

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7212797号  
(P7212797)

(45)発行日 令和5年1月25日(2023.1.25)

(24)登録日 令和5年1月17日(2023.1.17)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 3 B 8/00 (2006.01)	C 0 3 B 8/00	C
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	Z
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z
請求項の数 10 (全14頁)		

(21)出願番号 特願2021-550411(P2021-550411)	(73)特許権者 000165974 古河機械金属株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番4号
(86)(22)出願日 令和2年8月18日(2020.8.18)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/031133	
(87)国際公開番号 WO2021/065229	(74)代理人 100110928 弁理士 速水 進治
(87)国際公開日 令和3年4月8日(2021.4.8)	
審査請求日 令和4年3月25日(2022.3.25)	(72)発明者 菊地 昌晃 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新材料開発部内
(31)優先権主張番号 特願2019-182309(P2019-182309)	
(32)優先日 令和1年10月2日(2019.10.2)	(72)発明者 鈴木 尚吾 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新材料開発部内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	審査官 若土 雅之
(31)優先権主張番号 特願2020-72485(P2020-72485)	
(32)優先日 令和2年4月14日(2020.4.14)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料となる第1無機材料を準備する工程(A)と、  
円筒容器と粉碎ボールからなるボールミルを用いて前記第1無機材料を粉碎することにより、前記第1無機材料を微粒化して第2無機材料を得る工程(B)と、  
を含み、

前記工程(B)は、前記円筒容器内に前記第1無機材料および前記粉碎ボールを入れた後に、前記円筒容器を円筒軸を軸として回転させる工程(B1)と、前記円筒軸方向に前記第1無機材料が移動するように前記円筒容器を運動させる工程(B2)と、  
を含む無機材料の製造方法であって、

前記第1無機材料および前記第2無機材料が硫化物系無機固体電解質材料を含む無機材料の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の無機材料の製造方法において、  
前記工程(B)では前記第1無機材料を乾式状態で粉碎する無機材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2に記載の無機材料の製造方法において、  
前記工程(B2)では、前記円筒容器を前記円筒軸方向に往復運動させる、および/または前記円筒容器の少なくとも一方の端を前記円筒軸方向に対して垂直方向に往復運動させることによって、前記円筒軸方向に前記第1無機材料を移動させる無機材料の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の無機材料の製造方法において、  
前記第 1 無機材料および前記第 2 無機材料が無機固体電解質材料、正極活物質または負極活物質である無機材料の製造方法。

## 【請求項 5】

(削除)

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の無機材料の製造方法において、  
前記硫化物系無機固体電解質材料はリチウムイオン伝導性を有し、かつ、構成元素として Li、P および S を含む無機材料の製造方法。

10

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の無機材料の製造方法において、  
前記硫化物系無機固体電解質材料中の前記 P の含有量に対する前記 Li の含有量のモル比  $Li/P$  が 1.0 以上 10.0 以下であり、前記 P の含有量に対する前記 S の含有量のモル比  $S/P$  が 1.0 以上 10.0 以下である無機材料の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項、6 または 7 に記載の無機材料の製造方法において、  
前記第 1 無機材料としての前記硫化物系無機固体電解質材料がガラス状態である無機材料の製造方法。

## 【請求項 9】

20

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項または請求項 6 乃至 8 のいずれか一項に記載の無機材料の製造方法において、

前記粉砕ボールは、直径が異なる 2 種類以上の粉砕ボールを含む無機材料の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の無機材料の製造方法において、  
前記粉砕ボールは、直径が 1.5 mm 以上 2.5 mm 以下の範囲にある第 1 粉砕ボールと、直径が 0.2 mm 以上 1.5 mm 未満の範囲にある第 2 粉砕ボールと、を含む無機材料の製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載の無機材料の製造方法において、  
前記粉砕ボールは、直径が 2.5 mm 超過 10.0 mm 以下の範囲にある第 3 粉砕ボールをさらに含む無機材料の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無機材料の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

40

## 【0003】

現在市販されているリチウムイオン電池には、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されている。一方、電解液を固体電解質に変えて、電池を全固体化したリチウムイオン電池（以下、全固体型リチウムイオン電池とも呼ぶ。）は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

## 【0004】

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

## 【0005】

50

特許文献 1 (特開 2016 - 27545 号公報) には、CuK 線を用いた X 線回折測定における  $2\theta = 29.86^\circ \pm 1.00^\circ$  の位置にピークを有し、 $\text{Li}_{2-y}\text{P}_3\text{S}_4$  ( $0.1 < y < 0.175$ ) の組成を有することを特徴とする硫化物系固体電解質材料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2016 - 27545 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

全固体型リチウムイオン電池のエネルギー密度の増加は、例えば、電極活物質層に占める固体電解質材料の割合を減らしたり、正極と負極の間に設ける固体電解質層の厚さを薄くしたりすることにより実現することができる。

ここで、電極活物質層に占める固体電解質材料の割合を減らしたり、固体電解質層の厚さを薄くしたりするためには、固体電解質材料は平均粒径が小さいことが好ましい。

本発明者らの検討によれば、特許文献 1 に記載されているような硫化物系無機固体電解質材料は硫黄を含有するため柔らかく、強力な粉砕を行うと円筒容器の内壁に凝集して固着してしまう場合があることが明らかになった。

【0008】

20

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、凝集物の生成が抑制されるとともに、平均粒子径が小さい無機材料を得ることが可能な無機材料の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、ボールミルを用いて無機材料を粉砕する際に、円筒軸方向に無機材料が移動するように円筒容器を運動させることによって、凝集物の生成が抑制されるとともに、平均粒子径がより小さい無機材料を得ることが可能であることを見出して本発明を完成するに至った。

【0010】

30

本発明によれば、

原料となる第 1 無機材料を準備する工程 (A) と、

円筒容器と粉砕ボールからなるボールミルを用いて上記第 1 無機材料を粉砕することにより、上記第 1 無機材料を微粒子化して第 2 無機材料を得る工程 (B) と、  
を含み、

上記工程 (B) は、上記円筒容器内に上記第 1 無機材料および上記粉砕ボールを入れた後に、上記円筒容器を円筒軸を軸として回転させる工程 (B1) と、上記円筒軸方向に上記第 1 無機材料が移動するように上記円筒容器を運動させる工程 (B2) と、  
を含む無機材料の製造方法が提供される。

【発明の効果】

40

【0011】

本発明によれば、凝集物の生成が抑制されるとともに、平均粒子径が小さい無機材料を得ることが可能な無機材料の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】実施例および比較例におけるボールミルの運動を説明するための模式図であり、(a) が実施例、(b) が比較例である。

【図 2】実施例および比較例において、ボールミルを用いてガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料 ( $\text{Li}_{10}\text{P}_3\text{S}_{12}$ ) の粉砕を所定時間おこなった後のボールミルの内部の状態を示す図であり、(a) が実施例、(b) が比較例である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。数値範囲の「A～B」は特に断りがなければ、A以上B以下を表す。

## 【0014】

本実施形態に係る無機材料の製造方法は、原料となる第1無機材料を準備する工程(A)と、円筒容器と粉碎ボールからなるボールミルを用いて上記第1無機材料を粉碎することにより、上記第1無機材料を微粒子化して第2無機材料を得る工程(B)と、を含み、上記工程(B)は、上記円筒容器内に上記第1無機材料および上記粉碎ボールを入れた後に、上記円筒容器を円筒軸を軸として回転させる工程(B1)と、上記円筒軸方向に上記第1無機材料が移動するように上記円筒容器を運動させる工程(B2)と、を含む。

10

## 【0015】

本実施形態に係る無機材料の製造方法によれば、凝集物の生成が抑制されるとともに、平均粒子径が小さい無機材料を得ることが可能である。

## 【0016】

以下、各工程について詳細に説明する。

## 【0017】

## (工程(A))

はじめに、原料となる第1無機材料を準備する。第1無機材料は製造してもよいし、市販品を購入して用いてもよい。

20

第1無機材料は微粒子化が求められる材料であれば特に限定されないが、例えば、無機固体電解質材料、正極活物質、負極活物質等が挙げられる。

## 【0018】

無機固体電解質材料としては特に限定されないが、硫化物系無機固体電解質材料、酸化物系無機固体電解質材料、その他のリチウム系無機固体電解質材料等を挙げることができる。これらの中でも、硫化物系無機固体電解質材料が好ましい。

また、無機固体電解質材料としては特に限定されないが、例えば、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に用いられるものが挙げられる。

## 【0019】

硫化物系無機固体電解質材料としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料、 $Li_2S - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - GeS_2$ 材料、 $Li_2S - Al_2S_3$ 材料、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - GeS_2$ 材料、 $Li_2S - Li_2O - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - GeS_2 - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - SnS_2 - P_2S_5 - SiS_2$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_3N$ 材料、 $Li_2S_{2+x} - P_4S_3$ 材料、 $Li_2S - P_2S_5 - P_4S_3$ 材料等が挙げられる。

30

これらの中でも、リチウムイオン伝導性に優れ、かつ広い電圧範囲で分解等を起こさない安定性を有する点から、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料および $Li_2S - P_2S_5 - Li_3N$ 材料が好ましい。ここで、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 材料とは、少なくとも $Li_2S$ (硫化リチウム)と $P_2S_5$ とを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得られる無機材料を意味し、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_3N$ 材料とは、少なくとも $Li_2S$ (硫化リチウム)と $P_2S_5$ と $Li_3N$ とを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得られる無機材料を意味する。

40

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。

## 【0020】

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

その他のリチウム系無機固体電解質材料としては、例えば、 $LiPON$ 、 $LiNbO_3$

50

、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPO}_4 - x\text{N}_x$  ( $x$ は $0 < x < 1$ )、 $\text{LiN}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LISICON}$ 等が挙げられる。

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

#### 【0021】

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、構成元素として、 $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ および $\text{S}$ を含んでいるものが好ましい。また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、より一層小さい平均粒子径を得ることができる観点から、第1無機材料としての硫化物系無機固体電解質材料はガラス状態であることが好ましい。

#### 【0022】

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、当該固体電解質材料中の上記 $\text{P}$ の含有量に対する上記 $\text{Li}$ の含有量のモル比( $\text{Li}/\text{P}$ )が好ましくは $1.0$ 以上 $10.0$ 以下であり、より好ましくは $2.0$ 以上 $5.0$ 以下であり、さらに好ましくは $2.5$ 以上 $4.0$ 以下であり、さらにより好ましくは $2.8$ 以上 $3.6$ 以下であり、さらにより好ましくは $3.0$ 以上 $3.5$ 以下であり、さらにより好ましくは $3.1$ 以上 $3.4$ 以下、特に好ましくは $3.1$ 以上 $3.3$ 以下である。また、上記 $\text{P}$ の含有量に対する上記 $\text{S}$ の含有量のモル比( $\text{S}/\text{P}$ )が好ましくは $1.0$ 以上 $10.0$ 以下であり、より好ましくは $2.0$ 以上 $6.0$ 以下であり、さらに好ましくは $3.0$ 以上 $5.0$ 以下であり、さらにより好ましくは $3.5$ 以上 $4.5$ 以下であり、さらにより好ましくは $3.8$ 以上 $4.2$ 以下、さらにより好ましくは $3.9$ 以上 $4.1$ 以下、特に好ましくは $4.0$ である。

ここで、本実施形態の固体電解質材料中の $\text{Li}$ 、 $\text{P}$ 、および $\text{S}$ の含有量は、例えば、 $\text{ICP}$ 発光分光分析または $\text{X}$ 線光電子分光法により求めることができる。

#### 【0023】

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

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

#### 【0024】

正極活物質としては特に限定されず、例えば、リチウムイオン電池の正極層に使用可能な正極活物質が挙げられる。例えば、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、固溶体酸化物( $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ 等))、リチウム-マンガン-ニッケル酸化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )、オリビン型リチウムリン酸化物( $\text{LiFePO}_4$ )等の複合酸化物； $\text{CuS}$ 、 $\text{Li-Cu-S}$ 化合物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li-Mo-S}$ 化合物、 $\text{Li-Ti-S}$ 化合物、 $\text{Li-V-S}$ 化合物、 $\text{Li-Fe-S}$ 化合物等の硫化物系正極活物質；等が挙げられる。

#### 【0025】

負極活物質としては特に限定されず、例えば、リチウムイオン電池の負極層に使用可能な負極活物質が挙げられる。例えば、リチウム合金、スズ合金、シリコン合金、ガリウム合金、インジウム合金、アルミニウム合金等を主体とした金属系材料；リチウムチタン複合酸化物(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )；グラファイト系材料等が挙げられる。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

以下、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法について説明する。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、例えば、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物を準備し、次いで、この混合物を機械的処理することにより、原料である硫化リチウムおよび硫化リンを化学反応させながらガラス化することにより得ることができる。

#### 【0027】

硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物は、例えば、目的の硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように、各原料を所定のモル比で混合することにより得ることができる。

ここで、混合物中の各原料の混合比は、得られる硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように調整する。

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

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

#### 【0028】

原料として用いる硫化リチウムとしては特に限定されず、市販されている硫化リチウムを使用してもよいし、例えば、水酸化リチウムと硫化水素との反応により得られる硫化リチウムを使用してもよい。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リチウムを使用することが好ましい。

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。硫化リチウムとしては $Li_2S$ が好ましい。

#### 【0029】

原料として用いる硫化リンとしては特に限定されず、市販されている硫化リン（例えば、 $P_2S_5$ 、 $P_4S_3$ 、 $P_4S_7$ 、 $P_4S_5$ 等）を使用することができる。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リンを使用することが好ましい。硫化リンとしては $P_2S_5$ が好ましい。

#### 【0030】

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

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

#### 【0031】

つづいて、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物を機械的処理することにより、原料である硫化リチウムおよび硫化リンを化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る。

ここで、機械的処理は、2種以上の無機化合物を機械的に衝突させることにより、化学反応させながらガラス化させることができるものであり、例えば、メカノケミカル処理等が挙げられる。

また、ガラス化工程において、水分や酸素を高いレベルで除去した環境下を実現しやすい観点から、機械的処理は、乾式でおこなうことが好ましく、乾式メカノケミカル処理であることがより好ましい。

メカノケミカル処理を用いると、各原料を微粒子状に粉碎しながら混合することができるため、各原料の接触面積を大きくすることができる。それにより、各原料の反応を促進

10

20

30

40

50

することができるため、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をより一層効率良く得ることができる。

#### 【0032】

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

10

#### 【0033】

また、メカノケミカル処理は非活性雰囲気下でおこなうことが好ましい。これにより、硫化物系無機固体電解質材料と、水蒸気や酸素等との反応を抑制することができる。

また、上記非活性雰囲気下とは、真空雰囲気下または不活性ガス雰囲気下のことである。上記非活性雰囲気下では、水分の接触を避けるために露点が $-30$ 以下であることが好ましく、 $-50$ 以下であることがより好ましく、 $-60$ 以下であることが特に好ましい。上記不活性ガス雰囲気下とは、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下のことである。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気中で満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

20

#### 【0034】

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

30

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

#### 【0035】

ここで、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物をガラス化する工程では、 $27.0$ 、印加電圧 $10\text{ mV}$ 、測定周波数域 $0.1\text{ Hz} \sim 7\text{ MHz}$ の測定条件における交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度が $0.5 \times 10^{-4}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは $1.0 \times 10^{-4}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上となるまで機械的処理をおこなうことが好ましい。これにより、リチウムイオン伝導性により一層優れた硫化物系無機固体電解質材を得ることができる。

40

#### 【0036】

##### (工程(B))

次いで、円筒容器と粉碎ボールからなるボールミルを用いて、工程(A)で準備した第1無機材料を粉碎することにより、第1無機材料を微粒子化して第2無機材料を得る。

工程(B)は、円筒容器内に第1無機材料および粉碎ボールを入れた後に、円筒容器を円筒軸を軸として回転させる工程(B1)と、円筒軸方向に第1無機材料が移動するように円筒容器を運動させる工程(B2)と、を含む。

ここで、工程(B1)と工程(B2)とは同時におこなってもよいし、別々におこなってもよい。また、工程(B1)をおこないながら、工程(B2)を連続的におこなってもよいし、間欠的におこなってもよい。

50

## 【 0 0 3 7 】

工程（ B ）では第 1 無機材料を乾式状態で粉碎することが好ましい。乾式状態で粉碎すると分散媒である有機溶媒や水が不要となり、無機材料と有機分子との反応や加水分解による劣化を防ぐことができ、さらには有機溶媒や水を分離する工程が不要となり、製造工程を簡略化することができる。

ここで、本実施形態において、円筒容器と粉碎ボールからなるボールミルは円筒軸を軸として回転するボールミルであり、遊星運動型のボールミルは含まれない。

## 【 0 0 3 8 】

また、工程（ B ）は非活性雰囲気下でおこなうことが好ましい。これにより、無機材料と、水蒸気や酸素等との反応を抑制することができる。

また、上記非活性雰囲気下とは、真空雰囲気下または不活性ガス雰囲気下のことである。上記非活性雰囲気下では、水分の接触を避けるために露点が - 3 0 以下であることが好ましく、 - 5 0 以下であることがより好ましく、 - 6 0 以下であることが特に好ましい。上記不活性ガス雰囲気下とは、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下のことである。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気で満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

工程（ B ）における処理時間、温度、無機材料に加えられる重力加速度等の粉碎条件は、無機材料の種類や処理量によって適宜決定することができる。

## 【 0 0 4 0 】

工程（ B 1 ）における円筒容器の回転速度は、無機材料の種類や処理量によって適宜決定することができるため特に限定されないが、例えば、3 0 r p m 以上 2 0 0 r p m 以下であり、好ましくは 6 0 r p m 以上 1 2 0 r p m 以下である。

また、円筒容器の回転速度は臨界回転数以下であることが好ましい。

ここで、臨界回転数は粉碎ボールの遠心力が重力と釣り合い、円筒容器の内壁に粉碎ボールが密着して回転する速度である。臨界回転数（ N c ）は、円筒容器の内径 D [ m ] に比して粉碎ボールのボール径が無視できるとき、 $N c [ r p m ] = 4 2 . 3 / D$ で表される。

## 【 0 0 4 1 】

本実施形態に係る無機材料の製造方法において、工程（ B 2 ）では、例えば、円筒容器を円筒軸方向に往復運動させる、および / または円筒容器の少なくとも一方の端を円筒軸方向に対して垂直方向に往復運動させることによって、円筒軸方向に無機材料を移動させることができる。

## 【 0 0 4 2 】

工程（ B 2 ）における往復運動の速度は、無機材料の種類や処理量によって適宜決定することができるため特に限定されないが、例えば、1 c p m 以上 3 0 c p m 以下であり、好ましくは 2 c p m 以上 6 c p m 以下である。

## 【 0 0 4 3 】

粉碎ボールの直径は、例えば 0 . 1 m m 以上 1 0 . 0 m m 以下であり、より一層小さい平均粒子径を得ることができる観点から、1 . 0 m m 以上 3 . 0 m m 以下が好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

本実施形態に係る無機材料の製造方法において、粉碎ボールは、直径が異なる 2 種類以上の粉碎ボールを含むことが好ましく、直径が異なる 3 種類以上の粉碎ボールを含むことがより好ましい。これにより、平均粒子径がより一層小さい無機材料を得ることが可能となる。

また、本実施形態に係る無機材料の製造方法において、粉碎ボールは、直径が 1 . 5 m m 以上 2 . 5 m m 以下の範囲にある第 1 粉碎ボールと、直径が 0 . 2 m m 以上 1 . 5 m m 未満の範囲にある第 2 粉碎ボールと、を含むことが好ましく、第 1 粉碎ボールと第 2 粉碎

10

20

30

40

50

ボールに加えて、直径が2.5mm超過10.0mm以下の範囲にある第3粉碎ボールをさらに含むことがより好ましい。これにより、平均粒子径がより一層小さい無機材料を得ることが可能となる。

#### 【0045】

粉碎ボールの少なくとも表面は、セラミックス材料および金属材料から選択される少なくとも一種の材料により構成されていることが好ましい。

金属材料としては、例えば、遠心チルド鋼、SUS、CrメッキSUS、Crメッキ焼入れ鋼等が挙げられる。

また、本実施形態に係る粉碎ボールの少なくとも表面がセラミックス材料により構成されると、得られる無機材料に粉碎ボール由来の不要な金属成分が混入してしまうことを抑制することができ、純度がより一層高い無機材料を得ることが可能となる。

このようなセラミックス材料としては、例えば、安定化ジルコニア、アルミナ、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド等が挙げられる。

#### 【0046】

本実施形態に係る無機材料の製造方法では、必要に応じて、工程(B)の前に、第1無機材料に対して分級する工程をさらにおこなってもよい。分級操作によって第1無機材料から粗粒子を除去することによって、工程(B)において、第1無機材料の微粒子化をより一層効果的におこなうことができる。上記分級方法としては特に限定されず、篩等公知の方法を用いることができる。

#### 【0047】

本実施形態に係る無機材料の製造方法により得られる第2無機材料は特に限定されないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量基準粒度分布における平均粒子径 $d_{50}$ が、好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ 以上20 $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ 以上10 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.10 $\mu\text{m}$ 以上8.0 $\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは0.10 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下である、さらにより好ましくは0.50 $\mu\text{m}$ 以上4.0 $\mu\text{m}$ 以下である。

第2無機材料の平均粒子径 $d_{50}$ を上記範囲内とすることにより、良好なハンドリング性を維持すると共に、例えば全固体型リチウムイオン電池のエネルギー密度をより一層向上させることができる。

#### 【0048】

##### (アニール処理工程)

本実施形態に係る無機材料の製造方法において、得られる無機材料のリチウムイオン伝導性をより一層向上させる観点から、無機材料の少なくとも一部を結晶化するアニール処理工程をさらにおこなってもよい。アニール処理工程は工程(B)の前におこなってもよいし、工程(B)の後におこなってもよいが、より一層小さい平均粒子径を得ることができる観点から、工程(B)の後に行うのが好ましい。

アニール処理工程をおこなうことにより、ガラス状態の無機材料の少なくとも一部が結晶化して、ガラスセラミックス状態の無機材料とすることができる。こうすることにより、例えば、より一層リチウムイオン伝導性に優れた無機材料を得ることができる。

#### 【0049】

ガラス状態の無機材料を加熱する際の温度としては十分に結晶化を進めることができる温度であれば特に限定されないが、例えば、無機材料の熱分解等を抑制しながら結晶化を効果的に進める観点から、220以上500以下の範囲内であることが好ましく、250以上400以下の範囲内であることが好ましく、260以上350以下の範囲内であることがより好ましく、270以上350以下の範囲内であることがさらに好ましい。

無機材料を加熱する時間は、所望のガラスセラミックス状態の無機材料が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、1分間以上24時間以下の範囲内であり、好ましくは0.5時間以上8時間以下の範囲内でありより好ましくは1時間以上3時間以内の範囲内である。加熱の方法は特に限定されるものではないが、例えば、焼成炉を

10

20

30

40

50

用いる方法を挙げることができる。なお、このような加熱する際の温度、時間等の条件は無機材料の特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

【0050】

また、無機材料の加熱は、例えば、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、無機材料の劣化（例えば、酸化）を防止することができる。

無機材料を加熱するときの不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が $-30$ 以下であることが好ましく、 $-50$ 以下であることがより好ましく、 $-60$ 以下であることが特に好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気

10

【0051】

アニール処理工程では、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて、ガラス状態の無機材料とは異なる回折ピークが観察されるまでアニール処理をおこなうことが好ましい。ここで、ガラス状態の無機材料とは異なる回折ピークが観察されることは、ガラス状態の無機材料の少なくとも一部が結晶化して、ガラスセラミックス状態になっていることを意味すると考えられる。

また、通常は、線源としてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折分析をしたとき、ガラス状態の無機材料が有する回折ピークとは異なる新たな回折ピークが生成していたら、上記無機材料はアニール処理されて、ガラスセラミックス状態になっていると判断することができる。

20

【0052】

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

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

【実施例】

【0053】

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

30

【0054】

[1] 測定方法

はじめに、以下の実施例および比較例における測定方法を説明する。

【0055】

(1) 粒度分布

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

【0056】

40

(2) 凝集物の確認

ボールミルを用いてガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の粉碎を所定時間おこなった後のボールミルの内部の状態を観察し、凝集物の有無を調べた。

【0057】

<実施例1>

(1) 第1無機材料の作製

第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を以下の手順で作製した。原料には、 $Li_2S$ （古河機械金属社製、純度99.9%）、 $P_2S_5$ （関東化学社製）および $Li_3N$ （古河機械金属社製）をそれぞれ使用した。

はじめに、グローブボックス内で、 $Li_2S$ 粉末と $P_2S_5$ 粉末と $Li_3N$ 粉末（ $Li_2$

50

S : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> : Li<sub>3</sub>N = 71 . 1 : 23 . 7 : 5 . 3 (モル%) の混合をおこなうことにより、原料無機組成物を調製した。

つづいて、グローブボックス内のアルミナ製の円筒容器(内容積5 L)の内部に、原料無機組成物と直径2.5 mmのZrO<sub>2</sub>ボール6200 gとを投入し、円筒容器を密閉した。

次いで、ボールミル機にアルミナ製の円筒容器を取り付け、100 rpmで500時間メカノケミカル処理し、原料無機組成物のガラス化をおこなった。次いで、得られた無機材料を、目開きが20 μmのふるいに掛けることによって、第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料(Li<sub>10</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub>)を得た。第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径d<sub>50</sub>は4.5 μm、d<sub>10</sub>は2.0 μm、d<sub>90</sub>は10 μmであった。

10

【0058】

(2) 第2無機材料の作製

次いで、グローブボックス内のアルミナ製の円筒容器(内容積5 L)の内部に、第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料300 gと直径2.0 mmのZrO<sub>2</sub>ボール6200 gとを投入し、円筒容器を密閉した。次いで、ボールミル機にアルミナ製の円筒容器を取り付け、50時間粉碎処理し、第1無機材料の微粒子化をおこない、第2無機材料を得た。ここで、図1(a)に示すように、円筒容器100は回転台101の上に置き、円筒軸Xを軸として100 rpmで回転させるとともに、円筒容器100を上下に揺動させることによって円筒容器100の両端を円筒軸X方向に対して垂直方向に揺動回数3 c p mで往復運動させた。

20

【0059】

得られた第2無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径d<sub>50</sub>は3.7 μm、d<sub>10</sub>は2.0 μm、d<sub>90</sub>は6.4 μmであった。

また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料(Li<sub>10</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub>)の粉碎が終わった後のボールミルの内部の状態を図2(a)に示す。図2(a)から分かるように、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の凝集物は観察されなかった。

【0060】

<実施例2>

(1) 第1無機材料の作製

第1無機材料は実施例1と同様の方法で作製した。第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径d<sub>50</sub>は4.5 μm、d<sub>10</sub>は2.0 μm、d<sub>90</sub>は10 μmであった。

30

【0061】

(2) 第2無機材料の作製

次いで、グローブボックス内のアルミナ製の円筒容器(内容積5 L)の内部に、第1無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料300 gと、直径2.0 mmのZrO<sub>2</sub>ボール6200 gと、直径1.0 mmのZrO<sub>2</sub>ボール1200 gと、直径5.0 mmのZrO<sub>2</sub>ボール1200 gとを投入し、円筒容器を密閉した。次いで、ボールミル機にアルミナ製の円筒容器を取り付け、50時間粉碎処理し、第1無機材料の微粒子化をおこない、第2無機材料を得た。ここで、図1(a)に示すように、円筒容器100は回転台101の上に置き、円筒軸Xを軸として100 rpmで回転させるとともに、円筒容器100を上下に揺動させることによって円筒容器100の両端を円筒軸X方向に対して垂直方向に揺動回数3 c p mで往復運動させた。

40

【0062】

得られた第2無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径d<sub>50</sub>は2.0 μm、d<sub>10</sub>は1.0 μm、d<sub>90</sub>は3.0 μmであった。

また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料(Li<sub>10</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub>)の粉碎が終わった後のボールミルの内部には、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の凝集物は観察されなかった。

【0063】

50

## &lt; 実施例 3 &gt;

## ( 1 ) 第 1 無機材料の作製

第 1 無機材料は実施例 1 と同様の方法で作製した。第 1 無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径  $d_{50}$  は  $4.5 \mu\text{m}$ 、 $d_{10}$  は  $2.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}$  は  $10 \mu\text{m}$  であった。

【 0 0 6 4 】

## ( 2 ) 第 2 無機材料の作製

次いで、グローブボックス内のアルミナ製の円筒容器 ( 内容積 5 L ) の内部に、第 1 無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料 300 g と、直径 2.0 mm の  $\text{ZrO}_2$  ボール 6200 g と、直径 1.0 mm の  $\text{ZrO}_2$  ボール 1200 g とを投入し、円筒容器を密閉した。次いで、ボールミル機にアルミナ製の円筒容器を取り付け、50 時間粉碎処理し、第 1 無機材料の微粒子化をおこない、第 2 無機材料を得た。ここで、図 1 ( a ) に示すように、円筒容器 100 は回転台 101 の上に置き、円筒軸 X を軸として 100 rpm で回転させるとともに、円筒容器 100 を上下に揺動させることによって円筒容器 100 の両端を円筒軸 X 方向に対して垂直方向に揺動回数 3 cpm で往復運動させた。

【 0 0 6 5 】

得られた第 2 無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径  $d_{50}$  は  $3.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{10}$  は  $2.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}$  は  $5.0 \mu\text{m}$  であった。

また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料 (  $\text{Li}_{10}\text{P}_3\text{S}_{12}$  ) の粉碎が終わった後のボールミルの内部には、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の凝集物は観察されなかった。

【 0 0 6 6 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

図 1 ( b ) に示すように、円筒容器 100 の上下の揺動をおこなわない ( すなわち工程 ( B 2 ) をおこなわない ) 以外は実施例と同様にして、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を作製した。

得られた第 2 無機材料であるガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径  $d_{50}$  は  $9.8 \mu\text{m}$ 、 $d_{10}$  は  $4.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{90}$  は  $14.7 \mu\text{m}$  であった。

また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料 (  $\text{Li}_{10}\text{P}_3\text{S}_{12}$  ) の粉碎が終わった後のボールミルの内部の状態を図 2 ( b ) に示す。図 2 ( b ) から分かるように、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の凝集物が観察された。

【 0 0 6 7 】

実施例および比較例の比較から、工程 ( B 2 ) をおこなった実施例の製造方法の方が、凝集物の生成が抑制されるとともに、平均粒子径がより小さい無機材料が得られていることが理解できる。

【 0 0 6 8 】

この出願は、2019 年 10 月 2 日に出願された日本出願特願 2019 - 182309 号及び 2020 年 4 月 14 日に出願された日本出願特願 2020 - 072485 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 9 】

100 円筒容器

101 回転台

X 円筒軸

10

20

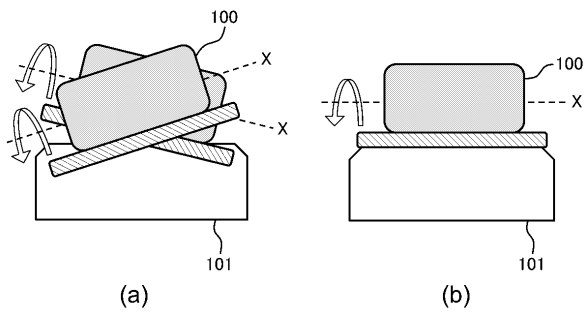
30

40

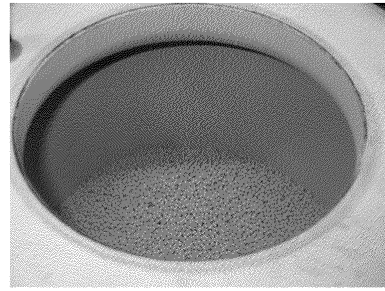
50

【図面】

【図 1】

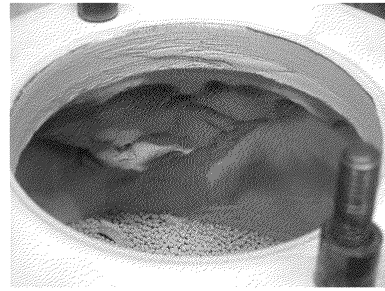


【図 2】



(a)

10



(b)

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2012/046854(WO, A1)  
特開2012-201585(JP, A)  
特開2014-017108(JP, A)  
特開2016-027545(JP, A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C03B 1/00 - 5/44  
8/00 - 8/04  
19/12 - 20/00  
H01M 4/00 - 4/62  
10/05 - 10/0587  
10/36 - 10/39