

(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2022-157525  
(P2022-157525A)

(43)公開日 令和4年10月14日(2022.10.14)

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

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願2021-61804(P2021-61804)	(71)出願人 304027349
(22)出願日 令和3年3月31日(2021.3.31)	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
(出願人による申告) 令和2年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 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	(74)代理人 100151127 弁理士 鈴木 勝雅
	(74)代理人 100151644 弁理士 平岩 康幸
	(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
	(72)発明者 松田 麗子 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

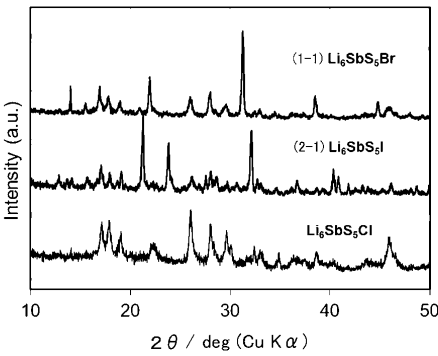
(54)【発明の名称】 固体電解質及びその製造方法、リチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池

(57)【要約】

【課題】リチウムイオン伝導性に優れる固体電解質及びその製造方法並びに充放電容量の高いリチウムイオン電池及びそれを与えるリチウムイオン電池用電極を提供する。

【解決手段】本発明の固体電解質は、(1) Li 原子、Sb 原子、S 原子及びBr 原子を含み、Cu K α線を用いたXRD測定で得られるスペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.9 \pm 0.5) \text{ deg}$ 、 $(31.3 \pm 0.5) \text{ deg}$ 及び $(38.5 \pm 0.5) \text{ deg}$ に回折ピークを有する化合物、又は、(2) Li 原子、Sb 原子、S 原子及びI 原子を含み、Cu K α線を用いたXRD測定で得られるスペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.3 \pm 0.5) \text{ deg}$ 、 $(23.8 \pm 0.5) \text{ deg}$ 及び $(32.3 \pm 0.5) \text{ deg}$ に回折ピークを有する化合物、を含有する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記化合物（1）又は（2）を含有することを特徴とする固体電解質。

（1）L i 原子、S b 原子、S 原子及びB r 原子を含む化合物であって、C u K  $\alpha$  線を用いた粉末X線回折測定で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角  $2\theta = (21.9 \pm 0.5) \text{ deg}$ 、 $(31.3 \pm 0.5) \text{ deg}$  及び  $(38.5 \pm 0.5) \text{ deg}$  に回折ピークを有する化合物

（2）L i 原子、S b 原子、S 原子及びI 原子を含む化合物であって、C u K  $\alpha$  線を用いた粉末X線回折測定で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角  $2\theta = (21.3 \pm 0.5) \text{ deg}$ 、 $(23.8 \pm 0.5) \text{ deg}$  及び  $(32.3 \pm 0.5) \text{ deg}$  に回折ピークを有する化合物

10

## 【請求項2】

前記化合物（1）の前記X線回折スペクトルにおいて、回折角  $2\theta = (21.9 \pm 0.5) \text{ deg}$  の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度  $I_A$  とし、回折角  $2\theta = (31.3 \pm 0.5) \text{ deg}$  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、 $I_B/I_A$  の比が  $0.4 \sim 1.3$  である請求項1に記載の固体電解質。

## 【請求項3】

前記化合物（2）の前記X線回折スペクトルにおいて、回折角  $2\theta = (32.3 \pm 0.5) \text{ deg}$  の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度  $I_C$  とし、回折角  $2\theta = (21.3 \pm 0.5) \text{ deg}$  の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を  $I_D$  としたとき、 $I_D/I_C$  の比が  $0.5 \sim 1.0$  である請求項1に記載の固体電解質。

20

## 【請求項4】

前記化合物（1）及び（2）が、下記式（I）で表される請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解質。

$\text{Li}_{5+m}\text{SbS}_5\text{X}_n$ （I）

（式中、Xは、B r 原子又はI 原子であり、mは  $0.9 \sim 1.1$ 、nは  $0.9 \sim 1.1$  である）

## 【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池用電極。

30

## 【請求項6】

請求項5に記載のリチウムイオン電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン電池。

## 【請求項7】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体電解質を製造する方法であって、 $\text{Li}_5\text{SbS}_5$  及び  $\text{LiX}$ （Xは、B r 原子又はI 原子）が溶解する溶液を凍結乾燥する工程を備えることを特徴とする固体電解質の製造方法。

## 【請求項8】

前記  $\text{Li}_5\text{SbS}_5$  が、陽イオン交換法により、 $\text{Na}_5\text{SbS}_5$  のNaイオンをLiイオンに交換して合成されたものである請求項7に記載の固体電解質の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン電池を構成する正極電極等の構成材料として好適な固体電解質及びその製造方法、リチウムイオン電池用電極並びにリチウムイオン電池に関する。

## 【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

50

して吸蔵され、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。

このよう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）が高く、電池の高出力化を図るうえで有用であるといわれており、例えば、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質が知られている。

10

【0003】

特許文献1には、一般式  $Li^{+}_{(12-n-x)} B^{n+} X^{2-}_{6-x} Y^{-}_{-x}$  によるリチウム硫銀ゲルマニウム鉱であって、 $B^{n+}$ は、P、As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、Nb及びTaからなる群から選択され、 $X^{2-}$ は、S、Se及びTeからなる群から選択され、 $Y^{-}$ は、Cl、Br、I、F、CN、OCN、SCN及び $N_3$ からなる群から選択され、 $0 \leq x \leq 2$ であるリチウム硫銀ゲルマニウム鉱が開示されており、一次および二次電気化学的エネルギー貯蔵における固体電解質として利用可能であることが記載されている。

特許文献2には、上記特許文献1のリチウム硫銀ゲルマニウム鉱からなるリチウムイオン導電性材料を正極又は固体電解質層に含む固体リチウム二次電池が開示されている。

20

特許文献3には、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質の製造方法において、原料混合物（硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化リチウム等）を構成する、2種以上の化合物又は単体を、それぞれ個別に粉碎する工程を有する方法が開示されている。

また、特許文献4には、[A]リン（P）、硫黄（S）、リチウム（Li）及びヨウ素（I）を含み、Pの重量比が0.14～0.40、かつ、Iの重量比が0.03～0.30である複合物であるイオン伝導性物質、[B]硫黄及び／又はその放電生成物、並びに、[C]比表面積が $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である導電材を含む、全固体型リチウム硫黄電池の正極合材層に用いられることを特徴とする正極合材が開示されている。

また、非特許文献1には、 $Li_2S$ と、 $Sb_2S_3$ と、Sと、 $LiI$ とを所定のモル比で混合し、真空中、 $550^\circ\text{C}$ で100時間加熱して得られた、アルジロダイト型結晶構造を有する $Li_6SbS_5I$ が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2010-540396号公報

【特許文献2】特開2011-96630号公報

【特許文献3】特開2018-206611号公報

【特許文献4】特開2015-146281号公報

【非特許文献】

40

【0005】

【非特許文献1】"Synthesis and Characterization of New Solid-State Li-Superionic Conductors" A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Science in Chemistry-Nanotechnology, by Laidong Zhou. Waterloo, Ontario, Canada, 2017.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、リチウムイオン伝導性に優れる固体電解質及びその製造方法並びに充放電容量の高いリチウムイオン電池及びそれを与えるリチウムイオン電池用電極を提供する

50

ことである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下に示される。

【1】下記化合物（1）又は（2）を含有することを特徴とする固体電解質。

（1）Li原子、Sb原子、S原子及びBr原子を含む化合物であって、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定（以下、「XRD測定」という）で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.9 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(31.3 \pm 0.5)^\circ$ 及び $(38.5 \pm 0.5)^\circ$ に回折ピークを有する化合物

（2）Li原子、Sb原子、S原子及びI原子を含む化合物であって、XRD測定で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.3 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(23.8 \pm 0.5)^\circ$ 及び $(32.3 \pm 0.5)^\circ$ に回折ピークを有する化合物

【2】上記化合物（1）の上記X線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = (31.3 \pm 0.5)^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_A$ とし、回折角 $2\theta = (21.9 \pm 0.5)^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_B$ としたとき、 $I_B/I_A$ の比が $0.4 \sim 1.3$ である上記【1】に記載の固体電解質。

【3】上記化合物（2）の上記X線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = (21.3 \pm 0.5)^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_C$ とし、回折角 $2\theta = (32.3 \pm 0.5)^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_D$ としたとき、 $I_D/I_C$ の比が $0.5 \sim 1.0$ である上記【1】に記載の固体電解質。

【4】上記化合物（1）及び（2）が、下記式（I）で表される上記【1】乃至【3】のいずれか一項に記載の固体電解質。

$Li_{5+m}SbS_5X_n$ （I）

（式中、Xは、Br原子又はI原子であり、mは $0.9 \sim 1.1$ 、nは $0.9 \sim 1.1$ である）

【5】上記【1】乃至【4】のいずれか一項に記載の固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池用電極。

【6】上記【5】に記載のリチウムイオン電池用電極を備えることを特徴とするリチウムイオン電池。

【7】上記【1】乃至【4】のいずれか一項に記載の固体電解質を製造する方法であって、

$Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ （Xは、Br原子又はI原子）が溶解する溶液を凍結乾燥する工程を備えることを特徴とする固体電解質の製造方法。

【8】上記 $Li_5SbS_5$ が、陽イオン交換法により、 $Na_5SbS_5$ のNaイオンをLiイオンに交換して合成されたものである上記【7】に記載の固体電解質の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の固体電解質に含まれる化合物（1）又は（2）は、いずれも、Li原子、Sb原子、S原子及びハロゲン原子のモル比が約6：1：5：約1の化合物であるものの、アルジロナイト型構造を有するものでなく、また、ハロゲン原子がCl原子である場合の化合物による固体電解質よりも優れたリチウムイオン伝導性を有する。このような固体電解質は、充電容量の高いリチウムイオン電池を与える電極（好ましくは正極電極）の形成に好適である。

本発明の固体電解質の製造方法によれば、他の脱溶手段に比べて変性が抑制され、優れたリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を効率よく製造することができる。陽イオン交換法により、 $Na_5SbS_5$ のNaイオンをLiイオンに交換して $Li_5SbS_5$ とする場合には、製造工程において硫化水素を発生させることがないので、安全に作業を進めることができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0009】

【図1】化合物(1)又は(2)を含む固体電解質のX線回折スペクトルである。

【図2】実施例1-1～1-4及び比較例1-1で得られた固体電解質のX線回折スペクトルである。

【図3】実施例1-1及び1-4並びに比較例1-1及び1-2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4】〔実施例〕で作製したリチウムイオン電池を含む充電試験用測定セルを示す概略断面図である。

【図5】実施例2-1で得られたリチウムイオン電池の充放電特性を示すグラフである。

【図6】実施例2-2で得られたリチウムイオン電池の充放電特性を示すグラフである。

【図7】比較例2-1で得られたリチウムイオン電池の充放電特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の固体電解質は、下記化合物(1)又は(2)を含有する。

(1) Li原子、Sb原子、S原子及びBr原子を含み、XRD測定で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.9 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(31.3 \pm 0.5)^\circ$ 及び $(38.5 \pm 0.5)^\circ$ に回折ピークを有する化合物

(2) Li原子、Sb原子、S原子及びI原子を含み、XRD測定で得られるX線回折スペクトルにおいて、少なくとも、回折角 $2\theta = (21.3 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(23.8 \pm 0.5)^\circ$ 及び $(32.3 \pm 0.5)^\circ$ に回折ピークを有する化合物

【0011】

上記化合物(1)及び(2)は、好ましくは下記式(I)で表される。

$\text{Li}_{5+m}\text{SbS}_5\text{X}_n$  (I)

(式中、Xは、Br原子又はI原子であり、mは0.9～1.1、nは0.9～1.1である)

【0012】

上記化合物(1)は、上記式(I)におけるXがBr原子であり、リチウムイオン伝導性の観点から、特に好ましくはmが0.95～1.10、nが0.95～1.05である化合物である。

上記化合物(2)は、上記式(I)におけるXがI原子であり、リチウムイオン伝導性の観点から、特に好ましくはmが0.95～1.10、nが0.95～1.05である化合物である。

【0013】

上記化合物(1)及び(2)のX線回折スペクトルは、例えば、図1に示され、(1-1)は化合物(1)の1例である $\text{Li}_5\text{SbS}_5\text{Br}$ のX線回折スペクトルであり、(2-1)は化合物(2)の1例である $\text{Li}_5\text{SbS}_5\text{I}$ のX線回折スペクトルである。いずれの場合も、アルジロナイト型結晶構造に特有の回折ピーク( $2\theta = 25.0^\circ$ あたり及び $30.0^\circ$ あたりの回折ピーク)は見られないため、上記化合物(1)及び(2)はアルジロナイト型結晶構造を有さない。

また、図1には、Br原子及びI原子に代えてCl原子とした $\text{Li}_5\text{SbS}_5\text{Cl}$ のX線回折スペクトルを掲載しているが、上記(1-1)及び(2-1)のX線回折スペクトルと全く異なる。

【0014】

図1において、(1-1)のX線回折スペクトルでは、 $(21.9 \pm 0.5)^\circ$ 、 $(31.3 \pm 0.5)^\circ$ 及び $(38.5 \pm 0.5)^\circ$ に回折ピークが見られ、 $(31.3 \pm 0.5)^\circ$ の回折ピークが最も高強度であり、 $(21.9 \pm 0.5)^\circ$ の回折ピークは、強度が2番目に高い。

本発明に係る化合物(1)において、 $(31.3 \pm 0.5)^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_A$ とし、 $(21.9 \pm 0.5)^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_B$ としたとき、リチウムイオン伝導性の観点から、 $I_B/I_A$

$I_A$ の比は、好ましくは0.4～1.3、より好ましくは0.4～0.7である。

【0015】

図1において、(2-1)のX線回折スペクトルでは、(21.3±0.5)deg、(23.8±0.5)deg及び(32.3±0.5)degに回折ピークが見られ、(21.3±0.5)degの回折ピークが最も高強度であり、(32.3±0.5)degの回折ピークは、強度が2番目に高い。

本発明に係る化合物(2)において、(21.3±0.5)degの位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_c$ とし、(32.3±0.5)degの位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_D$ としたとき、リチウムイオン伝導性の観点から、 $I_D/I_c$ の比は、好ましくは0.5～1.0、より好ましくは0.5～0.8である。

10

【0016】

本発明の固体電解質は、 $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ ( $X$ は、 $Br$ 原子又は $I$ 原子)が溶解する溶液を調製し、その後、従来、公知の方法を利用して、この溶液を脱溶することにより製造することができる。脱溶方法としては、凍結乾燥(初めに、溶液を凍結させ、次いで、真空中で、凍結した乾燥物の沸点を下げて、乾燥物の溶媒を昇華させる方法)、加熱減圧乾燥(加熱装置内を減圧して沸点を下げることで、溶媒除去を促進させる方法)、噴霧乾燥(溶液を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を得る方法)等が挙げられる。

【0017】

本発明の固体電解質の製造方法(以下、「本発明の固体電解質製造方法」という)は、 $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ ( $X$ は、 $Br$ 原子又は $I$ 原子)が溶解する溶液を凍結乾燥する工程(以下、「凍結乾燥工程」という)を備える。

20

【0018】

上記凍結乾燥工程では、予め、調製された $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ の溶液が用いられる。この溶液の溶媒は、 $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ を溶解するものであれば、特に限定されない。好ましい溶媒は、水、アルコール等であり、特に好ましくは水である。 $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ のモル比は、上記化合物(1)及び(2)の製造効率の観点から、好ましくは30～95:5～70、より好ましくは45～55:45～55である。

上記溶液における $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ の合計量の濃度は、凍結乾燥工程の作業性及び固体電解質の収率の観点から、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

30

【0019】

上記凍結乾燥工程では、 $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ の溶液を-40℃～-20℃で20～50時間の凍結処理を行った後、120℃～160℃で1～3時間の乾燥処理を行うことが好ましい。尚、凍結処理は、常圧下及び減圧下のいずれで行ってもよい。本発明者らは、上記化合物(1)及び(2)は、調製された $Li_5SbS_5$ 及び $LiX$ の溶液において形成されるものではなく、溶液の凍結中に形成され、溶液が上記の凍結温度に保持されることによって、化合物(1)及び(2)の構造を準安定状態に保つことができるものと推定している。また、上記凍結乾燥工程の処理条件によっては、化合物が多孔質となり、電解質層等の構成成分とした場合に、リチウムイオン電池の体積変化を緩和する効果が期待される。

40

【0020】

本発明の固体電解質製造方法は、上記凍結乾燥工程の後、必要に応じて、熱処理工程、粉碎工程等を備えることができる。熱処理工程及び粉碎工程の両方を行う場合、その順序は、特に限定されず、同時でもよい。

熱処理工程における熱処理条件は、特に限定されない。温度は、化合物(1)及び(2)の組成により、適宜、選択され、好ましくは300℃以下、より好ましくは70℃～200℃、更に好ましくは105℃～150℃である。尚、この熱処理は、常圧下及び減圧下のいずれで行ってもよい。また、雰囲気は、乾燥空気、窒素、アルゴン等とすることができる。

50

粉碎工程では、微粒子化が可能な公知の粉碎機等を用いることができる。

【0021】

本発明において、上記凍結乾燥工程で用いる $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ は、陽イオン交換法により、 $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ の $\text{Na}$ イオンを $\text{Li}$ イオンに交換して合成されたものであることが好ましい。 $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ の合成方法は多様であるが、出発原料として、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SbS}_2$ 及び $\text{S}$ を用いて合成する場合、原料が水分に触れると $\text{H}_2\text{S}$ が発生するため、絶乾の環境下で取り扱うことが必要となる。しかしながら、 $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ を水溶液とし、これを陽イオン交換法に供することにより $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ の $\text{Na}$ イオンを $\text{Li}$ イオンに交換して $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ を合成する場合には、 $\text{H}_2\text{S}$ の発生がなく、大気下で取り扱うことができる。

10

【0022】

上記陽イオン交換法において、 $\text{Li}$ イオンを備える強酸性陽イオン交換樹脂が装填されたイオン交換樹脂塔に、 $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ 水溶液を通液することが好ましい。これにより、 $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ 水溶液を回収し、その後、脱水することにより、 $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ を得ることができる。陽イオン交換を行う際の温度は、特に限定されず、好ましくは $10^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ である。また、 $\text{SV}$ 値（空間速度： $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ 水溶液の通液量を陽イオン交換樹脂の体積で除した値）は、交換効率の観点から、好ましくは5以下、より好ましくは2以下である。

尚、上記 $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ 水溶液を調製する方法は、特に限定されず、例えば、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ 及び $\text{Na}_2\text{S}$ を水（イオン交換水等）に溶解する方法とすることができる。また、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ は、例えば、出発原料として $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{SbS}_2$ 及び $\text{S}$ を、所定のモル比に従って秤量し、イオン交換水に溶解した後、アセトンを加えて $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ 水和物の沈殿と、次いで、得られた沈殿をろ過によって回収した後、溶媒を除去することにより得ることができる。

20

【0023】

本発明の固体電解質は、リチウムイオン電池の電極（リチウムイオン電池用電極）の構成材料、即ち、活物質として好適である。本発明において、リチウムイオン電池は、図4に示すように、通常、リチウムイオン電池用電極である正極電極21及び負極電極23と、これら正極電極21及び負極電極23の間に配された電解質層25とを備える。更に、正極電極21の集電を行う正極集電体と、負極電極23の集電を行う負極集電体とを備えることができる（図示せず）。

30

【0024】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、正極電極及び負極電極のいずれでもよく、上記本発明の固体電解質を含有し、必要により、従来、公知の、他の固体電解質を、更に含有してもよい。

【0025】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、固体電解質以外に、バインダー、導電助剤等を含むことができる。

【0026】

上記バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリヘキサフルオロプロピレン（PHFP）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体等の含フッ素樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；エチレン・プロピレン・非共役ジエン系ゴム（EPDM等）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等が挙げられる。

40

【0027】

上記導電助剤としては、炭素材料、金属粉末、金属化合物等からなるものを用いることができ、これらのうち、炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料としては、グラフェン等の板状導電性物質；カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の線状導電性物質；ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック（商品名）、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、黒鉛等の粒状導電性物質等が挙げられ

50

る。

#### 【0028】

本発明のリチウムイオン電池用電極は、図4で示されるリチウムイオン電池20の正極電極21として特に好適である。この場合、正極電極に含まれる固体電解質及び導電助剤の含有割合は、これらの合計を100質量%とすると、それぞれ、好ましくは50～98質量%及び2～50質量%、より好ましくは70～95質量%及び5～30質量%である。

#### 【0029】

上記正極電極の通電方向の厚さは、特に限定されないが、通常、5 $\mu$ m以上、好ましくは20 $\mu$ m～0.5mmである。

#### 【0030】

本発明のリチウムイオン電池が、上記本発明のリチウムイオン電池用電極を正極電極として備える場合、負極電極の構成は特に限定されない。

#### 【0031】

上記負極電極は、負極活物質を必須とし、更に、バインダー、導電助剤、他の固体電解質等を含むことができる。上記負極活物質としては、炭素材料；リチウム、インジウム、アルミニウム、ケイ素等の金属又はこれらを含む合金が挙げられる。

#### 【0032】

上記負極電極の通電方向の厚さは、特に限定されないが、通常、1 $\mu$ m以上、好ましくは10 $\mu$ m～0.5mmである。

#### 【0033】

電解質層は、固体電解質を含むものであれば、特に限定されないが、実質的に固体電解質からなるものであることが好ましい。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}^1$ 系固体電解質（ $\text{X}^1$ はCl原子、Br原子又はI原子）、ペロブスカイト構造を持つ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （LLTO）、ガーネット型構造を持つ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZO）、NASICON型結晶構造を持つ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ （LTP）、LISICONと呼ばれる $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、非晶質オキシ窒化物系リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$ （LiPON）、さらには、リチウムボロハイドライド $\text{LiBH}_4$ 等が挙げられる。

#### 【0034】

上記電解質層の通電方向の厚さは、特に限定されないが、通常、1 $\mu$ m以上、好ましくは10 $\mu$ m～0.5mmである。

#### 【0035】

本発明のリチウムイオン電池が正極集電体又は負極集電体を備える場合、これらの構成材料は、例えば、ステンレス鋼、金、白金、銅、亜鉛、ニッケル、スズ、アルミニウム又はこれらの合金等からなるものとすることができ、板状体、箔状体、網目状体等を有することができる。

#### 【0036】

本発明のリチウムイオン電池が、上記本発明の固体電解質を含む電極を備える場合には、優れた充放電特性を有する。

#### 【実施例】

#### 【0037】

##### 1. 製造原料

固体電解質等の製造に用いた原料は、以下の通りである。

##### (1) 硫化アンチモン（ $\text{SbS}_2$ ）粉体

富士フイルム和光純薬社製「 $\text{SbS}_2$ 」（商品名）を用いた。純度は98%である。

##### (2) 硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）粉体

富士フイルム和光純薬社製「 $\text{Na}_2\text{S}$ 」（商品名）を用いた。純度は98%である。

##### (3) 硫黄（S）粉体

富士フイルム和光純薬社製「S」（商品名）を用いた。純度は98%、粒子径は約50 $\mu$ mである。

10

20

30

40

50



(4) 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%、粒子径は約 $500\mu\text{m}$ である。

(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%、粒子径は約 $100\mu\text{m}$ である。

(6) 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%、粒子径は約 $50\mu\text{m}$ である。

## 【0038】

10

(7)  $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ 含有水溶液 ( $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ の濃度:  $3.3\text{g/L}$ )

この原料は、以下の方法により調製されたものである。

3.2gの $\text{SbS}_2$ 粉体と、3.0gの $\text{Na}_2\text{S}$ 粉体と、0.9gのS粉体とを、イオン交換水90mLの中に投入し、 $70^\circ\text{C}$ で2時間攪拌した。反応液をろ過した後、アセトン20mLを加えて $5^\circ\text{C}$ で48時間静置し、 $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ 水和物の沈殿を得た。次いで、得られた沈殿をろ過によって回収し、 $140^\circ\text{C}$ で2時間減圧乾燥して $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ 粉末を得た。そして、この $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ 粉末0.5gと、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  1.2gとを50mLのイオン交換水に溶解して $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ 水溶液を得た。

次に、この $\text{Na}_5\text{SbS}_5$ 水溶液50mLを、予め、三菱ケミカル社製強酸性陽イオン交換樹脂「IR120B Na」(商品名)の対イオンを、 $\text{LiOH}$ により $\text{Li}$ イオンとした陽イオン交換樹脂約20gを装填したイオン交換樹脂塔に通液し、 $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ を含む(淡黄色)の水溶液を得た。尚、イオン交換樹脂塔に残存した水溶液を押し出すために、イオン交換水約150mLを用いた。この一連の操作において、硫化水素の臭気が感じられることはなかった。

20

## 【0039】

## 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を製造し、導電率を測定した。

## 【0040】

実施例1-1 ( $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{Br}$ となる固体電解質の製造)

上記の $\text{Li}_5\text{SbS}_5$ 含有水溶液150mLと、 $0.1\text{g/mL}$ の $\text{LiBr}$ 水溶液1.36mLとを混合し、混合液をエバポレーターで濃縮し、合計量を20mL程度とした。この操作において、硫化水素の臭気が感じられることはなかった。

30

その後、この濃縮液を、 $-30^\circ\text{C}$ で凍結させ、これを凍結乾燥し、更に、 $140^\circ\text{C}$ で1時間減圧乾燥することにより、 $\text{Li}_6\text{SbS}_5\text{Br}$ を含む固体電解質(以下、「固体電解質(S1)」という)を得た。

## 【0041】

得られた固体電解質(S1)の粉末X線回折測定(線源:  $\text{CuK}\alpha$ )を行い、図2に示すX線回折スペクトルを得た。この図2によれば、回折角 $2\theta = 14.0^\circ$ 、 $22.0^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 及び $38.5^\circ$ に回折ピークが確認され、アルジロダイト型結晶構造に特有の $2\theta = 25.0^\circ$ あたり及び $30.0^\circ$ あたりにおいて回折ピークは見られなかった。

40

## 【0042】

図2のX線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 31.3^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_A$ とし、回折角 $2\theta = 21.9^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_B$ としたときの $I_B/I_A$ 比を求めたところ、 $545\text{cps}/1093\text{cps} = 0.50$ であった。

## 【0043】

次に、得られた固体電解質(S1)の $25^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ における導電率を、以下の方法により測定した。

固体電解質を、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5mm×高

50

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、交流法により、約23℃、約55℃、約75℃、約95℃、約115℃、約135℃及び約155℃で導電率を測定した。尚、導電率の測定は、試験片を加熱して、低温側から各測定温度に設定してから1時間静置した後、行ったが、同じ試験片を用いたため、測定温度が低い順に、約23℃で測定した後、約55℃に昇温し、1時間後に測定し、その後、約75℃に昇温させる、というように、155℃までの導電率を測定した。各温度における導電率を図3及び表1に示す。

【0044】

10

実施例1-2(Li<sub>5.9</sub>SbS<sub>5</sub>Br<sub>0.9</sub>となる固体電解質の製造)

上記LiBr水溶液の使用量を1.23 mLに変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、Li<sub>5.9</sub>SbS<sub>5</sub>Br<sub>0.9</sub>を含む固体電解質(以下、「固体電解質(S2)」という)を得た。そして、この固体電解質(S2)のX線回折測定を行った(図2参照)。

【0045】

図2のX線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 31.3^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_A$ とし、回折角 $2\theta = 21.9^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_B$ としたときの $I_B/I_A$ 比を求めたところ、 $337\text{ cps}/455\text{ cps} = 0.74$ であった。

20

【0046】

実施例1-3(Li<sub>6.1</sub>SbS<sub>5</sub>Br<sub>1.1</sub>となる固体電解質の製造)

上記LiBr水溶液の使用量を1.50 mLに変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、Li<sub>6.1</sub>SbS<sub>5</sub>Br<sub>1.1</sub>を含む固体電解質(以下、「固体電解質(S3)」という)を得た。そして、この固体電解質(S3)のX線回折測定を行った(図2参照)。

【0047】

図2のX線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 31.3^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_A$ とし、回折角 $2\theta = 21.9^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_B$ としたときの $I_B/I_A$ 比を求めたところ、 $291\text{ cps}/234\text{ cps} = 1.24$ であった。

30

【0048】

実施例1-4(Li<sub>6</sub>SbS<sub>5</sub>Iとなる固体電解質の製造)

上記LiBr水溶液を0.1 g/mLのLiI水溶液に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、Li<sub>6</sub>SbS<sub>5</sub>Iを含む固体電解質(以下、「固体電解質(S4)」という)を得た。そして、この固体電解質(S4)のX線回折測定及び導電率測定を行った(図2、図3及び表1参照)。

【0049】

図2のX線回折スペクトルにおいて、回折角 $2\theta = 21.3^\circ$ の位置における最大回折強度をバックグラウンド強度 $I_C$ とし、回折角 $2\theta = 32.2^\circ$ の位置に存在する回折ピークの最大回折強度を $I_D$ としたときの $I_D/I_C$ 比を求めたところ、 $645\text{ cps}/830\text{ cps} = 0.78$ であった。

40

【0050】

この固体電解質(S4)について、154.5℃で導電率を測定した後、17.6℃( $1/T = 3.44$ )まで降温し、再度、導電率を測定したところ、 $6.5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であり、降温前後で可逆性のあることを確認した。

【0051】

また、同じ構成で直流法により導電率を測定したところ、54.5℃( $1000/T$ ( $T$ は絶対温度で単位はK) $= 3.05$ )で $2.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。直流法による測定では、電子伝導だけによる伝導率を示しており、交流法との比較からイオン伝導性

50

が主体であるものの電子伝導性も有することが分かった。これは、正極複合体として有利な特性である。

#### 【0052】

比較例1-1 (Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>となる固体電解質の製造)

3.2 gのSbS<sub>2</sub>粉体と、3.0 gのNa<sub>2</sub>S粉体と、0.9 gのS粉体とを、イオン交換水90 mLの中に投入し、70℃で2時間攪拌した。得られた反応液(Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>を含む液)を、予め、三菱ケミカル社製強酸性陽イオン交換樹脂「IR120B Na」(商品名)の対イオンを、LiOHによりLiイオンとした陽イオン交換樹脂約20 gを装填したイオン交換樹脂塔に通液し、Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>を含む水溶液を得た。次いで、この水溶液を濃縮し、-30℃で凍結した後、凍結乾燥し、更に、140℃で1時間減圧乾燥することにより、Li<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>を含む固体電解質(以下、「固体電解質(T1)」という)を得た。そして、この固体電解質(T1)のX線回折測定及び導電率測定を行った(図2、図3及び表1参照)。

図3から明らかなように、固体電解質(T1)の導電率は、固体電解質(S1)及び(S4)の導電率より劣る。

#### 【0053】

比較例1-2 (Li<sub>6</sub>SbS<sub>5</sub>Clとなる固体電解質の製造)

上記LiBr水溶液を0.1 g/mLのLiCl水溶液に変更した以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、Li<sub>6</sub>SbS<sub>5</sub>Clを含む固体電解質(以下、「固体電解質(T2)」という)を得た。そして、この固体電解質(T2)のX線回折測定及び導電率測定を行った(図2、図3及び表1参照)。

図3から明らかなように、固体電解質(T2)の導電率は、固体電解質(S1)及び(S4)の導電率より劣る。

#### 【0054】

#### 【表1】

表1

測定温度		導電率 (S/cm)			
(℃)	1/T (×10 <sup>-3</sup> )	実施例1-1 (固体電解質S1)	実施例1-4 (固体電解質S4)	比較例1-1 (固体電解質T1)	比較例1-2 (固体電解質T2)
22.5	3.38		6.45×10 <sup>-8</sup>		
54.5	3.05	1.94×10 <sup>-6</sup>	9.91×10 <sup>-4</sup>	8.54×10 <sup>-8</sup>	5.22×10 <sup>-7</sup>
74.5	2.88	1.29×10 <sup>-3</sup>	3.42×10 <sup>-3</sup>	3.41×10 <sup>-7</sup>	3.37×10 <sup>-6</sup>
94.5	2.72	2.22×10 <sup>-3</sup>	3.44×10 <sup>-3</sup>	6.42×10 <sup>-7</sup>	1.28×10 <sup>-5</sup>
114.5	2.58	2.27×10 <sup>-3</sup>	5.28×10 <sup>-3</sup>	1.67×10 <sup>-6</sup>	5.09×10 <sup>-5</sup>
134.5	2.45	2.79×10 <sup>-3</sup>	1.53×10 <sup>-2</sup>	4.88×10 <sup>-6</sup>	1.51×10 <sup>-4</sup>
154.5	2.34	6.77×10 <sup>-3</sup>	2.58×10 <sup>-2</sup>	1.55×10 <sup>-5</sup>	3.95×10 <sup>-4</sup>

#### 【0055】

3. 正極電極及びリチウムイオン電池の製造並びに評価

上記の実施例1-1で得られた固体電解質(S1)、実施例1-4で得られた固体電解質(S4)、又は、従来、公知の固体電解質であるLi<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Iを含む正極用複合物を作製し、その後、各正極用複合物を用いて、正極電極を備えるリチウムイオン電池を作製した。

次いで、得られたリチウムイオン電池を含む図4の測定セル10を作製し、充電試験を行った。

#### 【0056】

## 実施例 2-1

実施例 1-1 で得られた固体電解質 (S 1)、及び、電子導電助剤であるカーボンナノファイバー (直径:  $0.1\ \mu\text{m}$ 、長さ:  $20\ \mu\text{m}$ ) を、それぞれ、 $90\ \text{mg}$  及び  $10\ \text{mg}$  でこれらを混合して正極用複合物を得た。

次に、固体電解質 (S 1) を、一軸油圧プレス機を用いた加圧成形に供し、円板形状の予備成形体 (半径:  $5\ \text{mm}$ 、厚さ:  $0.5\ \text{mm}$ ) とした。そして、この電解質層用の予備成形体をポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 製の筒状体 27 の内部に收容した状態で、その一方の表面側の全体に、上記で得られた正極用複合物約  $5\ \text{mg}$  を充填し、一軸油圧プレス機を用いて加圧成形を行った。更に、電解質層用予備成形体の他方の面に、Li-In 合金箔 (厚さ  $0.1\ \text{mm}$ 、直径  $5\ \text{mm}$ ) を張り付け、正極用複合物からなる正極電極 21 (厚さ約  $30\ \mu\text{m}$ ) と、固体電解質 (S 1) からなる電解質層 25 と、Li-In 合金からなる負極電極 23 とを備える全固体形のリチウムイオン電池 20 を得た。

その後、このリチウムイオン電池 20 を収納した筒状体 27 の上側及び下側から、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、図 4 に示す測定セル 10 を得た。そして、この測定セル 10 をガラス容器 (図示せず) 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 10 を含むガラス容器を、 $60^\circ\text{C}$  又は  $70^\circ\text{C}$  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、 $0.8-2.4\ \text{V vs Li-In}$ 、レート:  $0.1\ \text{C}$  の条件で行った。その結果を図 5 に示す。

【0057】

## 実施例 2-2

固体電解質 (S 1) に代えて、固体電解質 (S 4) を用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして、正極用複合物を得た。

その後、この正極用複合物を用いて、実施例 2-1 と同様にして、正極電極 21 を含むリチウムイオン電池 20 を得た。そして、実施例 2-1 と同様にして充放電試験を行った。その結果を図 6 に示す。

【0058】

## 比較例 2-1

実施例 2-1 の正極用複合物に代えて、 $100\ \text{mg}$  の  $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 、 $9.3\ \text{mg}$  の  $\text{Li}_2\text{S}$ 、及び、 $12.1\ \text{mg}$  のカーボンナノファイバー (昭和電工社製「VGCF」) の混合からなる正極用複合物を用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして、正極電極 21 を含むリチウムイオン電池 20 を得た。そして、実施例 2-1 と同様にして充放電試験を行った。その結果を図 7 に示す。

【0059】

図 7 から明らかなように、比較例 2-1 のリチウムイオン電池では、満足な充放電特性が得られなかった。一方、図 5 及び図 6 より、本発明に係る固体電解質を含む電極を用いた実施例 2-1 及び 2-2 では、充放電特性に優れたリチウムイオン電池を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の固体電解質は、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 (EV)、ハイブリッド電気自動車 (HEV) 等に搭載される大型電池を構成するリチウムイオン電池の構成材料、即ち、リチウムイオン電池用電極又は電解質層の構成材料として好適である。

【符号の説明】

【0061】

10: 充電試験用測定セル

20: リチウムイオン電池

21: 正極電極

10

20

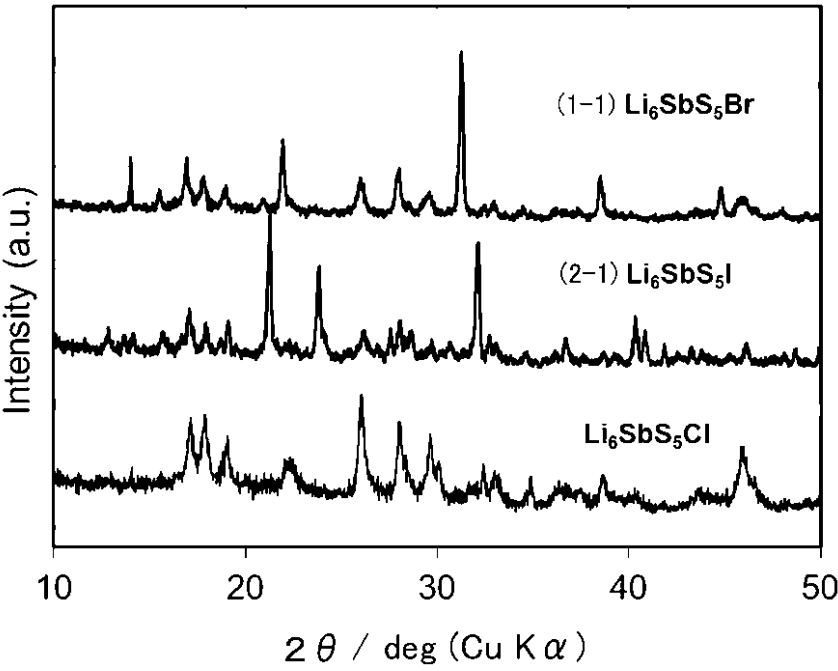
30

40

50

- 2 3 : 負極電極
- 2 5 : 電解質層
- 2 7 : P E E K製筒状体
- 3 1 : 押さえ板
- 3 3 : 押さえピン
- 3 5 : 締め付けネジ
- 3 7 : カプトン（登録商標）テープ

【図 1】



10

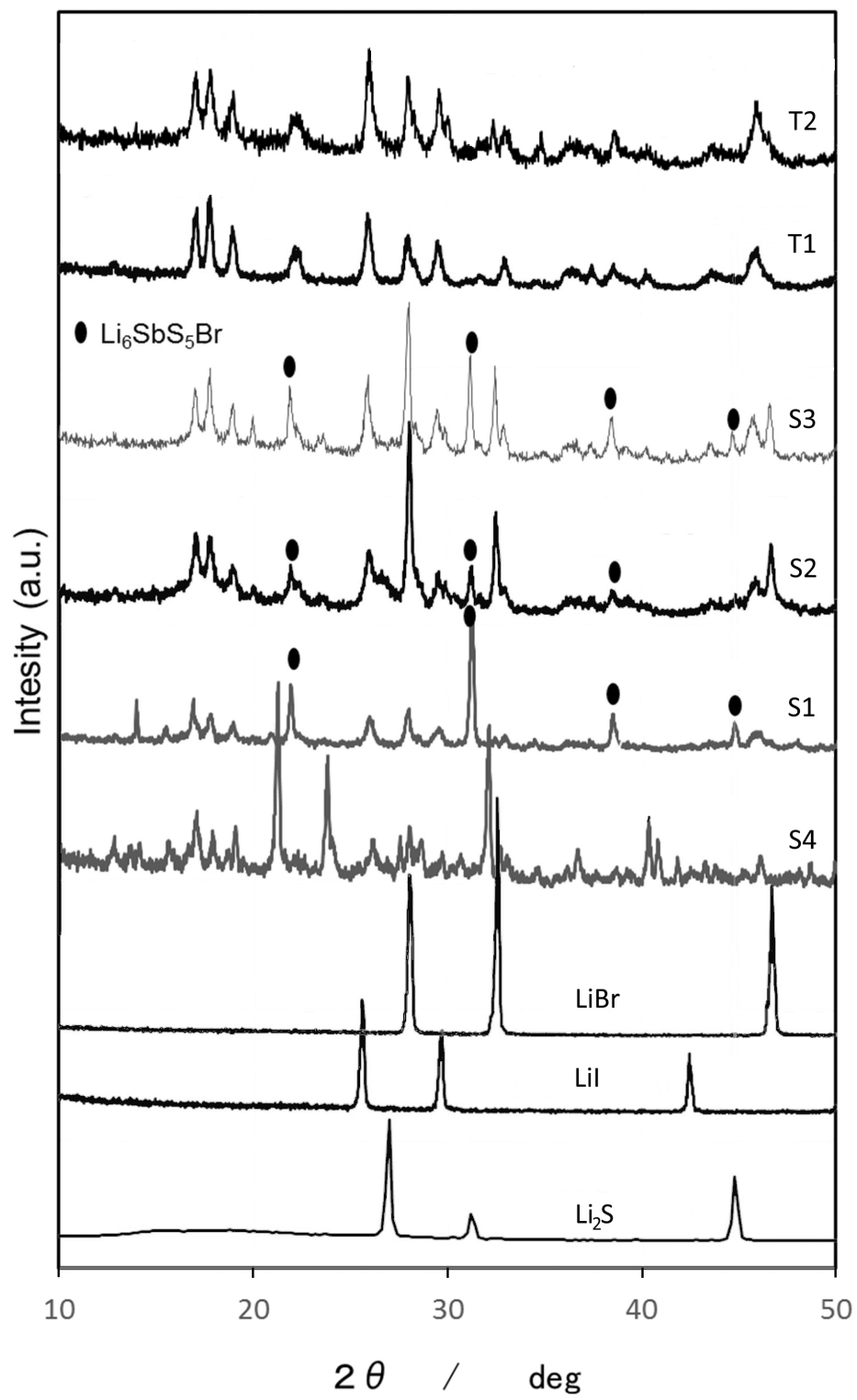
20

30

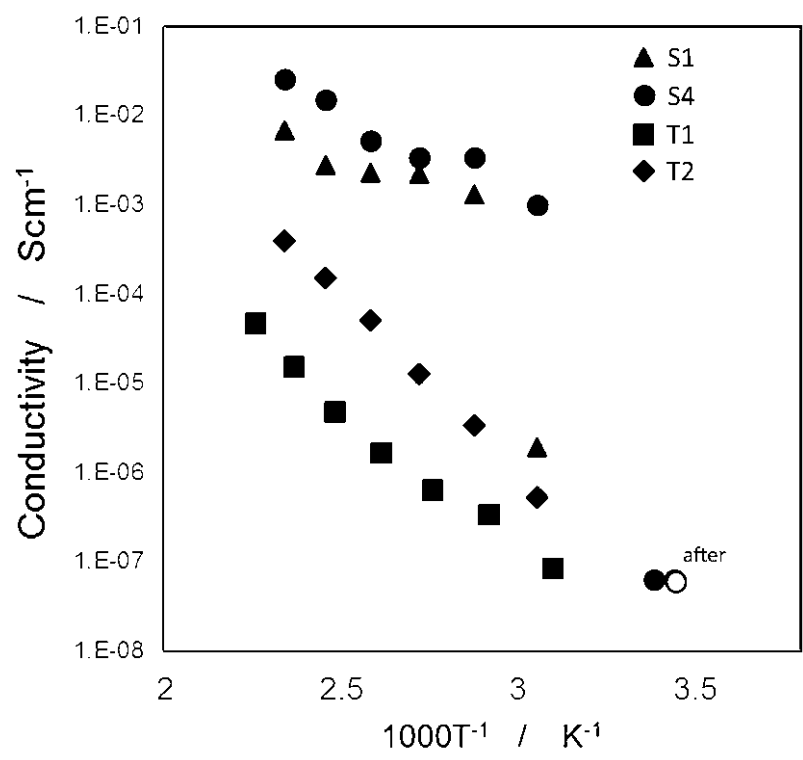
40

50

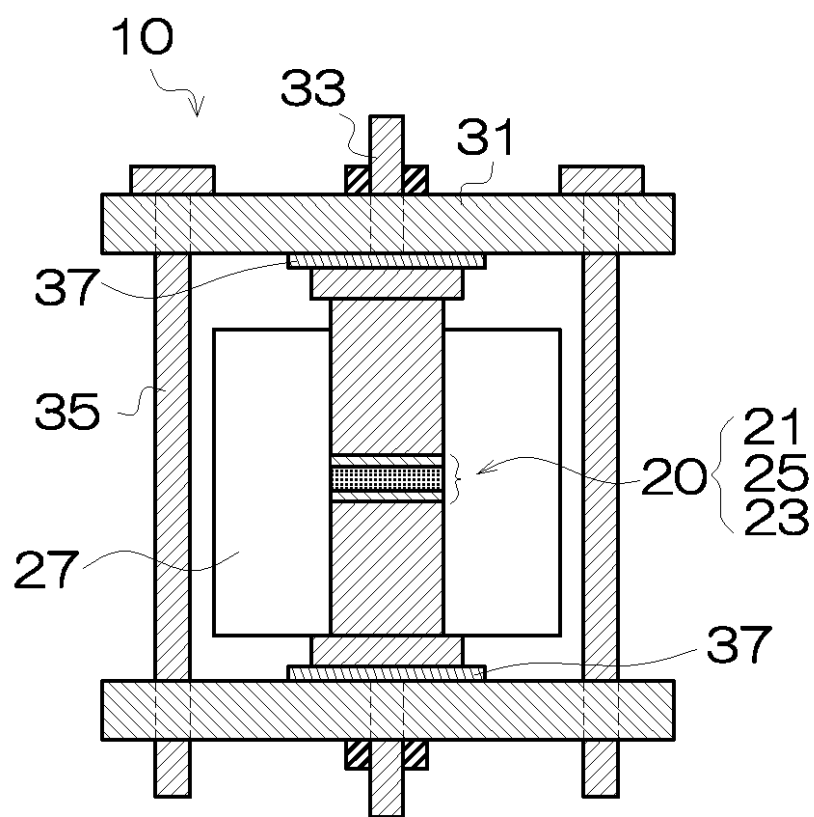
【図 2】



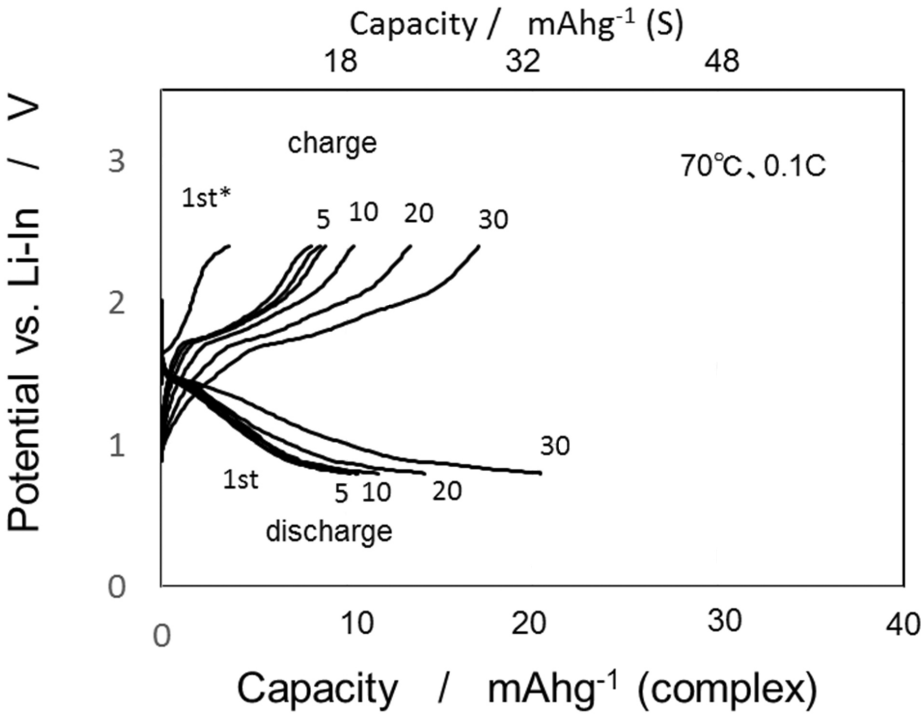
【図 3】



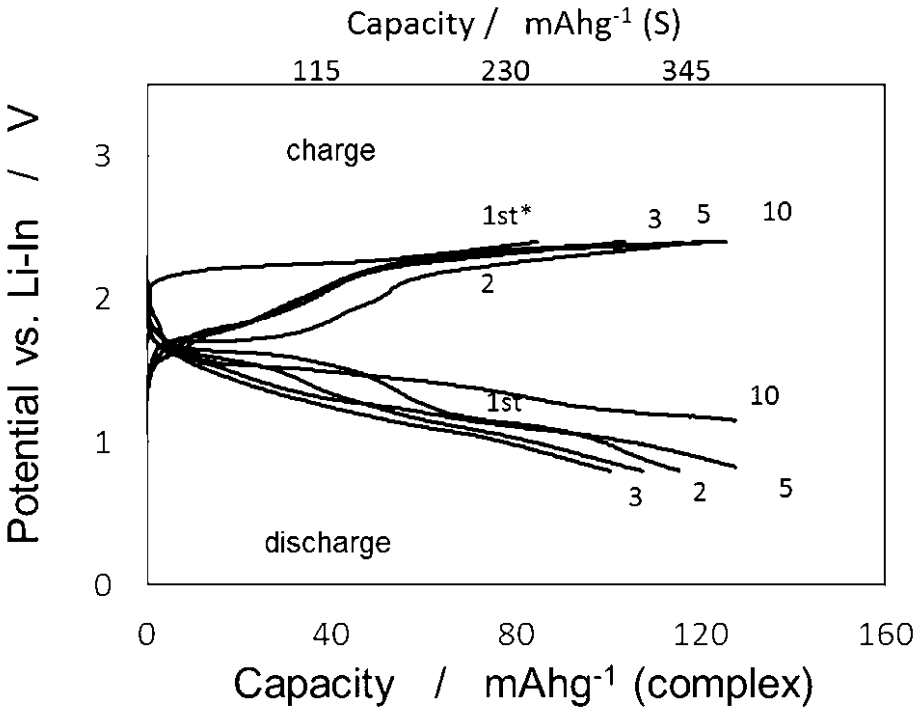
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

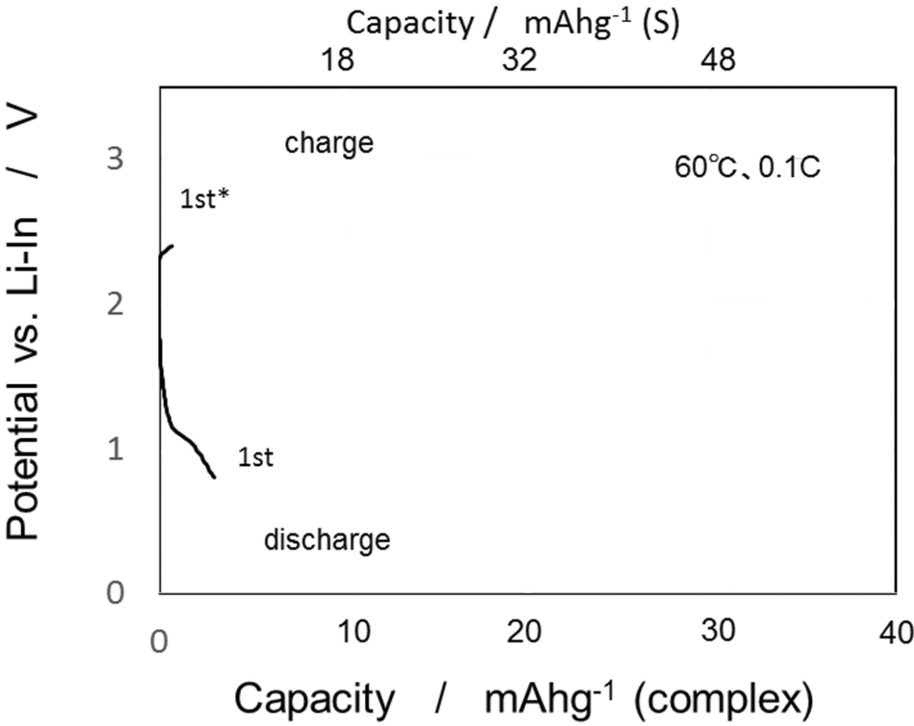
30

40

50



【図 7】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 グエン フ フイ フク  
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
- (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
- Fターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CD01  
5H029 AJ03 AL06 AL12 AM12 HJ00 HJ02