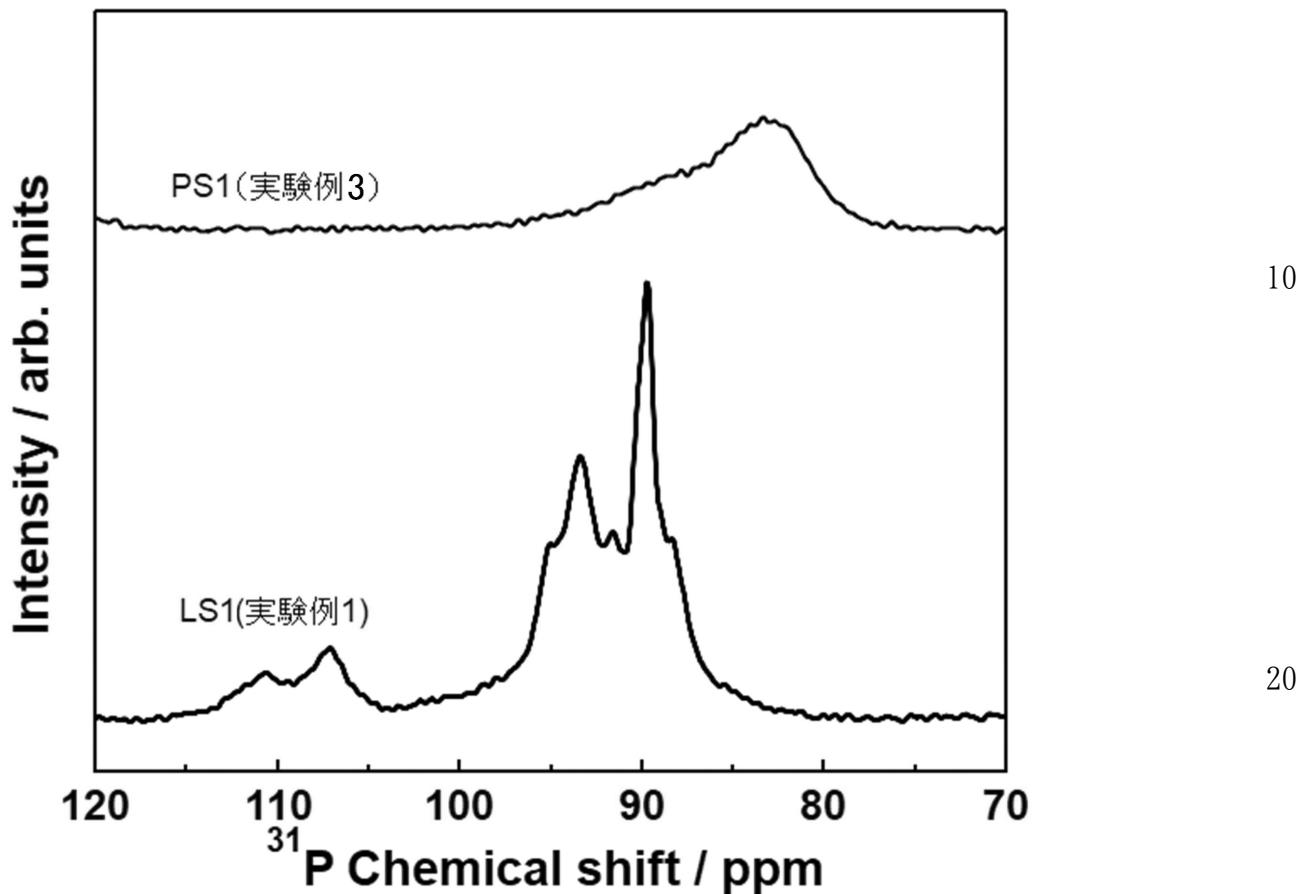
【図2】



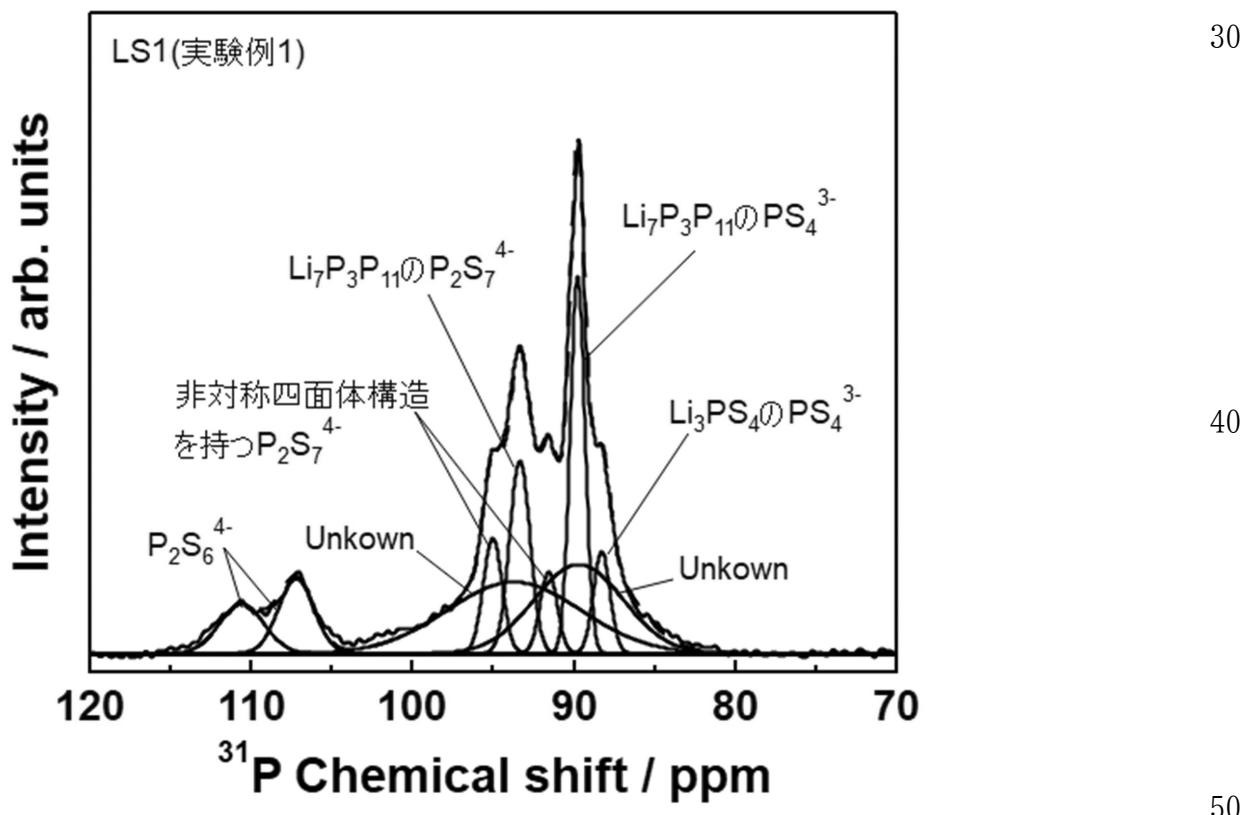
【図3】



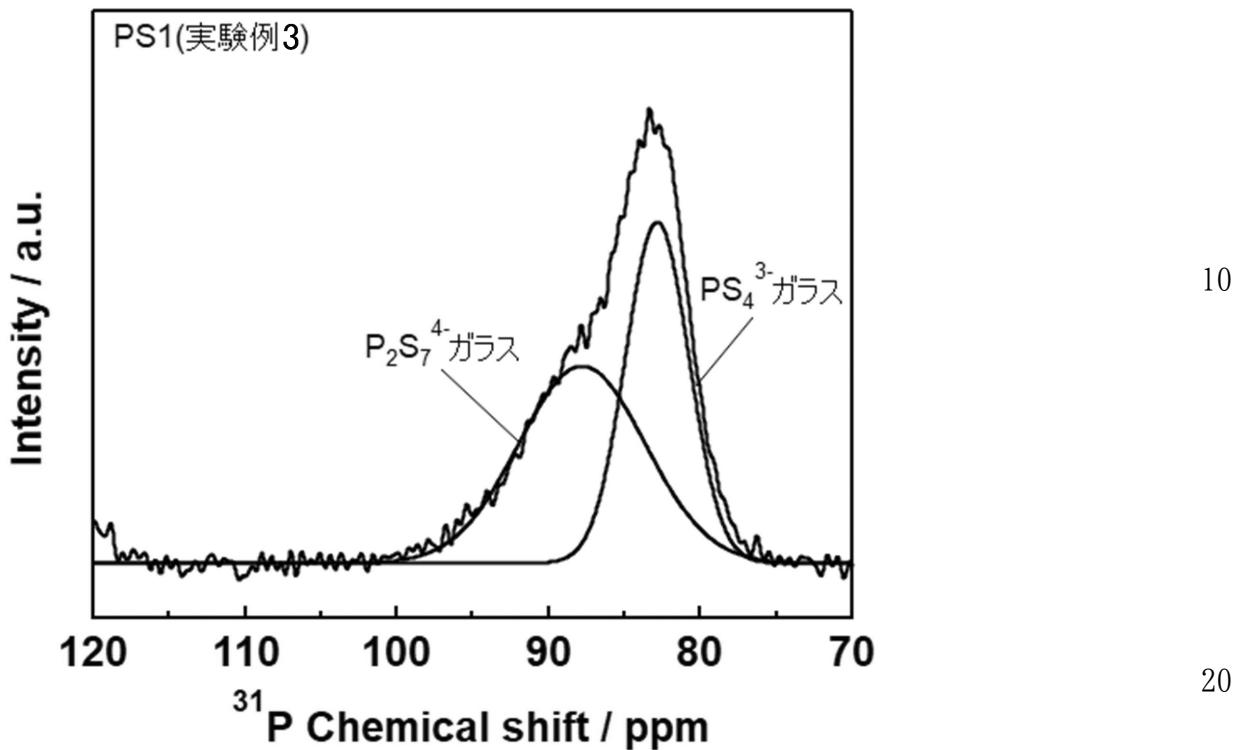
【図4】



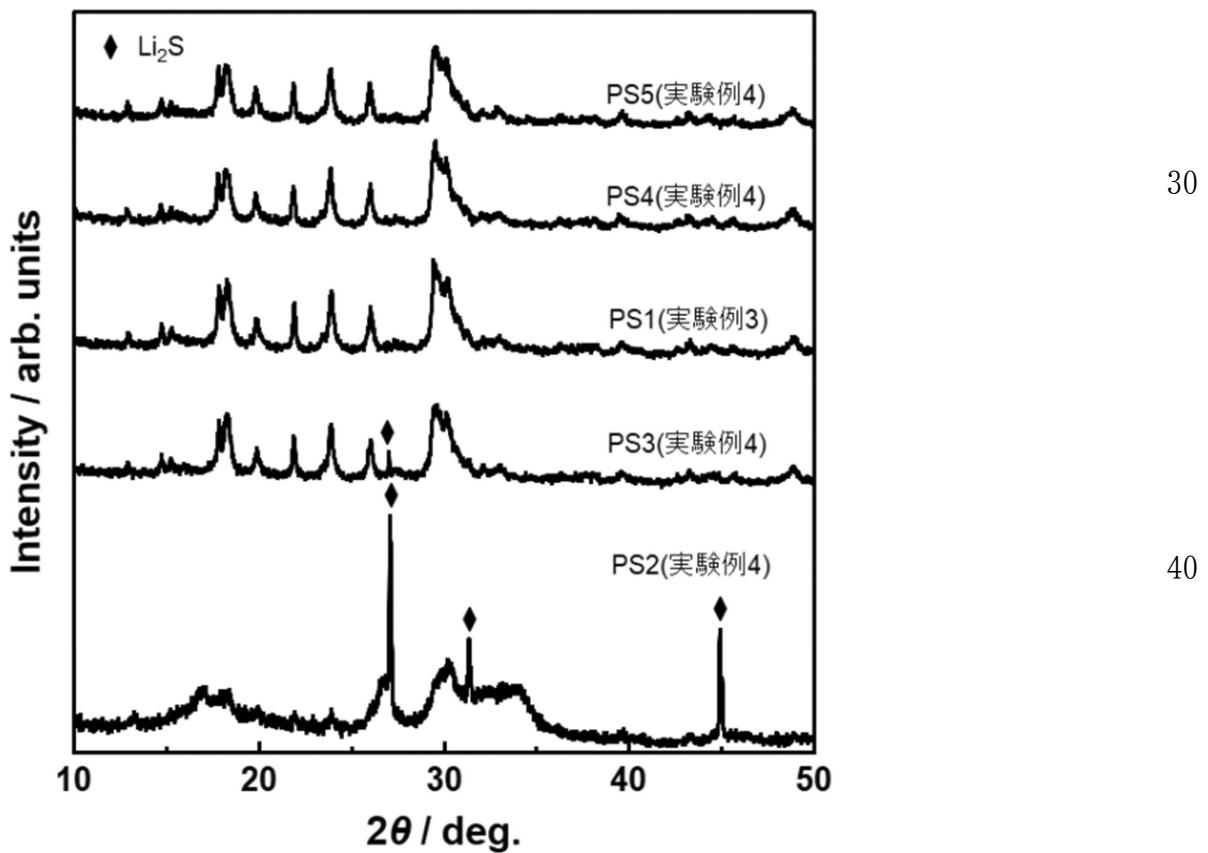
【図5】



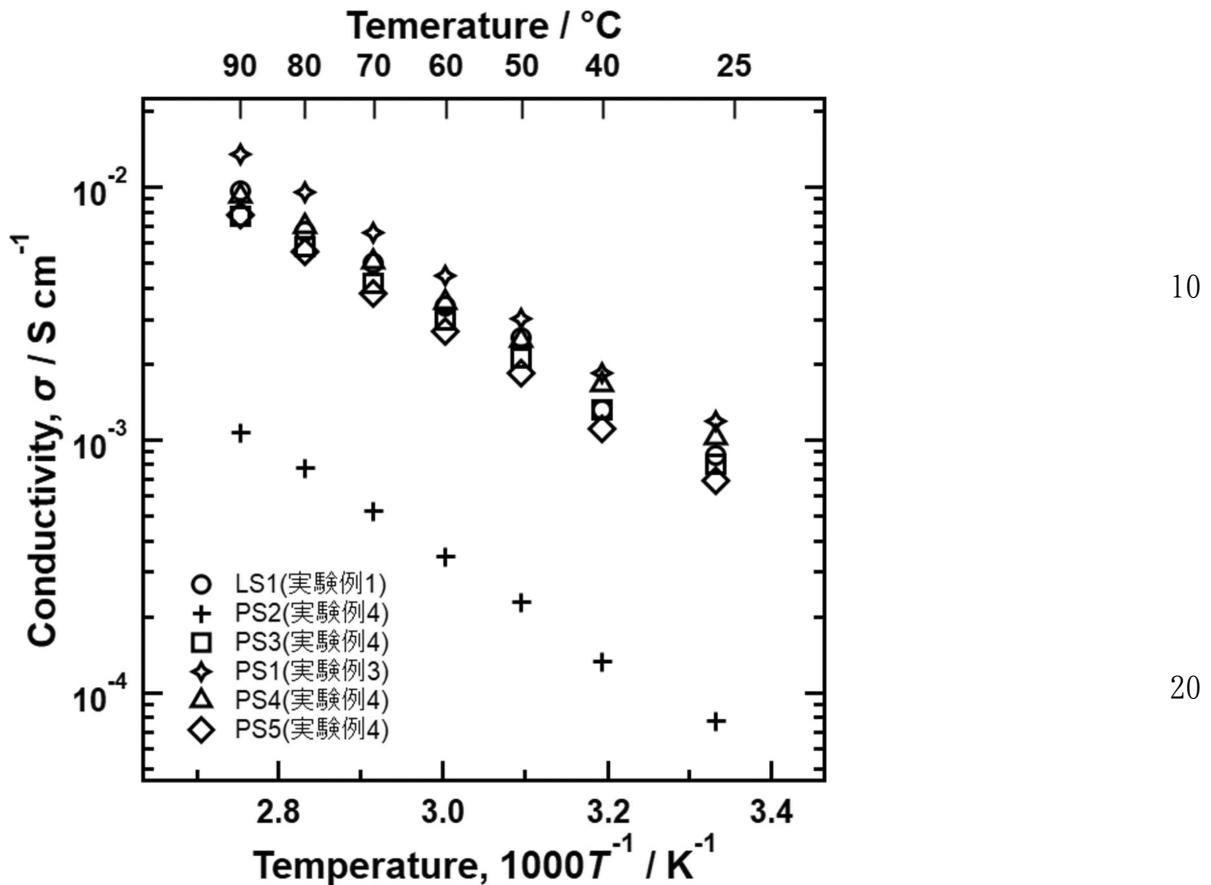
【図6】



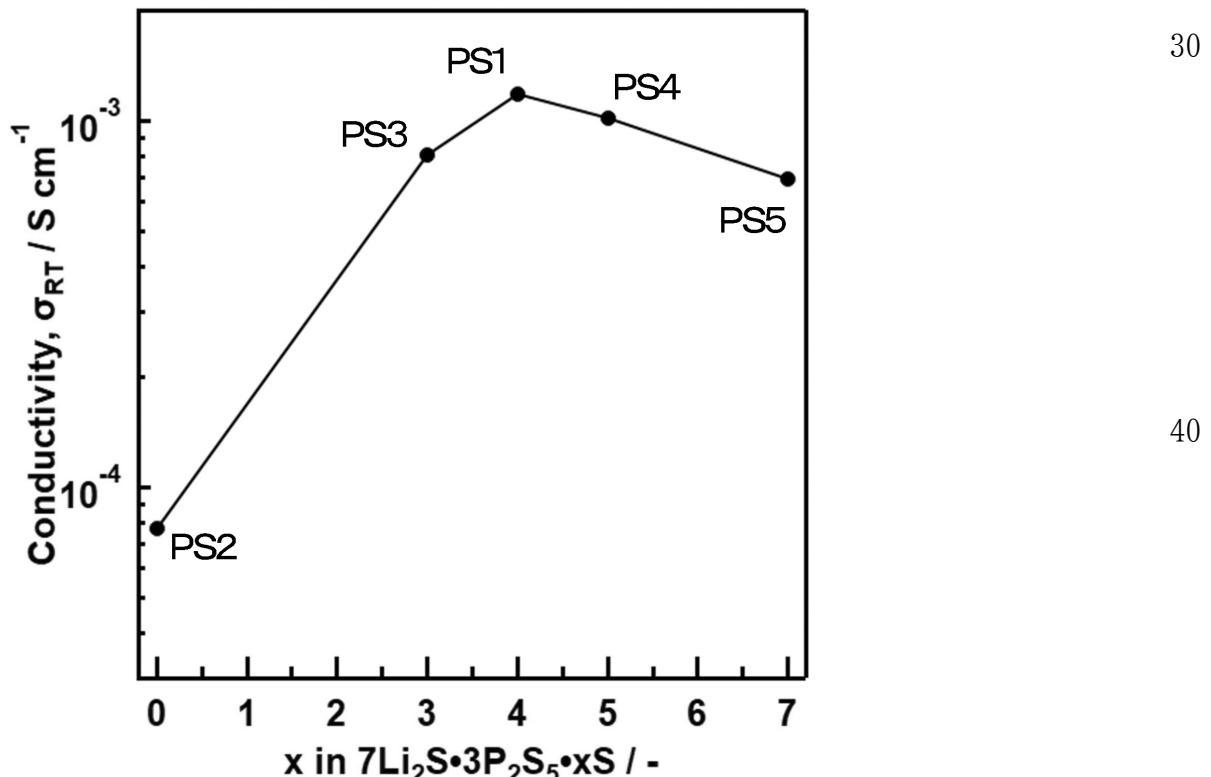
【図7】



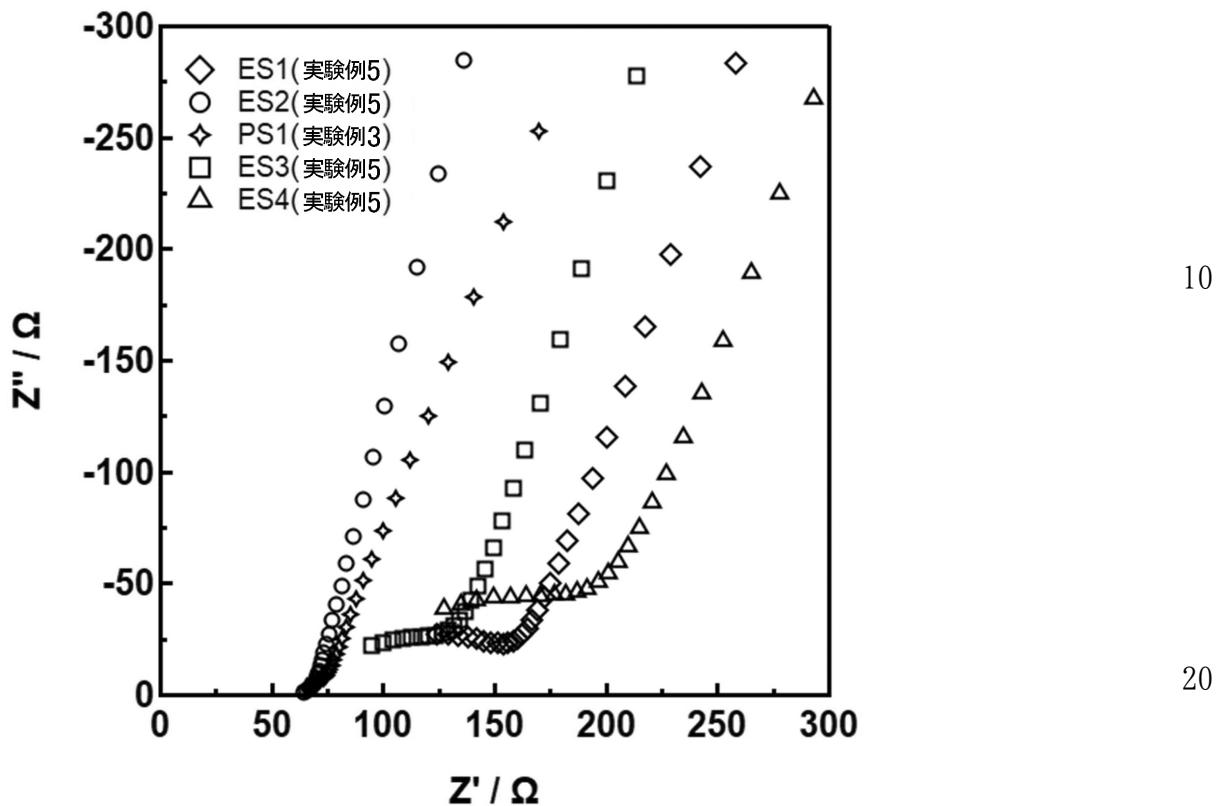
【図8】



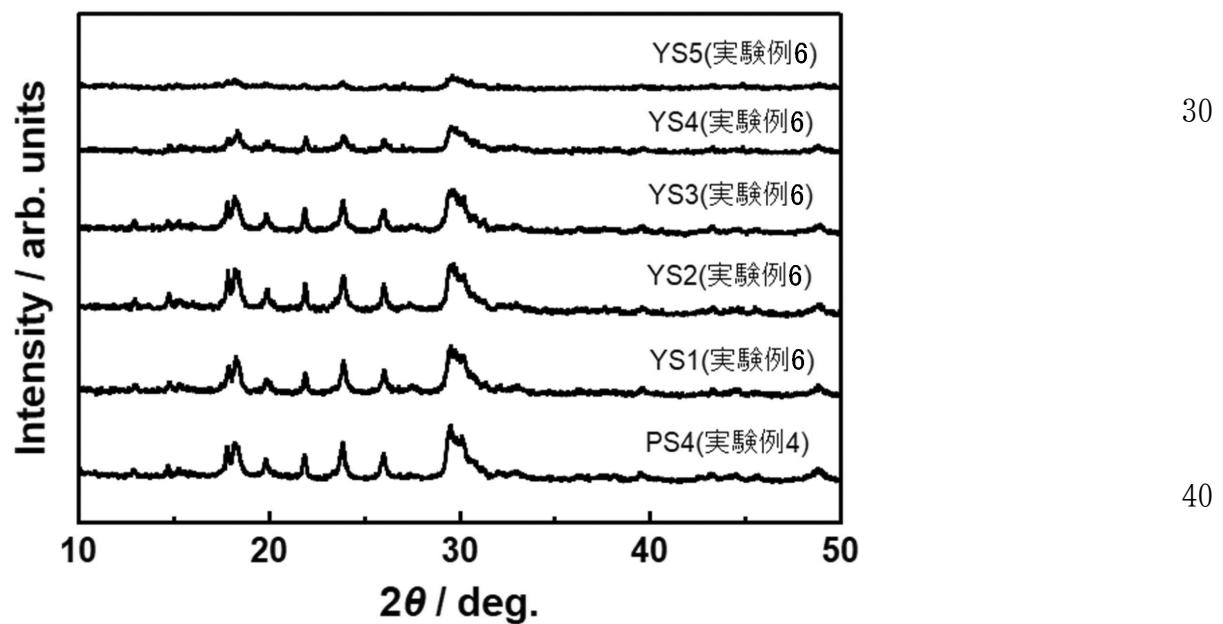
【図9】



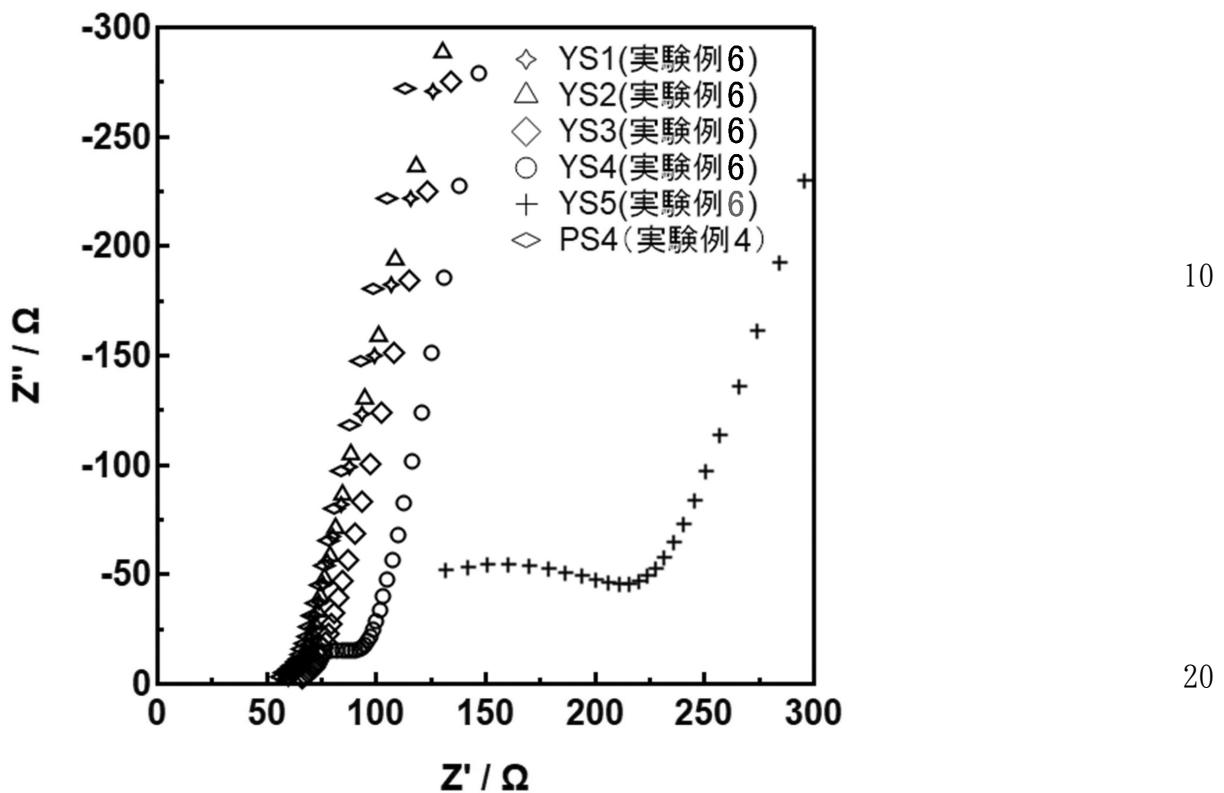
【図10】



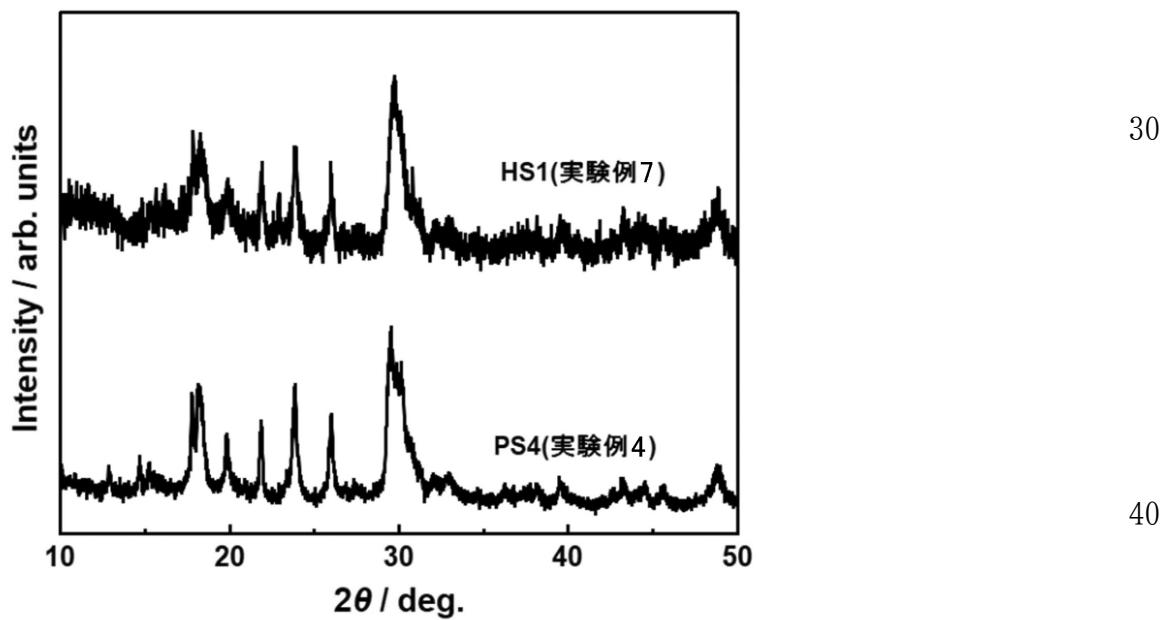
【図11】



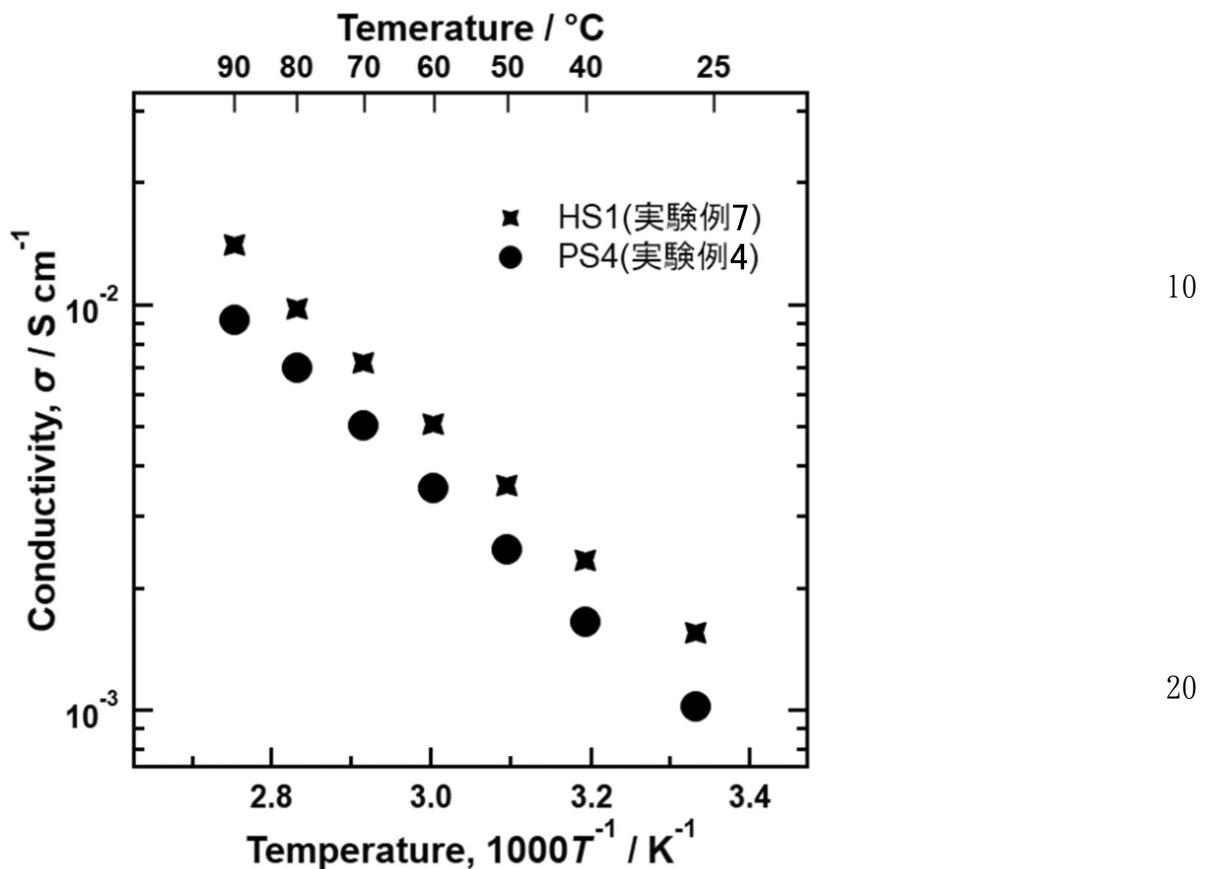
【図12】



【図13】



【図14】

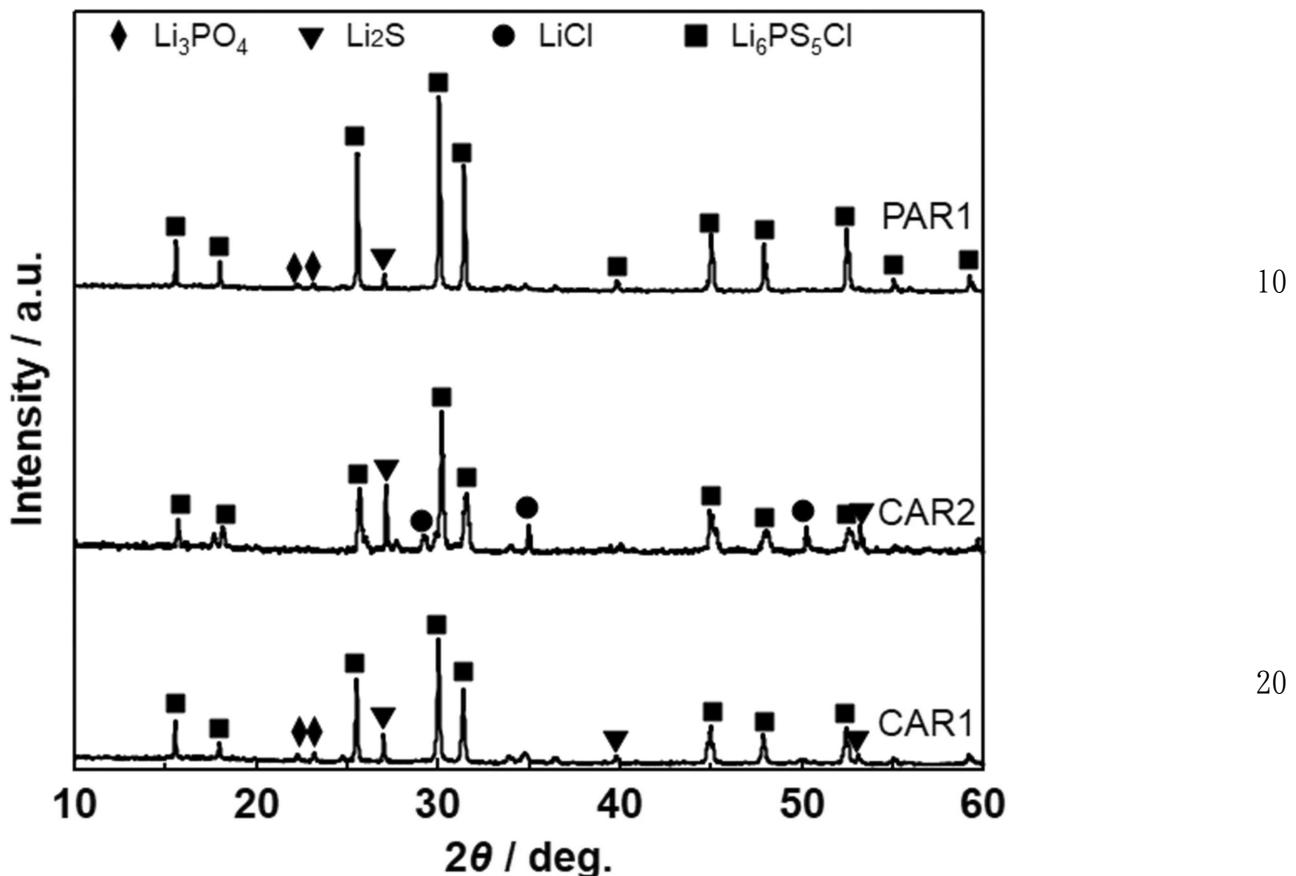


30

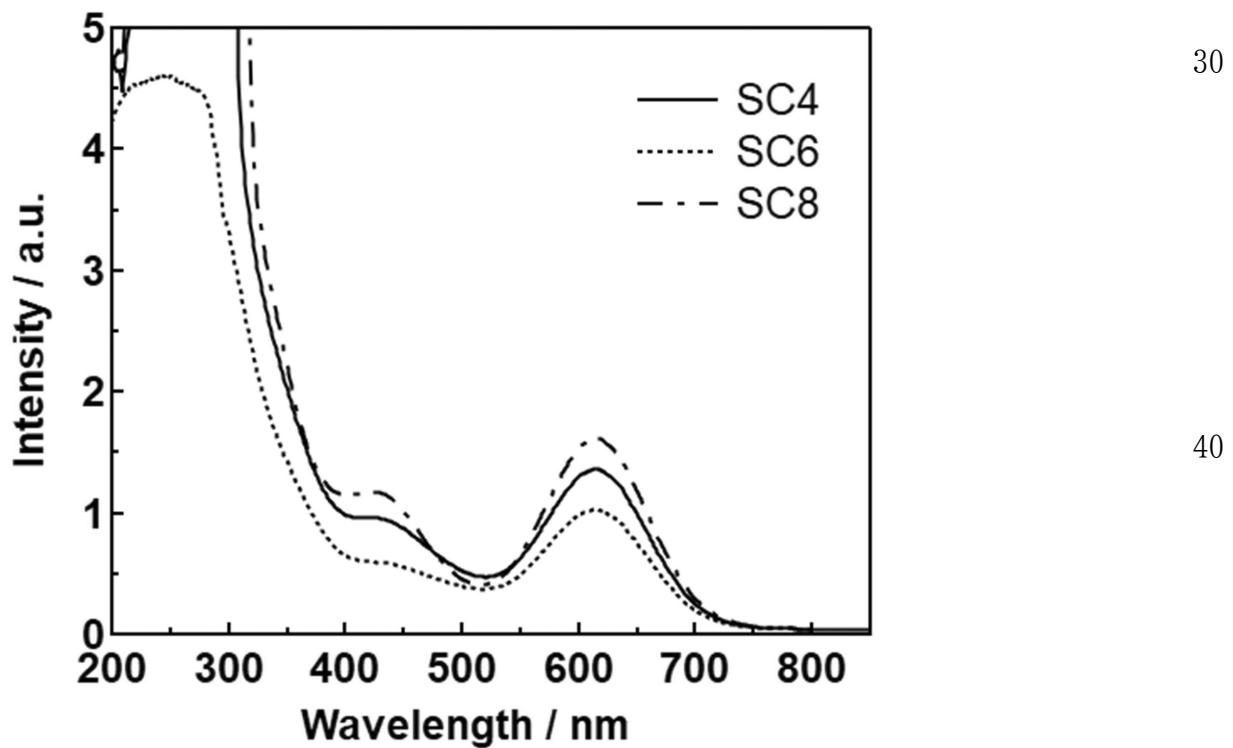
40

50

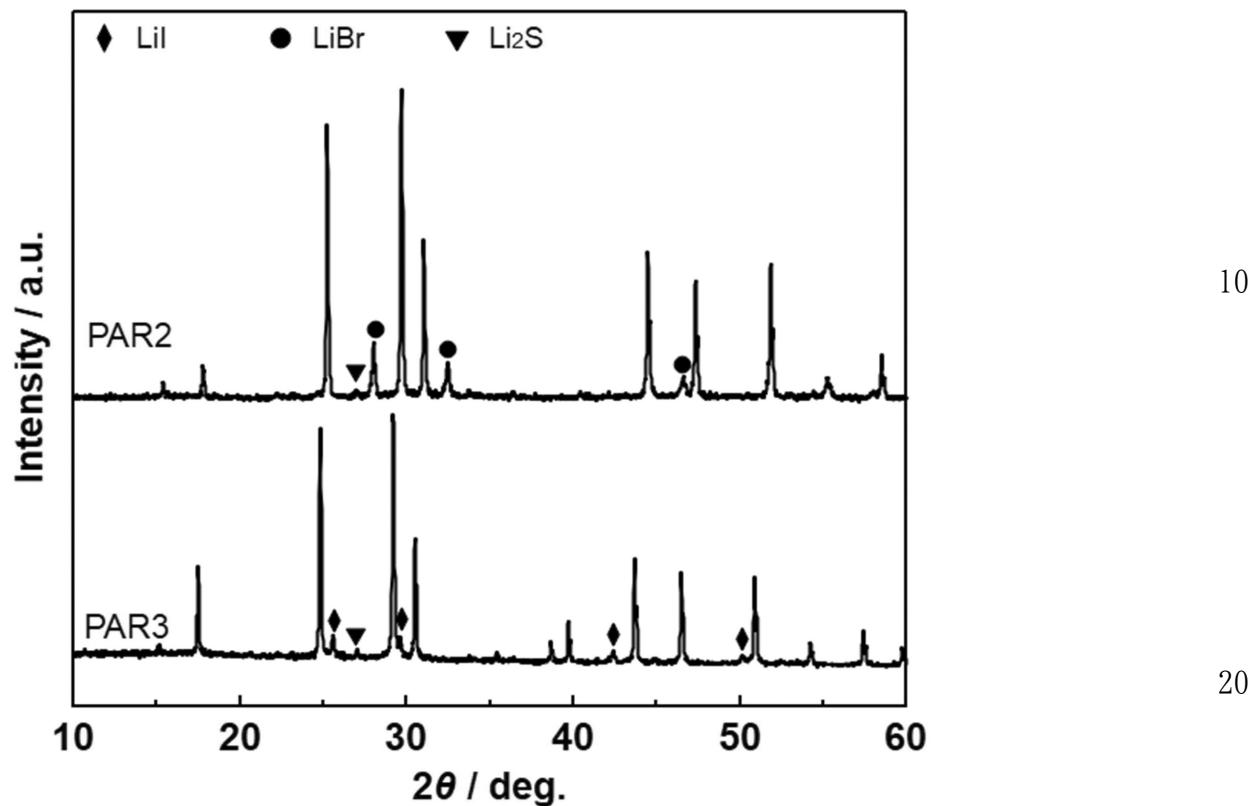
【図15】



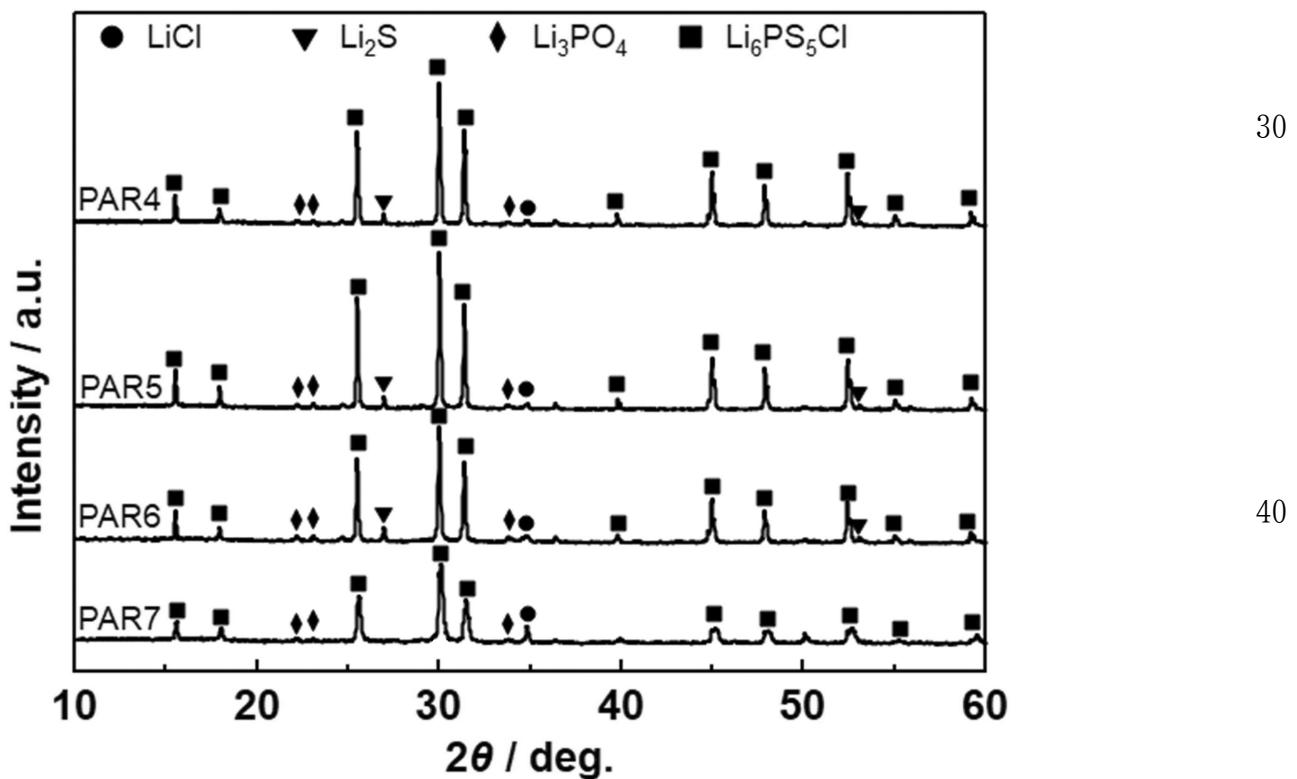
【図16】



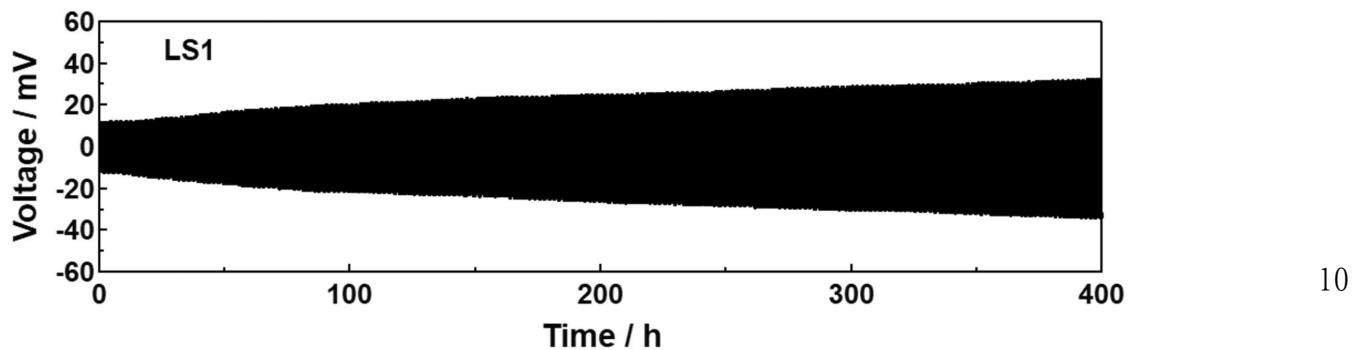
【図17】



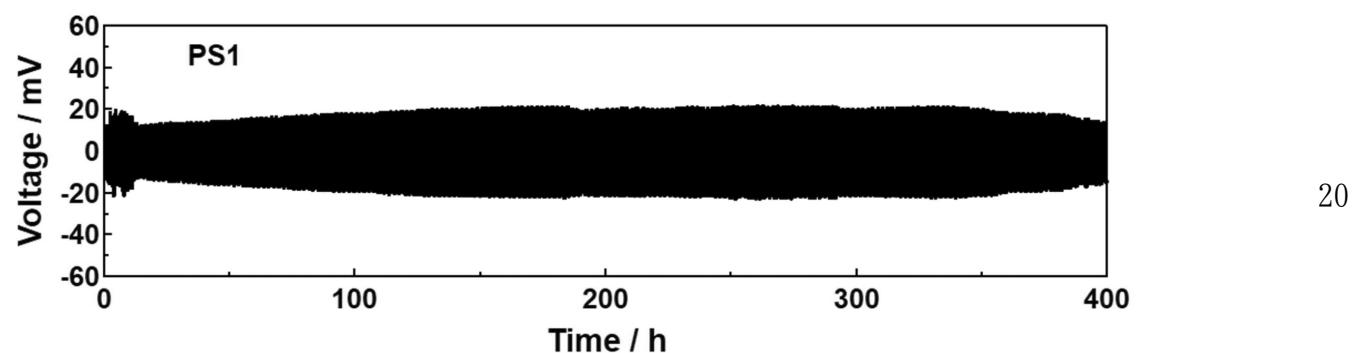
【図18】



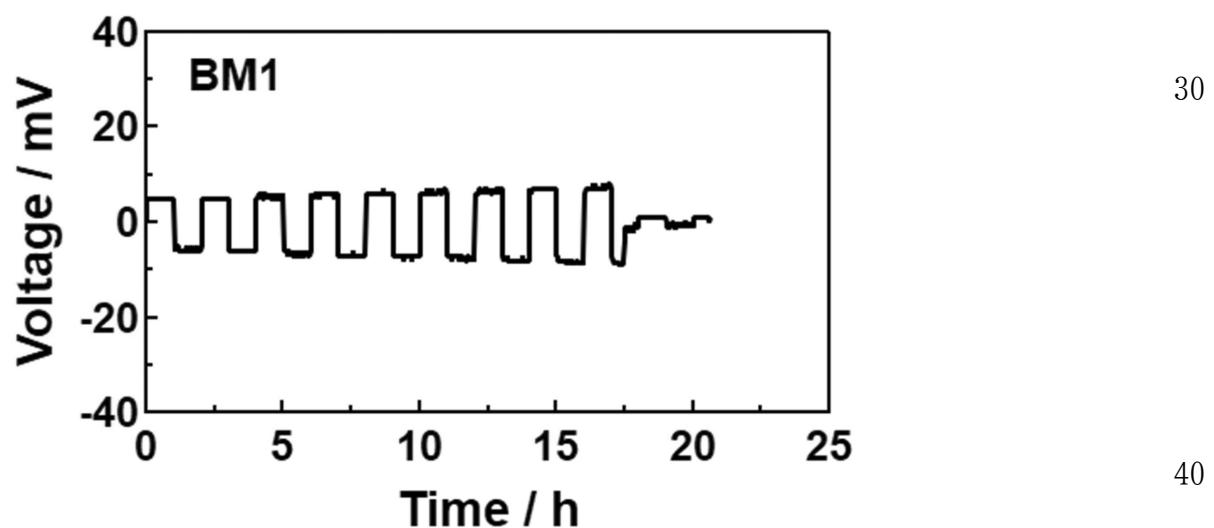
[図 19]



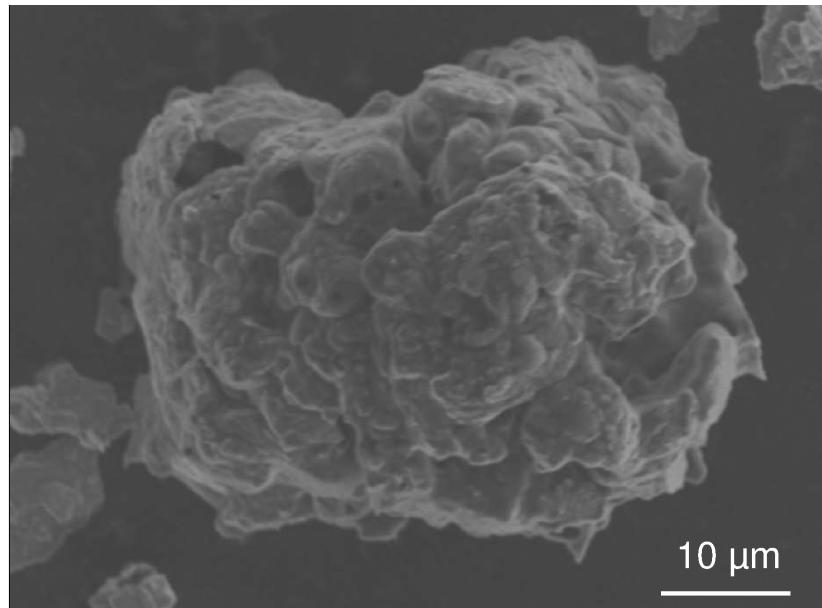
[図 20]



[図 21]

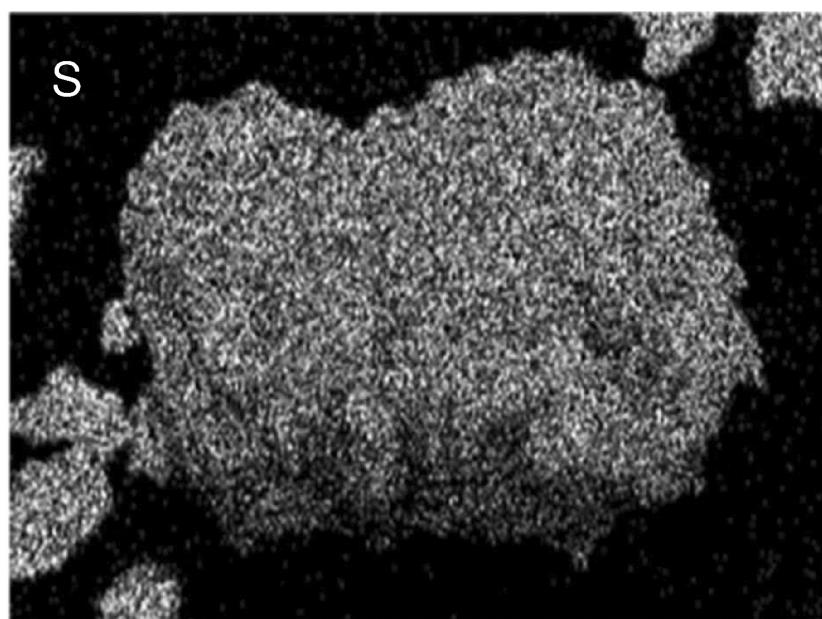


[図22]



10

[図23]



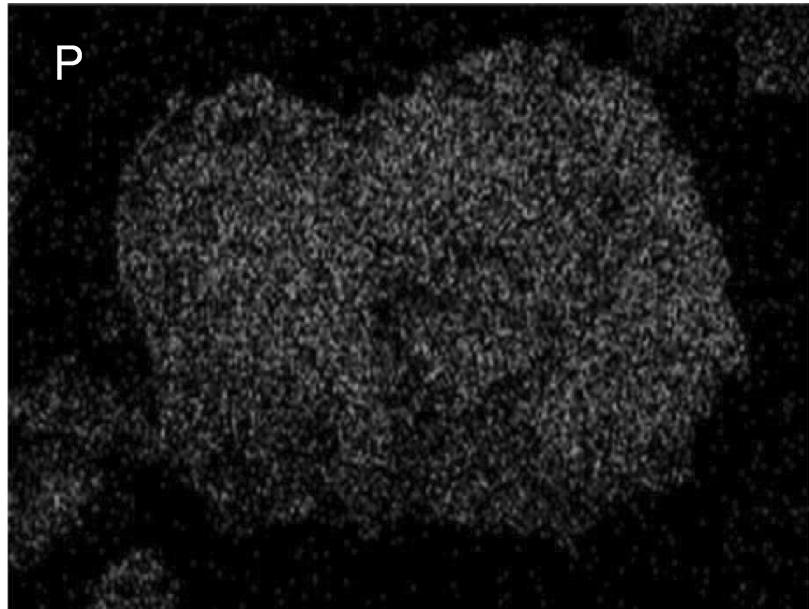
20

30

40

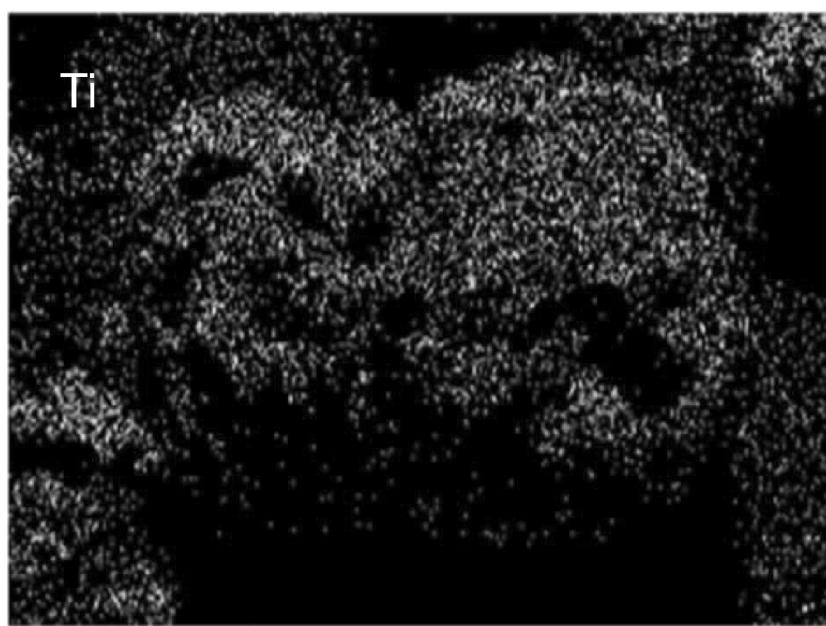
50

【図24】



10

【図25】



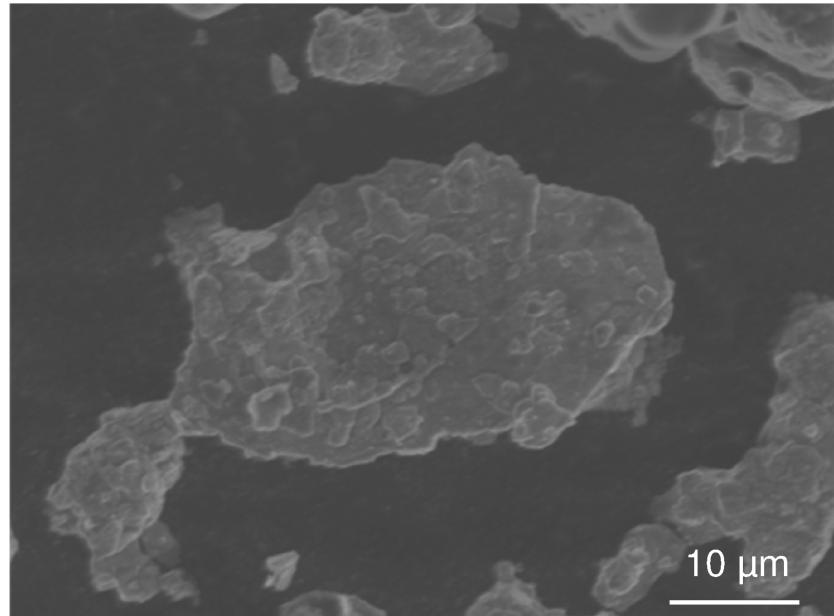
20

30

40

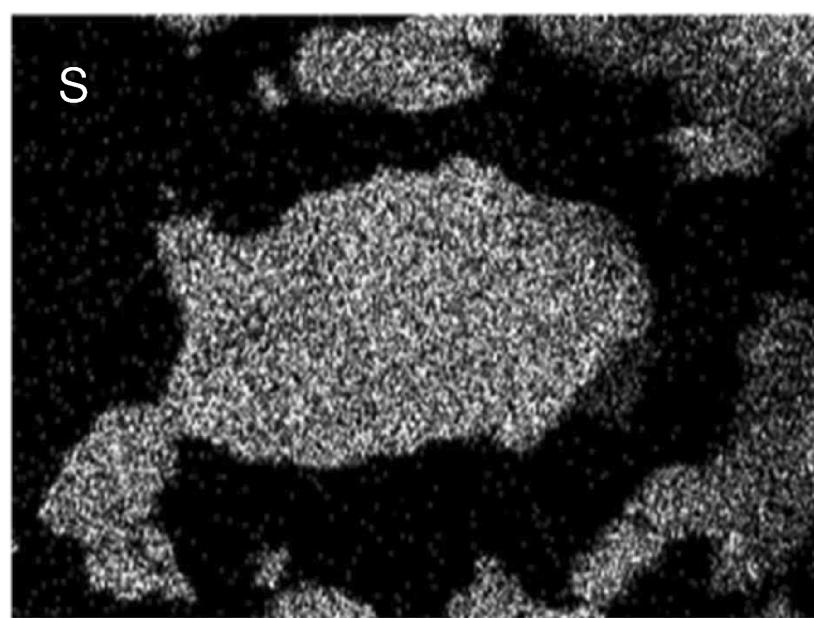
50

【図26】



10

【図27】



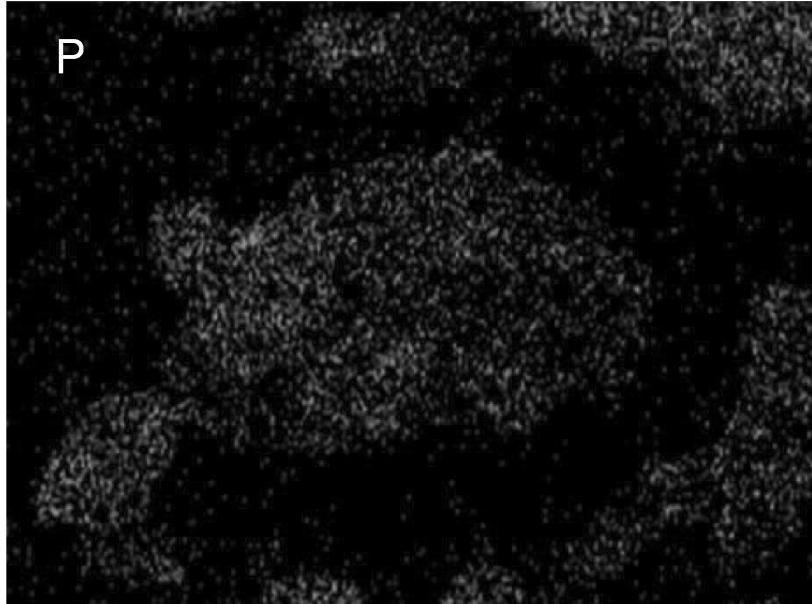
20

30

40

50

【図28】



10

【図29】



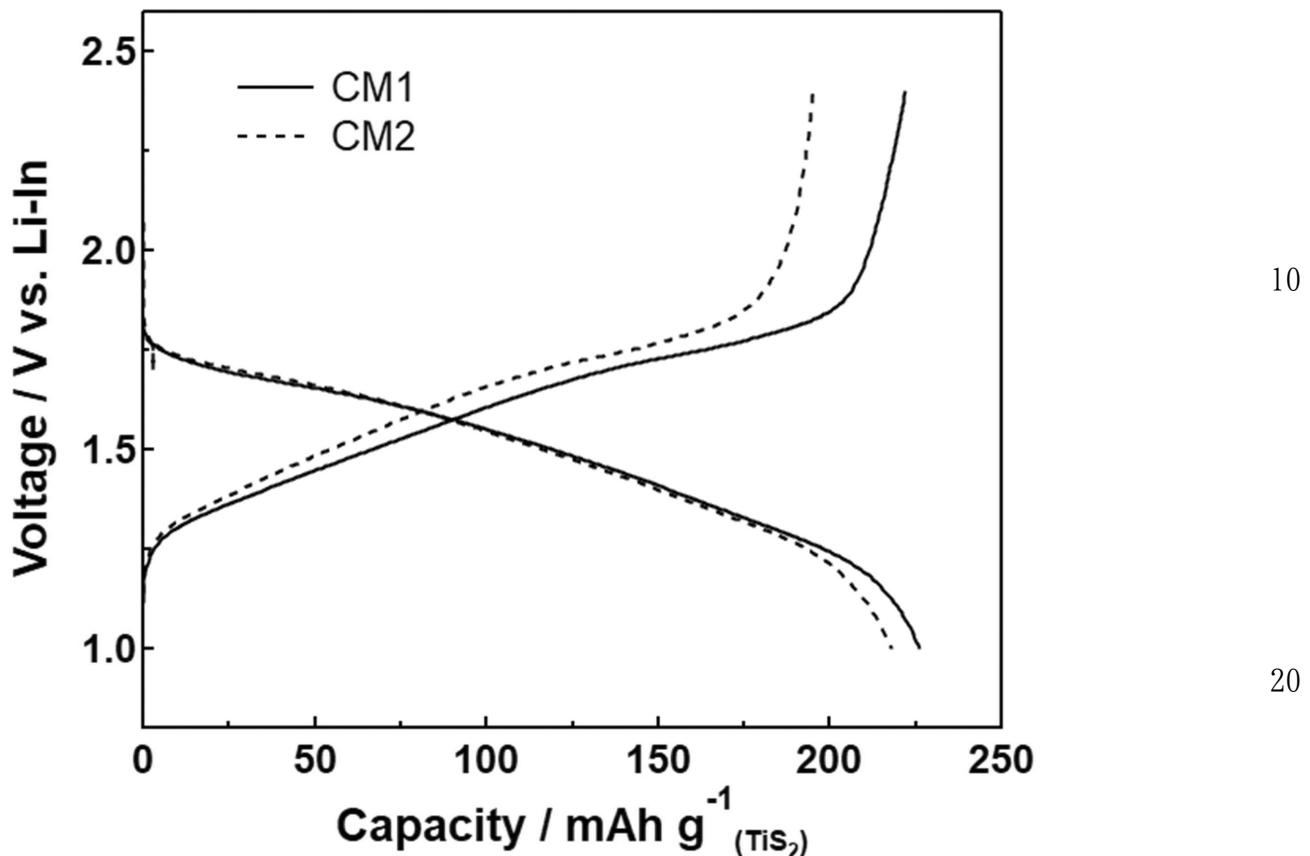
20

30

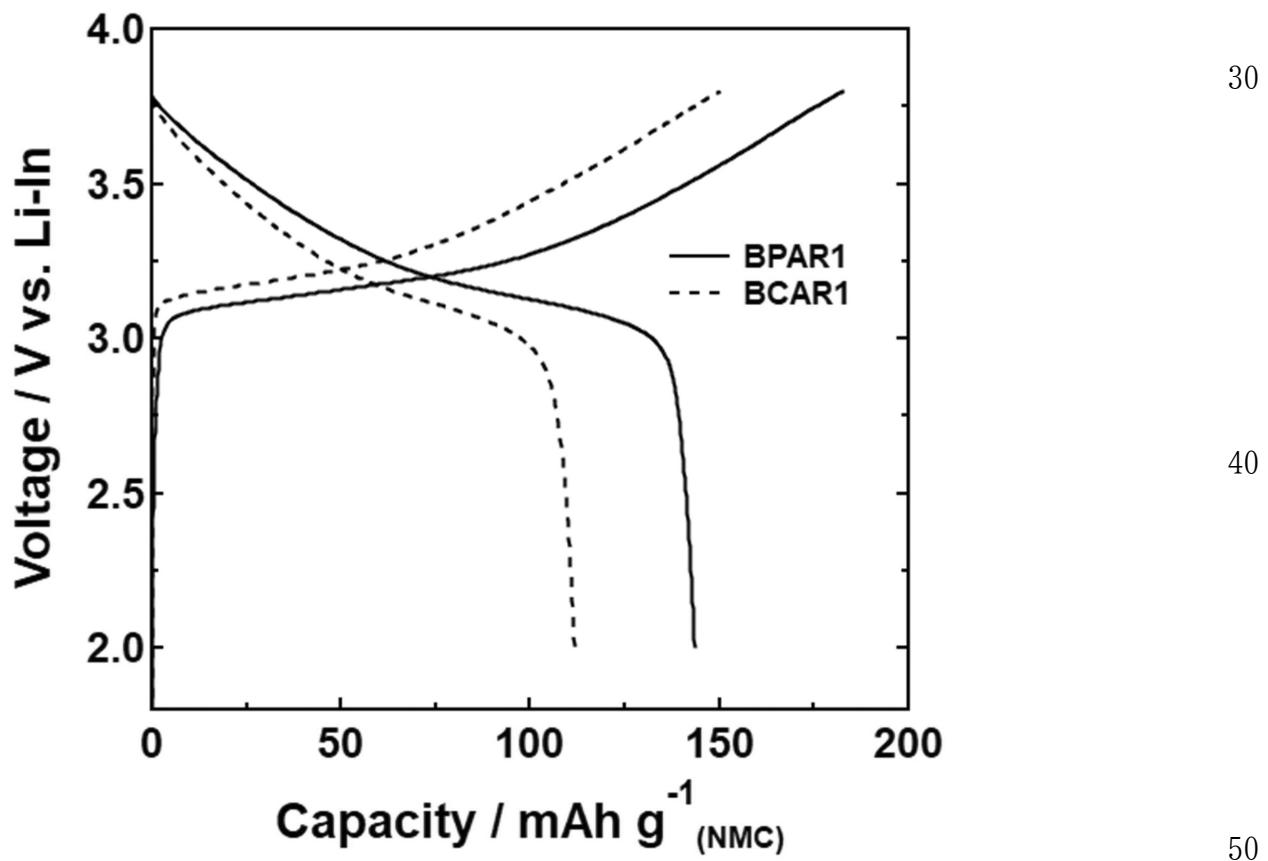
40

50

【図30】



【図31】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F	I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/62	(2006. 01)	H 0 1 M	4/62
H 0 1 M	4/139	(2010. 01)	H 0 1 M	4/139
H 0 1 M	4/13	(2010. 01)	H 0 1 M	4/13
C 0 1 B	25/14	(2006. 01)	C 0 1 B	25/14
H 0 1 M	10/0585	(2010. 01)	H 0 1 M	10/0585

特許法第30条第2項適用申請有り 論文雑誌「Ad v. Energy Sustainability Re s.」において公開された発明の掲載 [刊行物等] 第62回電池討論会の要旨集にて公開された発明の掲載 [刊行物等] 23rd International Conference on Solid State Ionics (SSI-23) の要旨集にて公開された発明の掲載 [刊行物等] 電気化学会第89回大会の予稿集にて公開された発明の掲載 [刊行物等] 17th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2020) の予稿集にて公開された発明の掲載

(出願人による申告) 令和3年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第2期）」委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 引間 和浩

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内

(72)発明者 武藤 浩行

愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内

F ターム(参考) 5G301 CA05 CA08 CA16 CA19 CA30 CD01

5H029 AJ03 AK02 AK03 AK05 AL01 AL02 AL06 AL07 AL11 AM12  
DJ09 EJ07

5H050 AA02 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CB01 CB02 CB07  
CB08 CB11 DA13 EA15