

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6122708号  
(P6122708)

(45) 発行日 平成29年4月26日(2017.4.26)

(24) 登録日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>HO 1 B</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 B	13/00	Z
<b>CO 1 B</b>	<b>17/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 1 B	17/36	
<b>HO 1 B</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 B	1/06	A
<b>HO 1 B</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 1 B	1/10	
<b>HO 1 M</b>	<b>10/0562</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 M	10/0562	

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-128934 (P2013-128934)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成25年6月19日 (2013.6.19)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2015-5372 (P2015-5372A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成27年1月8日 (2015.1.8)	(74) 代理人	100086759
審査請求日	平成28年6月13日 (2016.6.13)		弁理士 渡邊 喜平
		(74) 代理人	100112977
			弁理士 田中 有子
		(74) 代理人	100141944
			弁理士 佐藤 猛
		(72) 発明者	油谷 亮
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	順毛 直憲
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	相田 真男
			千葉県市原市姉崎海岸2番地1
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物系固体電解質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の硫化物系固体電解質と、

アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び前記第1の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第2の硫化物系固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、全体として前記第1の硫化物系固体電解質の構成元素のみを含むものとを接触させることにより、

前記第1の硫化物系固体電解質及び前記第2の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第3の硫化物系固体電解質を製造する工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法。

【請求項2】

アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、及びハロゲン化合物からなる群から選択される1種以上の原料を接触させて第1の硫化物系固体電解質を得る工程と、

アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び前記第1の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第2の硫化物系固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも1種であって、全体として前記第1の硫化物系固体電解質の構成元素のみを含むものと、前記第1の硫化物系固体電解質とを接触させることにより、

前記第1の硫化物系固体電解質及び前記第2の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第3の硫化物系固体電解質を製造する工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法。

**【請求項 3】**

前記第 1 の硫化物系固体電解質を得る工程における接触を溶媒中で行う、請求項 2 に記載の製造方法。

**【請求項 4】**

前記第 3 の硫化物系固体電解質を製造する工程における接触を溶媒中で行う、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項 5】**

前記溶媒が炭化水素系溶媒である請求項 3 又は 4 に記載の製造方法。

**【請求項 6】**

前記第 3 の硫化物系固体電解質を製造する工程の前に、前記第 1 の硫化物系固体電解質の元素組成を分析する工程を含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

10

**【請求項 7】**

前記元素組成を分析する工程を、ICP 発光分光分析により行う請求項 6 記載の製造方法。

**【請求項 8】**

前記第 3 の硫化物系固体電解質を製造する工程における接触を、粉碎機により固形成分を粉碎しながら行う請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項 9】**

前記アルカリ金属硫化物が硫化リチウムである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法

20

**【請求項 10】**

前記硫黄化合物が硫化リンである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項 11】**

前記ハロゲン化合物が臭化リチウムである請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項 12】**

前記第 1、第 2 及び第 3 の硫化物系固体電解質がリチウム、リン及び硫黄を含む請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法。

**【請求項 13】**

前記第 1、第 2 及び第 3 の硫化物系固体電解質がリチウム、リン、硫黄及び臭素を含む請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の製造方法。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、硫化物系固体電解質に関する。

**【背景技術】****【0002】**

全固体電池の分野において、従来から、硫化物系固体電解質材料が知られている。例えば、特許文献 1 には、硫化リチウムと他の硫化物から固体電解質を製造する方法が開示されている。原料である硫化リチウムは、例えば、特許文献 2 に、水酸化リチウムと硫化水素をトルエン中で接触させて、スラリーの形態で得られることが開示されている。

40

**【0003】**

しかし、製造される硫化物系固体電解質の元素組成が目的とする元素組成から許容誤差を超えて外れる場合、これらは規格外として廃棄するほかなく、原料資源の無駄が生じてしまう。

無機固体電解質は、わずかな組成のズレによって性能が大きく変わることから、元素組成を精密に制御でき、原料資源の無駄なく硫化物系固体電解質を製造できる方法が求められている。

**【先行技術文献】****【特許文献】**

50

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 1 4 0 8 9 3 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 3 3 0 3 1 2 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、硫化物系固体電解質の元素組成を精密に制御でき、原料資源の無駄のない硫化物系固体電解質の製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

本発明によれば、以下の硫化物系固体電解質の製造方法が提供される。

1. 第 1 の硫化物系固体電解質と、  
アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び前記第 1 の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第 2 の硫化物系固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを接触させることにより、

前記第 1 の硫化物系固体電解質及び前記第 2 の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第 3 の硫化物系固体電解質を製造する工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法。

2. 前記接触工程を、粉碎機により固形成分を粉碎しながら行う 1 記載の製造方法。

3. 前記アルカリ金属硫化物が硫化リチウムである 1 又は 2 記載の製造方法。

4. 前記硫黄化合物が硫化リンである 1 ~ 3 のいずれか記載の製造方法。

5. 前記硫黄化合物が五硫化二リンである 1 ~ 4 のいずれか記載の製造方法。

6. 前記ハロゲン化合物が臭化リチウムである 1 ~ 5 のいずれか記載の製造方法。

7. 前記第 1、第 2 及び第 3 の硫化物系固体電解質がリチウム、リン及び硫黄を含む 1 ~ 6 のいずれか記載の製造方法。

8. 前記第 1、第 2 及び第 3 の硫化物系固体電解質がリチウム、リン、硫黄及び臭素を含む 1 ~ 7 のいずれか記載の製造方法。

9. 前記溶媒がトルエンである 1 ~ 8 のいずれか記載の製造方法。

10. 前記第 1 の硫化物系固体電解質が、アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、及びハロゲン化合物からなる群から選択される 1 種以上の原料から製造されたものである 1 ~ 9 のいずれか記載の製造方法。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 0 7 】

本発明によれば、硫化物系固体電解質の元素組成を精密に制御でき、原料資源の無駄のない硫化物系固体電解質の製造方法が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 8 】

【図 1】図 1 は本発明の製造方法において使用できる固体電解質製造装置の一実施形態を示す図である。

【図 2】図 2 は本発明の製造方法において使用できる固体電解質製造装置の他の実施形態を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の硫化物系固体電解質の製造方法は、第 1 の硫化物系固体電解質と、アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び前記第 1 の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第 2 の硫化物系固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを接触させることにより、前記第 1 の硫化物系固体電解質及び前記第 2 の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第 3 の硫化物系固体電解質を製造する工程を含む。

## 【 0 0 1 0 】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法により、製造される硫化物系固体電解質の元素組成が目的とする元素組成から許容誤差を超えて外れる場合でも、規格外として廃棄せずに目的とする元素組成に変換することができる。これにより、原料資源の有効活用を図ることができ、製品収率を向上させることができる。

また、本発明の製造方法により、量産性に優れる元素組成を有する硫化物系固体電解質を製造した後、これを出発原料として、目的に応じた元素組成を有する硫化物系固体電解質を作り分けることができる。これにより、用途に応じた元素組成を有する硫化物系固体電解質を生産性良く製造することができる。

#### 【 0 0 1 1 】

[ 原料 ]

[ 第 1 及び第 2 の硫化物系固体電解質 ]

本発明の製造方法において用いる第 1 の硫化物系固体電解質は、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を反応させることにより製造されるものを使用することができる。好ましくは、第 1 の硫化物系固体電解質は、アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、及びハロゲン化合物からなる群から選択される 1 種以上の原料から製造されたものである。

第 2 の硫化物系固体電解質は、第 1 の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する。第 2 の硫化物系固体電解質は、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を反応させることにより製造されるものを使用することができる。

以下、例として、アルカリ金属と硫黄化合物を反応させることにより製造される硫化物系固体電解質を使用する場合について説明する。

#### 【 0 0 1 2 】

使用できるアルカリ金属硫化物と硫黄化合物は、特に限定されない。アルカリ金属としてはリチウムが好ましい。硫黄化合物は、製造する硫化物系固体電解質の構成元素に照らして適宜選択することができる。

アルカリ金属としてリチウムを使用する場合、原料は、例えば、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と硫化リン (好ましくは、五硫化二リン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ))、硫化リチウムと単体リン及び単体硫黄、又は、硫化リチウムと、硫化リン (好ましくは、五硫化二リン) と、単体リン及び / 又は単体硫黄を好適に使用することができる。

#### 【 0 0 1 3 】

アルカリ金属としてリチウムを使用する場合、原料中のリチウムとリンの比は、例えば、 $60 : 40 < \text{Li} : \text{P} \quad 85 : 15$  (モル比) であり、好ましくは、 $65 : 35 < \text{Li} : \text{P} \quad 83 : 17$  (モル比) であり、さらに好ましくは、 $67 : 33 < \text{Li} : \text{P} \quad 81 : 19$  (モル比) である。

尚、リチウム、リンの比は、上記の範囲に含まれていればよいが、最適な電導度性能を発現するためには、上記の組成を精密に制御する必要がある。

#### 【 0 0 1 4 】

以下、アルカリ金属としてリチウムを使用する場合の態様を説明する。

本発明の製造方法において使用できる硫化リチウムは、特に限定されず、工業的に入手可能なものであればよい。高純度のものが好ましい。

硫化リチウム中、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量は、好ましくは 3 . 0 質量% 以下、より好ましくは 2 . 5 質量% 以下であり、N - メチルアミノ酪酸リチウムの含有量は、好ましくは 0 . 1 5 質量% 以下、より好ましくは 0 . 1 質量% 以下、水酸化リチウムの含有量は、好ましくは 4 . 0 質量% 以下、より好ましくは 3 . 0 質量% 以下、炭酸リチウムの含有量は、好ましくは 2 . 0 質量% 以下、より好ましくは 1 . 0 質量% 以下、水酸化リチウム以外の金属 (ナトリウム、カリウム、マグネシウム、鉄等) の総含有量は、好ましくは 1 . 0 質量% 以下、より好ましくは 0 . 1 質量% 以下である。

#### 【 0 0 1 5 】

硫化リチウムの製造方法としては、上記説明したような不純物の含有量を低減できる方

10

20

30

40

50

法であれば特に限定されない。例えば、以下の a ~ c の製造方法により製造された硫化リチウムを製造し、さらに後述する方法により精製すればよい。以下の a ~ c の製造方法の中では、a 又は b の方法が好ましい。

【0016】

a . 非プロトン性極性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 0 ~ 150 で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を 150 ~ 200 で脱硫化水素化する方法（特開平 7 - 330312 号公報参照）。

b . 非プロトン性極性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 150 ~ 200 で反応させ、硫化リチウムを直接生成する方法（特開平 7 - 330312 号公報参照）。

c . 水酸化リチウムとガス状硫黄源を 130 ~ 445 の温度で反応させる方法（特開平 9 - 283156 号公報参照）。

10

【0017】

上記のようにして得られた硫化リチウムはさらに精製して使用する。精製方法は、特に限定されないが、例えば、国際公開第 2005 / 40039 号に記載された精製方法等が好ましい。具体的には、上記のようにして得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100 以上の温度で洗浄する。洗浄に用いる有機溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、さらに、a 又は b の製造方法を使用した場合、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性極性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。

【0018】

20

洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物等が挙げられ、これらは単独溶媒又は混合溶媒として好適に使用できる。特に、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）が好ましい。

【0019】

洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、また、洗浄の回数も特に限定されないが、2 回以上であることが好ましい。洗浄は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行うことが好ましい。

【0020】

洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用した有機溶媒の沸点以上の温度で、窒素等の不活性ガス気流下、常圧又は減圧下で、5 分以上、好ましくは約 2 ~ 3 時間以上乾燥することにより、本発明で用いられる硫化リチウムを得ることができる。

30

尚、本発明の硫化物系固体電解質の製造方法において、トルエン、キシレン等の不活性溶媒を用いて反応を行う場合、乾燥処理を行わずにスラリー溶液のまま、保管して、使用してもよい。

【0021】

上記の a ~ c の製造方法のほか、次の d の製造方法によっても硫化リチウムを製造することができる。

d . 水酸化リチウムと炭化水素系有機溶媒からなるスラリー中に、硫化水素ガスを吹き込み、水酸化リチウムと硫化水素を反応させ、反応により生じる水をスラリーから除去しながら反応を継続し、系内の水分が実質的に無くなった後、硫化水素の吹き込みを止め、不活性ガスを吹き込む方法（特開 2010 - 163356 号公報参照）。

40

【0022】

使用できる炭化水素系有機溶媒としては、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、又は芳香族炭化水素が挙げられる。飽和炭化水素としては、ヘキサン、ペンタン、2 - エチルヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等が挙げられる。不飽和炭化水素としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン、デカリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。これらのうち特にトルエン、キシレンが好ましい。

d の方法で調製した硫化リチウムは、一旦乾燥してから使用してもよいが、スラリー溶

50

液のまま、使用してもよい。

【 0 0 2 3 】

硫化リチウムは、上記の a ~ d の製造方法で得られたものを直接使用してもよいが、さらに以下の方法で事前に微粒化（改質）処理を施してもよい。

硫化リチウムの微粒化処理の方法としては、ミル装置等を用いて物理的に粉碎する方法、あるいは、極性基を 1 個以上もつ極性溶媒を硫化リチウムに添加して攪拌する方法が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

ミル装置等を用いた物理的に粉碎する方法は、ボールミル、遊星ボールミル、転動ミル、ジェットミル装置等を用いて、乾式又は湿式で行うことができる。

湿式の場合、用いることのできる溶媒は、非水系溶媒であり、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油エーテル等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

極性基を 1 個以上もつ極性溶媒を硫化リチウムに添加して攪拌する方法において用いる、極性基を 1 個以上もつ極性溶媒としては、水酸基、カルボキシ基、ニトリル基、アミノ基、アミド結合、ニトロ基、 $-C(=S)-$ 結合、エーテル( $-O-$ )結合、 $-Si-O-$ 結合、ケトン( $-C(=O)-$ )結合、エステル( $-C(=O)-O-$ )結合、カーボネート( $-O-C(=O)-O-$ )結合、 $-S(=O)-$ 結合、クロロ、及びフルオロから選ばれる 1 種類以上の極性基をもつ溶媒であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

極性基を 1 種類含む極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノール、水、エチレングリコール、蟻酸、酢酸、アセトニトリル、プロピオニトリル、マロニトリル、スクシニトリル、フマロニトリル、ベンゾニトリル、トリメチルシリル=シアニド、N-メチルピロリドン、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ニトロメタン、ニトロベンゼン、二硫化炭素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、フェニルメチルエーテル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトアルデヒド、酢酸エチル、無水酢酸、メチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、メチレンクロライド、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

極性基を 2 種類含む極性溶媒としては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、2-アミノエタノール、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メトキシプロピオニトリル、3-エトキシプロピオニトリル、シアノ酢酸メチル、ジフルオロアセトニトリル、2-ニトロトルエン等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

微粒化処理は、上記の極性溶媒のみを用いて行うことも可能であるが、非極性溶媒を併用して、スラリーとすることが望ましい。

上記の極性溶媒は脱水する必要はないが、水分量により、得られる微粒化物中に複製する水酸化アルカリ金属の量に影響を与えるおそれがあるため、微粒化処理において使用する全溶媒中の水分量は、好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 30 ppm 以下である。

極性溶媒の全溶媒中における濃度は、好ましくは 0.1 wt% 以上 100 wt% 以下である。より好ましくは 0.2 wt% 以上、さらにより好ましくは 0.5 wt% 以上である。

【 0 0 2 9 】

極性溶媒の沸点は、常圧下で、好ましくは40 ~ 300、より好ましくは45 ~ 280である。この範囲であると、加熱真空下で溶媒を除去する際、乾燥容易性から好ましい。

微粒化（改質）処理の際、全溶媒に対し、アルカリ金属硫化物を0.5wt% ~ 100wt%とすることが望ましい。

#### 【0030】

改質処理温度は、使用する溶媒の沸点、凝固点により異なるが、好ましくは-100以上100以下、より好ましくは-80以上80以下である。高温での改質処理は、望ましい結果が得られないおそれがある。

改質時間は、好ましくは5分から1週間、より好ましくは1時間から5日である。

10

#### 【0031】

改質処理は、連続相、バッチ相のいずれにおいても可能である。バッチ反応の場合、攪拌は一般的な翼が使用可能であり、好ましくはアンカー翼、ファドラー翼、ヘリカル翼、マックスブレンド翼である。ラボスケールでは、一般的にスターラーによる攪拌子が用いられる。また、バッチ反応では、ボールミルを用いた反応槽も使用可能である。

#### 【0032】

改質処理を行った後、必要により溶媒を除去する。極性溶媒を除去する場合、例えば真空下での加熱により行うことができる。また、非極性溶媒に置換することもできる。改質後の工程がスラリー状態を要求する場合、この溶媒置換を行った後、スラリー状態のまま保管することもできる。

20

#### 【0033】

改質した微粒化物は、残存溶媒を除去するため、必要に応じて乾燥処理を行う。乾燥処理は好ましくは窒素気流下又は真空下で行う。乾燥温度は好ましくは室温 ~ 300である。

使用する溶媒の種類によっては、改質時にアルカリ金属水酸化物が副生することがある。この水酸化物は、硫化水素ガスを微粒化物スラリー溶液へ導入することで硫化物へ再変換することができる。

#### 【0034】

本発明の製造方法において使用できる硫化リンは、特に限定されないが、五硫化二リン（ $P_2S_5$ ）が好ましい。

30

五硫化二リンは、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用できる。純度は、95%以上が好ましく、さらに好ましくは99%以上である。

尚、硫化リンの一部又は全部に代えて、相当するモル比の単体リン（P）及び単体硫黄（S）を用いることもできる。単体リン及び単体硫黄は、工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

#### 【0035】

また、イオン伝導性を発現させるため、アルカリ金属硫化物と硫化物に加えて、原料にハロゲン化合物を添加してもよい。好ましくは、リチウム又はリンのハロゲン化物である。

ハロゲン化合物としては、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、三臭化リンが挙げられる。

40

ハロゲン化合物の添加量は、アルカリ金属硫化物と硫化物の合計に対して、例えば、1重量% ~ 40重量%である。

#### 【0036】

[第1及び第2の硫化物系固体電解質の製造方法]

第1及び第2の硫化物系固体電解質は、アルカリ金属硫化物と硫化物を接触させることにより製造することができる。

#### 【0037】

アルカリ金属硫化物及び硫化物の使用量は、製造する硫化物系固体電解質の目的とする元素比に照らして、適宜、選択することができる。

50

溶媒は、非水系溶媒を用いることができ、例えば有機溶媒、より具体的には炭化水素系有機溶媒を用いることができる。

具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油エーテル等が挙げられる。好ましくは、トルエンである。

#### 【0038】

反応は、バッチ反応、ミル粉碎反応、バッチ反応とミル粉碎反応を順に行う方法等により行うことができる。ここで、バッチ反応は、適当な反応槽中で回分式で反応を行うことを意味し、ミル粉碎反応は、適当な粉碎機を用いて溶媒中の固形成分を粉碎しながら反応を行うことを意味する。

10

#### 【0039】

ミル粉碎反応を行うことにより、原料又は製造される硫化物系固体電解質がより細かく粉碎される。原料として、硫化リチウムスラリーを使用する場合でも、粉碎により微粒化するので溶媒中でより均一に分布させることができ、また表面積が増えるので反応をより進行させることができる。

#### 【0040】

反応温度は、例えば50 ~ 210、好ましくは60 ~ 180 である。

温度が高い場合、反応と結晶化が同時に進行するため、反応率が向上しなくなり、残存硫化リチウムが多くなり好ましくない。また、温度が低い場合、反応が進行しないため、好ましくない。

20

#### 【0041】

反応時間は、例えば1時間 ~ 200時間、好ましくは4時間 ~ 180時間である。

時間が短い場合は、反応が進行しない。時間が長い場合は、結晶化が部分的に進行して、イオン伝導度等の性能が低下するため好ましくない。

#### 【0042】

反応基質である固体成分（アルカリ金属硫化物及び硫化物、及び任意にハロゲン化合物）の溶媒中の濃度は、好ましくは0.1 ~ 70重量%であり、より好ましくは0.5 ~ 50重量%である。

これよりも濃度が高い場合、通常の攪拌翼では、均一の攪拌が困難となり、好ましくない。これよりも濃度が低い場合、生産性が低下して好ましくない。

30

#### 【0043】

##### [アルカリ金属硫化物]

本発明の製造方法において用いるアルカリ金属硫化物は、特に限定されないが、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) が好ましい。使用できる硫化リチウム、硫化リチウムの製造方法、精製方法、微粒化（改質）処理等については、第1及び第2の硫化物系固体電解質の原料に関して上記説明したとおりである。

#### 【0044】

##### [硫黄化合物]

本発明の製造方法において用いる硫黄化合物は、特に限定されないが、製造する硫化物系固体電解質の構成元素に照らして適宜選択することができる。使用できる硫黄化合物等については、第1及び第2の硫化物系固体電解質の原料に関して上記説明したとおりである。

40

#### 【0045】

##### [ハロゲン化合物]

本発明の製造方法において用いるハロゲン化合物は、特に限定されないが、製造する硫化物系固体電解質の構成元素に照らして適宜選択することができる。使用できるハロゲン化合物等については、第1及び第2の硫化物系固体電解質の原料に関して上記説明したとおりである。

#### 【0046】

##### [本発明の硫化物系固体電解質の製造方法]

50

本発明の硫化物系固体電解質の製造方法は、第1の硫化物系固体電解質と、アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び前記第1の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第2の硫化物系固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも1種とを接触させることにより、前記第1の硫化物系固体電解質及び前記第2の硫化物系固体電解質とは異なる元素組成を有する第3の硫化物系固体電解質を製造する工程を含む。

【0047】

第3の硫化物系固体電解質を製造する工程は、原料が異なることを除いては、上記説明した第1及び第2の硫化物系固体電解質を製造するための反応と同様に行うことができる。

10

【0048】

アルカリ金属硫化物、硫黄化合物、単体硫黄、単体リン、ハロゲン化合物、及び第2の硫化物系固体電解質のうち、どの物質をどれだけで添加するかは、第1の硫化物系固体電解質の元素組成と、目的とする硫化物系固体電解質の元素組成との差から、適宜決定することができる。

【0049】

元素組成の分析は、ICP発光分光分析により行うことができる。ICP分析は、試料を水に溶解し、定容した後、リチウム、リン、及び、必要に応じてハロゲンの元素量をICP分析装置により測定して行う。この際、原料硫化リチウム中の不純物に含まれるリチウム量は、調整の反応に寄与しないとして除外する。

20

【0050】

図1に、本発明の製造方法において使用できる固体電解質製造装置の一実施形態を示す図である。

固体電解質製造装置1は、原料を粉碎しつつ反応させて固体電解質を合成する粉碎機(粉碎合成手段)10と、原料を反応させて固体電解質を合成する反応槽(合成手段)20とを備える。本実施形態では反応槽20は容器22と攪拌翼24からなる。攪拌翼24はモータ(M)により駆動される。

【0051】

粉碎機10には、粉碎機10内を20 ~ 80 に保つために、粉碎機10の周りに温水を通すことのできるヒータ30(第1の温度安定手段)が設けられている。反応槽20は、反応槽20内を60 ~ 300 に保つために、オイルバス40(第2の温度安定手段)に入っている。オイルバス40は容器22内の原料と溶媒を所定温度に加熱する。反応槽20には気化した溶媒を冷却して液化する冷却管26が設けられる。

30

【0052】

粉碎機10と反応槽20は、第1の連結管50と第2の連結管52(連結手段)で連結されている。第1の連結管50は、粉碎機10内の原料と溶媒を反応槽20に移動させ、第2の連結部52は、反応槽20内の原料及び溶媒を粉碎機10内に移動させる。原料等を連結管50, 52を通して循環するために、ポンプ54(例えばダイヤフラムポンプ)(循環手段)が、第2の連結管52に設けられている。

【0053】

この装置1を用いて、固体電解質を製造するときは、溶媒と原料を、粉碎機10と反応槽20にそれぞれ供給する。ヒータ30には温水(HW)が入り排出される(RHW)。ヒータ30により粉碎機10内の温度を20 ~ 80 に保ちながら、原料を溶媒中で粉碎しつつ反応させて固体電解質を合成する。オイルバス40により反応槽20内の温度を60 ~ 300 に保ちながら、原料を溶媒中で反応させて固体電解質を合成する。反応槽20内の温度は温度計(Th)で測定する。このとき、攪拌翼24をモータ(M)により回転させて反応系を攪拌し、原料と溶媒からなるスラリーが沈殿しないようにする。冷却管26には冷却水(CW)が入り排出される(RCW)。冷却管26は、容器22内の気化した溶媒を冷却して液化し、容器22内に戻す。粉碎機10と反応槽20で固体電解質を合成する間、ポンプ54により、反応中の原料は連結管50, 52を通過して、粉碎機

40

50

10と反応槽20の間を循環する。粉碎機10に送り込まれる原料と溶媒の温度は、粉碎機10前の第2の連結管に設けられた温度計(T<sub>h</sub>)で測定する。

【0054】

粉碎機10は、硫化リチウムと他の硫化物を粉碎混合しながら反応させ、硫化物系固体電解質を製造することができるものであればどのような粉碎機でもよい。例えば、回転ミル(転動ミル)、揺動ミル、振動ミル、ビーズミルを挙げることができる。原料を細かく粉碎できる点でビーズミルが好ましい。原料が細かいほど、反応性が高くなり、短時間で固体電解質を製造できる。

【0055】

粉碎機がボールを含むとき、ボールと容器とが磨耗することによる固体電解質への混入を防止するため、ボールはジルコニウム製、強化アルミナ製、アルミナ製であることが好ましい。

10

また、粉碎機10から反応槽20へのボールの混合を防ぐため、必要に応じて粉碎機10又は第1の連結管50にボールと原料及び溶媒を分離するフィルタを設けてもよい。

【0056】

粉碎機での粉碎温度は、20以上80以下、好ましくは20以上60以下である。粉碎機での処理温度が20未満の場合、固体電解質製造に要する反応時間を短縮する効果が小さく、80を超えると、容器、ボールの材質であるジルコニア、強化アルミナ、アルミナの強度低下が著しく起こるため、容器、ボールの磨耗、劣化や電解質へのコンタミが生じるおそれがある。

20

【0057】

反応槽20は、硫化リチウムと他の硫化物を反応させ、硫化物系固体電解質を製造することができるものであればどのような反応槽でもよい。通常、反応槽は、容器と、攪拌機等の混合手段、冷却手段を有する。混合手段は、容器内の原料と溶媒からなるスラリーを混合し、スラリーが沈殿しないようにする。冷却手段は、蒸発した溶媒を冷却して容器に戻す。

容器22は、金属製又はガラス製であることが好ましい。溶媒の沸点以上の反応温度で反応する場合には耐圧仕様の容器を用いることが好ましい。

【0058】

容器22内の反応温度は60~300である。80~200が好ましい。60未満ではガラス化反応に時間がかかり生産効率が十分ではない。300を超えると、好ましくない結晶が析出する場合がある。

30

反応は温度が高い領域が速いので高温にすることが好ましいが、粉碎機を80を超える温度にすると磨耗等の機械的な問題が発生する。従って、反応槽は反応温度を高めを設定し、粉碎機は比較的低温に保つ必要がある。

【0059】

反応槽20の容量と粉碎機10の容量との比率は任意でよいが、通常反応槽20の容量は、粉碎機10の容量の1~100倍程度である。

【0060】

図2は、本発明の製造方法において使用できる固体電解質製造装置の他の実施形態を示す図である。

40

この固体電解質製造装置2は、第2の連結部52に熱交換器60(熱交換手段)を設けた他は、固体電解質製造装置1と同じである。固体電解質製造装置1と同じ部材には同じ符号を付して説明は省略する。

熱交換器60は、反応槽20から送り出される高温の原料と溶剤を冷却して、攪拌機10に送り込む。例えば、反応槽20において、80を超える温度で反応を行った場合、原料等の温度を80以下に冷却して、攪拌機10に送り込む。

図1及び図2の装置は、第1及び第2の硫化物系固体電解質を製造する際にも用いることができる。

【0061】

50

本発明の製造方法により得られた硫化物系固体電解質は、スラリー溶液のまま用いる場合は、反応後、上澄みを除去するか、あるいは、非水系溶剤を追加して、別の容器に移して使用することができる。非水系溶剤としては、例えば、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、又は芳香族炭化水素の炭化水素溶媒が挙げられる。飽和炭化水素としては、ヘキサン、ペンタン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等が挙げられる。不飽和炭化水素としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられる。芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン、デカリン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。これらのうち特にトルエン、キシレンが好ましい。

#### 【0062】

また、乾燥粉末として使用する場合は、非水系溶剤を除去する必要がある。これは、真空下、あるいは、窒素流通下において、室温、又は加温処理にて行うことができる。加温条件で行う場合は、40～200、好ましくは、50～160がよい。これよりも温度が高い場合、結晶化が進行して、伝導度性能が低下するため、好ましくない。また、温度が低い場合、残存溶媒が除去しきれないため、好ましくない。

#### 【0063】

上記の乾燥処理により、得られる硫化物系固体電解質中の残存溶媒は、5重量%以下である。残存溶媒は3重量%以下とすることが好ましい。残存溶媒が多い場合、電解質中の非導電体が存在することになり、抵抗成分となり、電池性能の低下をきたすおそれがある。

#### 【0064】

本発明の製造方法により得られる硫化物系固体電解質は、加熱処理によりガラスの状態から結晶化することができる。加熱処理の温度、時間等の条件は、当技術分野において通常知られているとおりであり、適宜選択することができる。結晶化する際、硫化物系固体電解質はスラリーであっても乾燥状態であってもよい。

#### 【0065】

本発明の製造方法により製造される硫化物系固体電解質の平均粒径は、20 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、0.10 $\mu\text{m}$ 以上15 $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは0.15 $\mu\text{m}$ 以上12 $\mu\text{m}$ 以下である。

平均粒径が20 $\mu\text{m}$ を超える場合、電池を組む際の電解質層等の薄膜化が困難になるため、好ましくない。

粗大粒子が存在する場合、電池を組む際、電解質層の薄膜化に影響を与え、また、短絡の危険性が增大するため、50 $\mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が3重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、1重量%以下である。

#### 【0066】

粒径は、例えば、レーザーを用いて測定することができる。具体的には、レーザー回折法により、MALVERN社Mastersizer 2000を用いて測定し、体積基準平均粒径から算出する。粒径の測定は、乾燥状態を経由せず、直接スラリー状態で測定することが望ましい。一旦、乾燥を行うと、乾燥時に粒子の凝集が発生し、みかけ大きな粒径となるおそれがあるからである。

#### 【実施例】

#### 【0067】

##### 製造例1

##### (1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報の第1の発明(2工程法)の方法に従って製造した。具体的には、攪拌翼のついた10リットルオートクレーブにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)及び水酸化リチウム287.4g(12モル)を入れ、300rpmで130に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3L/分の供給速度で2時間吹き込んだ。

#### 【0068】

続いて、この反応液を窒素気流下(200cc/分)で昇温し、生成した水酸化リチウ

10

20

30

40

50

ムを脱硫化水素化し硫化リチウムを得た。昇温するにつれ、硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発しはじめ、この水蒸気をコンデンサにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度が上昇し、180 に達した時点で昇温を停止し、温度を一定に保持した。水硫化リチウムの脱硫化水素反応(約80分)が終了後、反応を終了して硫化リチウムを得た。

【0069】

(2) 硫化リチウムの精製

(1) で得られた500 mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP100 mLを加え、105 で約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、脱水ヘプタン100 mLを加え、室温で攪拌して、上澄みを除去した。この操作を5回繰り返した。このヘプタンスラリーの一部を採取し、真空下、窒素気流の下、200 で硫化リチウムを2時間乾燥した。

【0070】

乾燥して得た白色粉末を分析したところ(塩酸滴定及び硝酸銀滴定)、硫化リチウムの純度は97.5%であった。乾燥処理に供したスラリー液量と乾燥処理後の固形分残量より、乾燥のために採取したスラリー中の固形分量は10.4重量%であった。白色粉末についてX線回折測定したところ、硫化リチウムの結晶パターン以外のピークが検出されないことを確認した。

得られた硫化リチウムは平均粒径195  $\mu\text{m}$ 、比表面積1.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、細孔容積は測定下限以下であった。比表面積は、AUTOSORB6(シスメックス株式会社製)を用いて窒素法BETにより測定し、細孔容積は、同じ装置を用いて、相対圧 $P/P_0$ が0.99以上の測定点から、0.99に内挿して求めたものを使用した。

【0071】

製造例2

窒素気流下でトルエン(広島和光製試薬)270 gを600 mLセパラブルフラスコに加え、続いて水酸化リチウム30 g(本荘ケミカル製)を入れ、フルゾーン攪拌翼300 rpmで攪拌しながら、95 に保持した。

【0072】

スラリー中に硫化水素(巴商会製)を300 mL/分の供給速度で吹き込みながら104 まで昇温した。セパラブルフラスコからは、水とトルエンの共沸ガスが連続的に排出された。この共沸ガスを、系外のコンデンサで凝縮させることにより脱水した。この間、留出するトルエンと同量のトルエンを連続的に供給し、反応液レベルを一定に保持した。

【0073】

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後6時間で水の留出は認められなくなった(水分量は総量で22 mLであった)。

この後、硫化水素を窒素に切り替え300 mL/分で1時間流通した。

【0074】

得られたスラリー溶液の一部をろ過・乾燥して得た白色粉末を分析したところ(塩酸滴定及び硝酸銀滴定)、硫化リチウムの純度は97.5%であった。乾燥処理に供したスラリー液量と乾燥処理後の固形分残量より、乾燥のために採取したスラリー中の固形分量は10.4重量%であった。白色粉末についてX線回折測定したところ、硫化リチウムの結晶パターン以外のピークが検出されないことを確認した。硫化リチウム粉末の平均粒径は420  $\mu\text{m}$ 、比表面積は12.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は0.12 mL/gであった。

【0075】

製造例3

製造例2の硫化リチウムのトルエンスラリー38.5 gをグローブボックス内でシュレンクピンに秤量した。これに窒素雰囲気下、脱水トルエン(和光純薬製)38 mL、脱水メタノール(和光純薬製)13.8 mLをこの順に加え、室温で4時間、テフロン製アンカー翼で攪拌して、微粒化(改質)処理を行った。改質処理後、硫化水素ガスを300 mL

1 / 分で流通させながら、オイルバスの温度を 120 まで昇温した。さらに硫化水素ガスを 90 分流通させて、必要に応じて脱水トルエンを追加して処理を行い、トルエンスラリーを得た。硫化水素ガス処理後、スラリーの一部について室温窒素気流下で溶媒を留去し、さらに真空下、室温で 2 時間乾燥して、微粒化した硫化リチウムを回収した。

【0076】

得られた硫化リチウムの純度は 94.6%、水酸化リチウム量は 0.9%、平均粒径は 104  $\mu\text{m}$ 、比表面積は 36  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は 0.23  $\text{ml}/\text{g}$  であった。また、乾燥のために採取したトルエンスラリー中の固形分量は、4.0 重量% であった。

純度、水酸化リチウム含量は滴定法によりそれぞれ定量した。尚、分析値合計が、100% とならないのは、炭酸リチウム、他のイオン塩や残存溶媒を含んでいるためである。

10

【0077】

製造例 4

製造例 2 で製造した乾燥後の硫化リチウム 300 g (67 mol%) 及びアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  697 g (33 mol%) に脱水トルエン 9.0 kg を加えた混合物を、図 1 に示す装置 1 の反応槽 20 及びミル 10 に充填した。

【0078】

ポンプ 54 により内容物を 400  $\text{mL}/\text{分}$  の流量で循環させ、反応槽 20 内部の温度が 80 になるまで昇温した。

ミル 10 本体は、内部の液温を 70 に保持するよう外部循環により温水を通水し、周速 8  $\text{m}/\text{s}$  の条件で運転し、12 時間反応させた。

20

【0079】

得られた非晶質固体電解質を含むスラリーを抜き取り、固体部分を分離し、真空乾燥した。得られた固体電解質の ICP 測定を行った結果、Li/P (モル比) は、67.1/22.9 であった。

この非晶質固体電解質を真空下、300 で、2 時間熱処理を行ない、ガラスセラミック化を行った。イオン伝導度を測定した結果、 $2.5 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$  となったことから、イオン伝導度が低い電解質であることがわかった。

【0080】

製造例 5

製造例 2 で製造した乾燥後の硫化リチウム 350 g (72 mol%) 及びアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  642 g (28 mol%) を用いたほかは、製造例 4 と同様に反応を行った。

30

得られた非晶質固体電解質を含むスラリーを抜き取り、固体部分を分離し、真空乾燥した。得られた固体電解質の ICP 測定を行った結果、Li/P (モル比) は、72.2/27.8 であった。

この非晶質固体電解質を真空下、300 で、2 時間熱処理を行ない、ガラスセラミック化を行った。

【0081】

製造例 6

製造例 2 で製造した乾燥後の硫化リチウム 330 g (70 mol%) 及びアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  667 g (30 mol%) に脱水トルエン 9.0 kg を加えた混合物を、図 1 に示す装置 1 の反応槽 20 及びミル 10 に充填した。

40

【0082】

ポンプ 54 により内容物を 400  $\text{mL}/\text{分}$  の流量で循環させ、反応槽 20 内部の温度が 80 になるまで昇温した。

ミル 10 本体は、内部の液温を 70 に保持するよう外部循環により温水を通水し、周速 8  $\text{m}/\text{s}$  の条件で運転し、12 時間反応させた。

【0083】

得られた非晶質固体電解質を含むスラリーを抜き取り、固体部分を分離し、真空乾燥した。得られた固体電解質の ICP 測定を行った結果、Li/P (モル比) は、70.1/

50

29.9となっていた。

この非晶質固体電解質を真空下、300 で、2時間熱処理を行ない、ガラスセラミック化を行った。イオン電導度を測定したところ  $1.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0084】

#### 実施例1

製造例4で反応を終えた後、得られた非晶質固体電解質のLi/P(モル比) = 67.1/22.9を70.0/30.0とするのに必要なリチウムの量に相当する製造例2で得られた乾燥後の $\text{Li}_2\text{S}$ (粉末)を反応混合物スラリーに加え、製造例4と同様の条件でさらに8時間反応を継続した。

得られた固体電解質のICP測定を行った結果、Li/P(モル比)は、70.1/29.9であった。 10

この非晶質固体電解質を真空下、300、2時間熱処理を行ない、イオン伝導度を測定したところ  $1.55 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。結果を表1に示す。

【0085】

#### 実施例2

製造例5で反応を終えた後、得られた非晶質固体電解質のLi/P(モル比) = 72.2/27.8を70.0/30.0とするのに必要なリンの量に相当する $\text{P}_2\text{S}_5$ (アルドリッチ社製)を反応混合物スラリーに加え、製造例5と同様の条件でさらに8時間反応を継続した。

得られた固体電解質のICP測定を行った結果、Li/P(モル比)は、70.0/30.0であった。 20

この非晶質固体電解質を真空下、300、2時間熱処理を行ない、イオン伝導度を測定したところ  $1.51 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。結果を表1に示す。

【0086】

#### 実施例3

製造例4で得られた乾燥後の非晶質固体電解質400g及び製造例5で得られた乾燥後の非晶質固体電解質600gに脱水トルエン9.0kgを加えた混合物を図1に示す装置1の反応槽20及びミル10に充填し、製造例4と同様の条件で反応させた。

得られた電解質のICP測定を行った結果、Li/P(モル比)は、70.1/29.9であった。 30

この非晶質固体電解質を真空下、300、2時間熱処理を行ない、イオン伝導度を測定したところ  $1.59 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。結果を表1に示す。

【0087】

#### 実施例4

製造例5で反応を終えた後、得られた非晶質固体電解質のLi/P(モル比) = 72.2/27.8を75.0/25.0とするのに必要なリチウムの量に相当する製造例2で得られた乾燥後の $\text{Li}_2\text{S}$ (粉末)を反応混合物スラリーに加え、製造例5と同様の条件でさらに8時間反応を継続した。

得られた固体電解質のICP測定を行った結果、Li/P(モル比)は、74.9/25.1であった。 40

また、XRD測定の結果、 $\text{Li}_2\text{S}$ の消失が確認でき、反応が完結していることが分かった。得られた固体電解質のイオン伝導度を測定したところ  $1.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。結果を表1に示す。

【0088】

#### 参考例5

製造例6で反応を終えた後、得られた非晶質固体電解質のLi/P(モル比) = 70.1/29.9を、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}$ (モル比) = 60/20/20に調製するのに必要な量に相当する臭化リチウムのみを反応混合物スラリーに加え、他の実施例と同様の条件で反応を行った。

得られた固体電解質のICP測定を行った結果、Li/P/Br(モル比)は、66. 50

3 / 22 . 5 / 11 . 2であった。イオン伝導度を測定したところ  $5 . 7 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。結果を表1に示す。

#### 【0089】

##### 参考例6

製造例1で得られた乾燥後の  $\text{Li}_2\text{S}$  (粉末) 0.330 g (70 mol%) とアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  0.677 g (30 mol%) を、窒素充填したドライボックス中で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポット (45 ml) にジルコニア製のボールとともに投入した。このポットを窒素ガスで充填した状態で完全密閉し、遊星型ボールミル機に取り付けた。初期は、原料を十分混合する目的で数分間、低速回転 (回転速度: 85 rpm) でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、370 rpm で20時間メカニカルミリングを行った。回収した電解質ガラスのICP分析により、 $\text{Li / P}$  (モル比) は69.9 / 30.1であった。

10

#### 【0090】

これに、製造例1で得られた  $\text{Li}_2\text{S}$  を94 mg と臭化リチウム (粉末) を  $\text{P}_2\text{S}_5$  に対して同モルを添加して、370 rpm で20時間さらにメカニカルミリングを行った。

得られた非晶質固体電解質を採取した。得られた固体電解質のICP測定を行った結果、 $\text{Li / P / Br}$  (モル比) は、66.4 / 22.3 / 11.2であった。イオン伝導度を測定したところ、 $5.05 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。結果を表1に示す。

20

#### 【0091】

##### 実施例7

製造例1で得られた乾燥後の  $\text{Li}_2\text{S}$  (粉末) 0.330 g (70 mol%) とアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  0.677 g (30 mol%) を、窒素充填したドライボックス中で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポット (45 ml) にジルコニア製のボールとともに投入した。このポットを窒素ガスで充填した状態で完全密閉し、遊星型ボールミル機に取り付けた。初期は、原料を十分混合する目的で数分間、低速回転 (回転速度: 85 rpm) でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、370 rpm で20時間メカニカルミリングを行った。回収した電解質ガラスのICP分析により、 $\text{Li / P}$  (モル比) は69.9 / 30.1であった。

30

#### 【0092】

これに、製造例1で得られた  $\text{Li}_2\text{S}$  を94 mg を添加して、370 rpm で20時間さらにメカニカルミリングを行った。

得られた非晶質固体電解質を採取した。得られた固体電解質のICP測定を行った結果、 $\text{Li / P}$  (モル比) は、75.2 / 24.8であった。イオン伝導度を測定したところ  $2.91 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。結果を表1に示す。

#### 【0093】

##### 参考例8

製造例1で得られた乾燥後の  $\text{Li}_2\text{S}$  (粉末) 0.330 g (70 mol%) とアルドリッチ社製  $\text{P}_2\text{S}_5$  0.677 g (30 mol%) を、窒素充填したドライボックス中で秤量し、遊星型ボールミルで用いるアルミナ製のポット (45 ml) にジルコニア製のボールとともに投入した。このポットを窒素ガスで充填した状態で完全密閉し、遊星型ボールミル機に取り付けた。初期は、原料を十分混合する目的で数分間、低速回転 (回転速度: 85 rpm) でミリングを行った。その後、徐々に回転数を増大させていき、370 rpm で20時間メカニカルミリングを行った。回収した電解質ガラスのICP分析により、 $\text{Li / P}$  (モル比) は69.9 / 30.1であった。

40

#### 【0094】

これに、製造例1で得られた  $\text{Li}_2\text{S}$  を94 mg、臭化リチウム (粉末) を  $\text{P}_2\text{S}_5$  に

50

対して同モル、ヘプタン 1.2 ml を添加して、370 rpm で 20 時間さらにメカニカルミリングを行った。この非晶質固体電解質を真空下、150 °C で、2 時間乾燥処理を行った。

得られた固体電解質の ICP 測定を行った結果、Li / P / Br (モル比) は、66.3 / 22.4 / 11.2 であった。イオン伝導度を測定したところ  $1.42 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$  であった。結果を表 1 に示す。

【0095】

#### 参考例 9

製造例 6 で得られた電解質ガラスセラミック 1.0 g に、製造例 1 で得られた  $\text{Li}_2\text{S}$ 、臭化リチウム (各粉末) を Li / P / Br (モル比) = 60 / 20 / 20 となるように 10 添加して、370 rpm で 20 時間さらにメカニカルミリングを行った。

得られた固体電解質の ICP 測定を行った結果、Li / P / Br (モル比) は、66.8 / 21.8 / 11.4 であった。イオン伝導度を測定したところ  $2.93 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$  であった。結果を表 1 に示す。

【 表 1 】

	出発原料 (固体電解質)		添加種	反応終了後の固体電解質 Li/P (モル比) 又はLi/P/Br (モル比)	イオン伝導度 (S/cm)
	Li/P(モル比)	形態			
実施例1	67.1/22.9	スラリー	Li <sub>2</sub> S (粉末)	Li/P=70.1/29.9	1.55×10 <sup>-3</sup>
実施例2	72.2/27.8	スラリー	P2S5 (粉末)	Li/P=70.0/30.0	1.51×10 <sup>-3</sup>
実施例3	67.1/22.9	粉末	固体電解質 (粉末) Li/P(モル比)=72.2/27.8	Li/P=70.1/29.9	1.59×10 <sup>-3</sup>
実施例4	72.2/27.8	スラリー	Li <sub>2</sub> S (粉末)	Li/P=74.9/25.1	1.89×10 <sup>-1</sup>
参考例5	70.1/29.9	スラリー	Li <sub>2</sub> S (粉末), LiBr (粉末)	Li/P/Br=66.3/22.5/11.2	5.70×10 <sup>-1</sup>
参考例6	69.9/30.1	スラリー	Li <sub>2</sub> S (粉末), LiBr (粉末)	Li/P/Br=66.4/22.3/11.2	5.05×10 <sup>-1</sup>
実施例7	69.9/30.1	粉末	Li <sub>2</sub> S (粉末)	Li/P=75.2/24.8	2.91×10 <sup>-1</sup>
参考例8	69.9/30.1	粉末	Li <sub>2</sub> S (粉末), LiBr (粉末)	Li/P/Br=66.3/22.4/11.2	5.09×10 <sup>-1</sup>
参考例9	70.1/29.9	スラリー	Li <sub>2</sub> S (粉末), LiBr (粉末)	Li/P/Br=66.8/21.8/11.4	5.22×10 <sup>-1</sup>

10

20

30

40

【 産業上の利用可能性 】

50

【 0 0 9 6 】

本発明の製造方法により製造される硫化物系固体電解質は、二次電池等に使用できる。

【 符号の説明 】

【 0 0 9 7 】

1 装置

10 粉砕機（粉砕合成手段）

20 反応槽（合成手段）

22 容器

24 攪拌翼

26 冷却管

30 ヒータ（第1の温度安定手段）

40 オイルバス（第2の温度安定手段）

50 第1の連結管（連結手段）

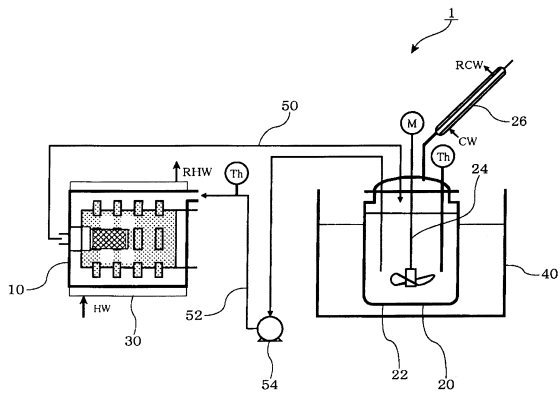
52 第2の連結管（連結手段）

54 ポンプ（循環手段）

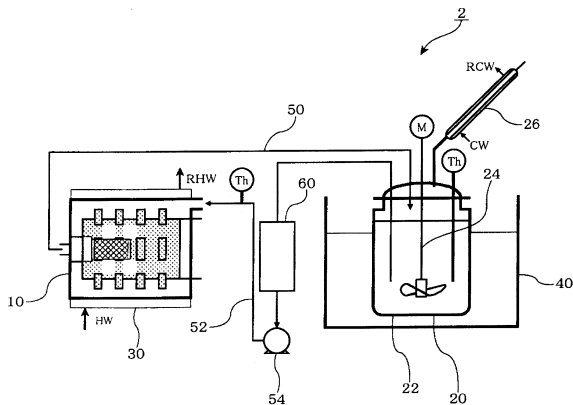
60 熱交換器（熱交換手段）

10

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 荒川 毅志  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
(72)発明者 千賀 実  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

審査官 和田 財太

- (56)参考文献 特開平05-310417(JP,A)  
国際公開第2011/010552(WO,A1)  
国際公開第2013/069243(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00  
H01B 1/06  
H01B 1/10  
H01M 10/0562  
C01B 17/36