(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月14日(14.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/075471 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 10/02 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 3/12 (2006.01) *H01B 1/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/037459

(22) 国際出願日： 2021年10月8日(08.10.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-171297 2020年10月9日(09.10.2020) JP

(71) 出願人：出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]；〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：寺井 恒太(**TERAI, Kota**)；〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 近藤 徳仁(**KONDO, Katsuhito**)；〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 牧野 剛士(**MAKINO, Takeshi**)；〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 佐藤 淳(**SATO, Atsushi**)；〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 樋口 弘幸(**HIGUCHI, Hiroyuki**)；〒2990293 千葉県袖ケ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP).

(74) 代理人：特許業務法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/075471 A1

(54) **Title:** SULFIDE SOLID ELECTROLYTE GLASS CERAMIC AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称： 硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a sulfide solid electrolyte glass ceramic having high ionic conductivity and improved water resistance, and to provide a manufacturing method for the sulfide solid electrolyte glass ceramic. Provided are: a sulfide solid electrolyte glass ceramic which has peaks at 20.2 ° and 23.6 ° in X-ray diffraction (XRD) measurement using CuKα rays, in which the crystallite diameter is 30 nm or more, and in which a $P_2S_6^{4-}$ phosphorus ratio obtained from solid-state ^{31}P-NMR spectroscopy is 4.5 mol% or less; and a manufacturing method for the sulfide solid electrolyte glass ceramic.

(57) 要約：本発明は、イオン伝導度が高く、耐水性が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、併せて前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する方法を提供することを目的とする。ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２３．６°にピークを有し、結晶子径が３０ｎｍ以上であり、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$Ｐ_2Ｓ_6^{4-}$リン比率が、４．５モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び該硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。従来、このような用途に用いられる電池において可燃性の有機溶媒を含む電解液が用いられていたが、電池を全固体化することで、電池内に可燃性の有機溶媒を用いず、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト、生産性に優れることから、電解液を固体電解質層に換えた電池の開発が行われている。

[0003] 固体電解質層に用いられる固体電解質として、従来から硫化物固体電解質が知られており、この硫化物固体電解質にはイオン伝導度の向上が望まれている。

イオン伝導度は、使用する原料の種類や組成比、熱処理温度などで決定される。硫化物固体電解質はその結晶型を最適化することによりイオン伝導性の改善を図ってきた（特許文献１）。

また、固体電解質の結晶子径に着目し、これを大きくしてイオン伝導性を改良すること（特許文献２）や、固体電解質の製造に第三級アミノ基を有する錯化剤を用いることで、得られる固体電解質中の結晶性Li_3PS_4の含有量を減少させること（特許文献３）も試みられてきた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－８９９７１号公報

特許文献2：特開２０１９－２００８５１号公報

特許文献3：国際公開第２０２０／１０５７３７号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度が高く、耐水性が向上し、更に電池とした際に初期不可逆容量が改善された硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、併せて前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２３．６°にピークを有し、結晶子径が３０ｎｍ以上であり、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、４．５モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクス、であり、

[0007] 本発明に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

Li_2S及びP_2S_5を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得る工程（Ａ）と、

前記固体電解質（Ａ）、Li_2S及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得る工程（Ｂ）と、

を含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法、である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、イオン伝導度が高く、耐水性が向上し、更に電池とした際に初期不可逆容量が改善された硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、併せて前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本実施形態の製造方法の形態の一例を説明するフロー図である。

[図2]結晶子径の算出方法を説明する図（Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定）である。

[図3]結晶子径の算出方法を説明する図（Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定）である。

[図4]耐水性評価のための暴露試験装置である。

[図5]実施例１の工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図6]実施例１の工程（Ｂ）で得られた固体電解質（Ｂ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図7]実施例１の工程（Ｂ）で得られた固体電解質（Ｂ１）の示差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図8]実施例１の工程（Ｂ）後の加熱工程で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）の示差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図9]実施例１の工程（Ｂ）後の加熱工程で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図10]実施例２の加熱工程（１回目）で得られた結晶性固体電解質（Ａ２）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図11]実施例２で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（２）の示差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図12]実施例６で得られた非晶質固体電解質（Ｂ６）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図13]実施例６で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（６）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図14]実施例６で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（６）の示差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図15]比較例１で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図16]比較例１で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）の示

差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図17]比較例３で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３）の示差熱（ＤＴＡ）分析結果である。

[図18]不可逆容量を求めるために使用した、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの質量当たりの容量を算出するためのグラフの概念図である。

[図19]不可逆容量を求めるためのグラフの概念図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」と称することがある。）について説明する。なお、本明細書において、「以上」、「以下」、「～」の数値範囲に係る上限及び下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり、また実施例の数値を上限及び下限の数値として用いることもできる。

[0011] （本発明に至るために本発明者らが得た知見）

本発明者らは、前記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の事項を見出し、本発明を完成するに至った。

特許文献１に記載されているように、硫化物固体電解質は、主骨格としてPS_4^{3-}を有する。しかし、ＸＲＤ測定により特定の位置にピークが観測されることを確認した硫化物固体電解質を得ているが、これにより得られる硫化物固体電解質のイオン伝導度及び耐水性にはさらなる改善が必要であった。また、特許文献１では、得られた硫化物固体電解質を用いた電池を作成し、その初期不可逆容量等の電池特性を評価することを行っていない。

[0012] 特許文献２では、結晶子径を大きくすることを試みているものの、表１に記載されているように２０ｎｍ前後であり、まだ改善の余地がある。更に$P_2S_6^{4-}$リン比率には着目しておらず、初期不可逆容量等の電池特性も確認していない。

[0013] 特許文献３では、結晶子径及び$P_2S_6^{4-}$リン比率には着目しておらず、初期不可逆容量等の電池特性も確認していない。

[0014] 本発明者らは、特許文献１の硫化物固体電解質、特許文献２及び特許文献３の固体電解質を鋭意研究した。硫化物固体電解質ガラスセラミクスのＸ線

回折（ＸＲＤ）測定で得られるピークの位置、後記する結晶子径及び固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率を特定の値以下とすることに着目した。これらを特定の位置にピークを有し、結晶子径を特定の値以上とし、加えて、$P_2S_6^{4-}$リン比率を特定の値以下とすることで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度及び耐水性が向上し、更に電池とした際にＣＶ測定から求められる電池特性の１つである、初期サイクル時の不可逆容量（本明細書においては、特に断りがない限り、不可逆容量は初期サイクル時の不可逆容量（初期不可逆容量）を意味する。）が抑えられることを見出した。そして同時に、前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、前記製造方法により、高収率で得られることを見出した。

[0015] 前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定における特定位置にピークを持ち、特定の結晶子径を持ち、且つ固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が特定の値以下であり、これら特性はこれまで全く認知されていなかった事象である。また、前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、従来から使用されている原料の添加の方法を変えるだけで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度及び耐水性が向上し、それから得られる電池は不可逆容量に優れるものであり、本実施形態は極めて優れた製造法である。

以下に本実施形態の第一の態様から第十三の態様に係る改質硫化物固体電解質粉体の製造方法について述べる。

[0016] 本実施形態の第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２３．６°にピークを有し、結晶子径が３０ｎｍ以上であり、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、４．５モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定及び固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率の決定は、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0017] 前記特許文献１に記載の発明の硫化物固体電解質は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により特定の位置にピークを持つことには着目しているが、硫化物固体電解質の結晶子径には全く着目していない。更に固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率についても全く着目していない。このため、イオン伝導度及び耐水性は十分に高いものとはいえなかった。また、前記特許文献１では、得られた硫化物固体電解質から製造される電池の不可逆容量等の電池特性に関しては検討されていなかった。

[0018] 前記特許文献２に記載の発明は、固体電解質の結晶子径に関する記載はあるものの、十分に大きくなく、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率についても全く着目していない。このため、イオン伝導度及び耐水性は十分に高いものとはいえなかった。また、前記特許文献２では、得られた硫化物固体電解質から製造される電池の不可逆容量等の電池特性に関しては検討されていなかった。

[0019] 前記特許文献３に記載の発明は、固体電解質の結晶子径及び固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率について着目していない。このため、イオン伝導度及び耐水性には改善の余地があった。また、前記特許文献２では、得られた硫化物固体電解質から製造される電池の不可逆容量等の電池特性に関しては検討されていなかった。

[0020] これに対し、第一の態様によれば、特定の位置にピークを有し、結晶子径を特定の値以上にすること、及び固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率を特定の値以下とすることにより、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、イオン伝導度及び耐水性が向上し、更に電池とした際に不可逆容量を抑えることができる。

[0021] 第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスが優れたイオン伝導度及び耐水性を有する理由は定かではないが、結晶子径が増大するということは結晶粒界の割合が低減することを意味する。結晶粒界ではリチウムイオン拡散が抑制され、また水分が侵入しやすくなると考えられるので、結晶粒界の低減によりイオン伝導度及び耐水性が向上する。その効果が特定の結晶

子径以上で顕著になるという仮説が考えられる。

発明者らの検討で、$P_2S_6^{4-}$成分は加水分解されやすいことが分かっている。また、$P_2S_6^{4-}$成分は、それ自体がＬｉイオンのイオン伝導を阻害するとともに、固体電解質の結晶成長を阻害する要因として働き、この成分が多いと結晶子径は十分大きくならない可能性がある。このため、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの$P_2S_6^{4-}$のリン比率を４．５モル％以下にすると、耐水性とイオン伝導度が向上する。さらに、$P_2S_6^{4-}$成分は、固体電解質中のＬｉイオンをトラップし、電池の劣化を促進してしまう可能性があり、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの$P_2S_6^{4-}$成分のリン比率を４．５モル％以下にすることで、電池とした際の酸化特性の向上も期待できる。

[0022] また、第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスを電池とすると、不可逆容量が抑制され、電池特性が優れる理由は定かではないが、前記の結晶粒界の低減による固体電解質の化学安定性の向上の効果と、$P_2S_6^{4-}$リン比率を特定の値以下とすることによる、イオン伝導度の向上と酸化特性の向上の効果により、電池の初回充放電時に消費されるリチウムイオンの量が減少するためであるという仮説が考えられる。

$P_2S_6^{4-}$リン比率は固体^{31}Ｐ－ＮＭＲにより決定でき、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0023] 本実施形態の第二の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

示差熱分析（ＤＴＡ）において、強度０．１５Ｗ／ｇ以上の発熱ピークを３１０℃以下に１つだけ有する、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

示差熱分析（ＤＴＡ）測定は、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0024] 本発明の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは通常３１０℃以下に１つの結晶化発熱ピークを有するが、これは高伝導結晶から低伝導結晶への転移に起因するものであり、この転移を抑制しておくことが好ましい。まれに３１０℃以下に２本の結晶化発熱ピークを有することがある。低温側のピークは

高伝導結晶析出に係るものであり、これが残っているということは高伝導結晶の成長が不十分であることを意味し、無くしておくことが好ましい。まとめると、３１０℃以下の温度域において、強度０．１５Ｗ／ｇ以上の結晶化発熱ピークを１つだけ有し、かつ、その強度が十分に高いことがイオン伝導度向上に有利である。前記の第一の実施形態に加え、示差熱分析（ＤＴＡ）において、強度０．１５Ｗ／ｇ以上の結晶化ピークを３１０℃以下に１つだけ有するように制御することによりイオン伝導度が向上するため好ましい。

[0025] 本実施形態の第三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置で測定される元素比から計算されるLi_2Sのモル分率（I_{Li2S}）とP_2S_5のモル分率（I_{P2S5}）の比（I_{Li2S}/I_{P2S5}）が、２．６以上、３．３以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置による測定は、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0026] 前記の第一の態様に加え、前記のLi_2Sのモル分率（I_{Li2S}）とP_2S_5のモル分率（I_{P2S5}）の比（I_{Li2S}/I_{P2S5}）を特定の範囲内にあることにより、固体電解質の不純物である$P_2S_6^{4-}$成分を低減でき、イオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。また、Li_2Sの残存量が少ないことも、遊離する硫黄原子の低減につながり、耐水性が向上し、更に電池とした際に不可逆容量が抑えられるため好ましい。

[0027] 本実施形態の第四の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体である固体電解質（Ｂ）の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$のリン比率が、１５．０モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

固体電解質（Ｂ）は、後記する第八の態様の工程（Ｂ）で得られるものであり、硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する際の製造中間体である。

[0028] 固体電解質（Ｂ）中の$P_2S_6^{4-}$成分は、それ自体がＬｉイオンのイオン伝

導を阻害するとともに、固体電解質（Ｂ）の結晶成長を阻害する要因として働き、この成分が多いと結晶子径は十分大きくならない可能性がある。また、前記の通り$P_2S_6^{4-}$成分は加水分解されやすいことも分かっている。前記の第一の実施形態に加え、前記の固体電解質（Ｂ）の$P_2S_6^{4-}$のリン比率を１５．０モル％以下にするとイオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。更に前記固体電解質（Ｂ）を用いて製造される硫化物固体電解質ガラスセラミクスを電池とすると、不可逆容量が抑えられるため好ましい。

[0029] 本実施形態の第五の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体である固体電解質（Ｂ）の示差熱分析（ＤＴＡ）において、昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの半値幅が８．０℃以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0030] 前記の第一の態様に加え、固体電解質（Ｂ）の示差熱分析（ＤＴＡ）において、昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの半値幅が８．０℃以下にすると、この発熱ピークの温度近傍で固体電解質（Ｂ）を結晶化した際に、結晶子径の大きな硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造することができ、イオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。

[0031] 本実施形態の第六の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0032] 前記の第一の態様に加え、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含むことにより、更にイオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。

[0033] 本実施形態の第七の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

前記ハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも１種である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0034] 前記の第一の態様に加え、前記ハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも１種であることにより、更にイオン伝導

度及び耐水性が向上するため好ましい。

[0035] 本実施形態の第八の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

Li_2S及びP_2S_5を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得る工程（Ａ）と、前記固体電解質（Ａ）、Li_2S及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得る工程（Ｂ）と、を含む、前記第一から第七のいずれか一の態様の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0036] 第八の態様により、前記の第一の態様から第七の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスが高効率で得られる。

すなわち、第八の態様によりイオン伝導度及び耐水性が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造することができる。その理由について以下詳述する。

特許文献１に記載されているように、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、主骨格としてPS_4^{3-}を有する。しかし、$P_2S_6^{4-}$や$P_2S_7^{4-}$等の副骨格も含有しており、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度を向上するには、$P_2S_6^{4-}$リン比率を低減することが有効である。これは、例えば国際公開第２０１８／２２５５２６号パンフレット等に記載されている。一方、$P_2S_7^{4-}$は極めて耐水性が悪いことが知られており、この成分も低減することが好ましい。

しかしながら、原料をすべて一括投入して合成する従来の製造方法では$P_2S_6^{4-}$リン比率や$P_2S_7^{4-}$リン比率を制御することは難しく、反応温度や反応時間などの一般的な条件を変化させても、これらの比率をほとんど変えることはできなかった。

[0037] 一方、第八の態様によれば、工程（Ａ）において固体電解質（Ａ）を得た後、工程（Ｂ）により固体電解質（Ｂ）を得る。鋭意検討の結果、このように２段階に分けて合成することで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの特

性低下に繋がる$P_2S_6^{4-}$や$P_2S_7^{4-}$等の副骨格の硫化物固体電解質ガラスセラミクス中の含有量を制御できることが明らかになり、第八の態様に係る製造方法に至った。

[0038] 前述の通り、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、主骨格であるPS_4^{3-}以外に$P_2S_6^{4-}$や$P_2S_7^{4-}$等の副骨格も含有すると述べたが、固体電解質（Ａ）も同様である。ただし、固体電解質（Ａ）の副骨格は$P_2S_7^{4-}$として存在していることが好ましい。なぜなら、工程（Ｂ）で$P_2S_7^{4-}$は、Li_2Sと反応し主骨格であるPS_4^{3-}に容易に変換されるからである。それに比べて$P_2S_6^{4-}$は、PS_4^{3-}への分解反応が遅く、固体電解質（Ｂ）中のイオン伝導度を悪化させる$P_2S_6^{4-}$を低減するためには固体電解質（Ａ）中の$P_2S_6^{4-}$含有量が少ないことが好ましい。

前記メカニズムを鑑み鋭意検討した結果、本実施形態の第九の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法として、前記固体電解質（Ａ）が$Li_4P_2S_7$を含有し、前記固体電解質（Ａ）中の^{31}Ｐ－ＮＭＲで測定される$P_2S_7^{4-}$リン比率が、２０．０モル％以上である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法に至った。

[0039] 前記第九の実施形態において、更に前記固体電解質（Ａ）が$P_2S_7^{4-}$を含有し、前記固体電解質（Ａ）中の$P_2S_7^{4-}$のリン比率が２０．０モル％以上であることにより、工程（Ｂ）で添加するLi_2Sを十分に消費することができ、耐水性が向上するため好ましい（Li_2Sは耐水性低下要因の一つである）。さらに、前記固体電解質（Ａ）由来の$P_2S_7^{4-}$が固体電解質（Ｂ）中に多少残存するが、その後加熱しガラスセラミクス化する場合には、ほぼ消失するので問題とはならない。（$P_2S_6^{4-}$は加熱しても低減しない。）また、前記固体電解質（Ａ）中における$P_2S_7^{4-}$リン比率と$P_2S_6^{4-}$リン比率は相反する傾向があり、前者を２０．０モル％以上にすると前記固体電解質（Ａ）中の$P_2S_6^{4-}$リン比率が十分に小さくなり、ひいては固体電解質（Ｂ）中の$P_2S_6^{4-}$リン比率も小さくなり、第四の態様で説明したのと同様に、イオン伝導度及び耐水性が向上し、電池とすると、不可逆容量が抑えられるため

好ましい。

[0040] 本実施形態の第十の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

前記固体電解質（Ｂ）が、PS_4^{3-}を主骨格とする、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0041] 前記固体電解質（Ｂ）が、PS_4^{3-}を主骨格とするものであるとイオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。

[0042] 本実施形態の第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

前記固体電解質（Ｂ）を更に加熱すること、を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0043] 前記固体電解質（Ｂ）が非晶質の硫化物固体電解質である場合には、これを加熱することによりガラスセラミックとすることでイオン伝導度及び耐水性が大幅に向上するため好ましい。

[0044] 本実施形態の第十二の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

前記固体電解質（Ｂ）のＤＴＡ測定により１３０℃以上、かつ、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップ温度よりも５～３０℃低い温度で前記固体電解質（Ｂ）を加熱する、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0045] 前記固体電解質（Ｂ）が非晶質の硫化物固体電解質である場合には、上記領域の温度で非晶質の固体電解質（Ｂ）を加熱することによりガラスセラミックとすることでイオン伝導度及び耐水性が大幅に向上するため好ましい。

[0046] 本実施形態の第十三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

前記固体電解質（Ａ）を更に加熱することを含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0047] 非晶質の固体電解質（Ａ）を加熱することによりガラスセラミックとする

ことで、本発明の硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度及び耐水性が大幅に向上するため好ましい。

$P_2S_7^{4-}$を含む非晶質固体電解質（Ａ）を得た後、加熱等を行うと、$P_2S_7^{4-}$リン比率がさらに向上し、それに伴い$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減する。その後の工程（Ｂ）を経ても低い$P_2S_6^{4-}$リン比率を維持または低減させることができ、イオン伝導度がさらに改善するため好ましい。

[0048] 本実施形態の第十四の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いた電池は、

本実施形態の第一から七のいずれかに記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いた電池である。

本実施形態の第一から七のいずれかに記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いることで、イオン伝導度及び耐水性が大幅に向上し、不可逆容量が抑えられた電池となる。

[0049] ［硫化物固体電解質ガラスセラミクス］

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、非晶質の硫化物固体電解質を後記する加熱により得られたものであることが好ましく、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２３．６°にピークを有し、結晶子径が３０ｎｍ以上であることを要する。

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定によるピーク位置及び結晶子径は、例えば実施例に記載した方法により決定できる。

[0050] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、2θ＝２０．２°近傍及び２３．６°近傍にピークを有する結晶構造(例えば、特開２０１３－１６４２３号公報)を主結晶として含むが、その他結晶構造として、Li_3PS_4結晶構造、$Li_4P_2S_6$結晶構造、Li_7PS_6結晶構造、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造、$Li_7P_2S_8X$結晶構造、Li_4PS_4X結晶構造等を含んでいてもよい（Ｘはハロゲン元素）。

[0051] また、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造（Ｋａｎｎｏら、Ｊｏｕ

ｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，１４８（７）Ａ７４２－７４６（２００１）参照）、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造（Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ，１７７（２００６），２７２１－２７２５参照）等も挙げられる。本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶構造は、より高いイオン伝導度が得られる点で、前記の中でもチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造であることが好ましい。ここで、「チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造」は、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型結晶構造、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ Ｒｅｇｉｏｎ ＩＩ）型と類似の結晶構造のいずれかであることを示す。また、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有するものであってもよいし、主結晶として有するものであってもよいが、より高いイオン伝導度を得る観点から、主結晶として有するものであることが好ましい。本明細書において、「主結晶として有する」とは、結晶構造のうち対象となる結晶構造の割合が８０％以上であることを意味し、９０％以上であることが好ましく、９５％以上であることがより好ましい。また、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、より高いイオン伝導度を得る観点から、結晶性Li_3PS_4（β-Li_3PS_4）を含まないものであることが好ましい。

[0052] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、Li_3PS_4結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１７．５°、１８．３°、２６．１°、２７．３°、３０．０°付近に現れ、$Li_4P_2S_6$結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１６．９°、２７．１°、３２．５°付近に現れ、Li_7PS_6結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１５．３°、２５．２°、２９．６°、３１．０°付近に現れ、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝１７．８°、１８．５°、１９．７°、２１．８°、２３．７°、２５．９°、２

９．６°、３０．０°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ　Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ）型結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝２０．１°、２３．９°、２９．５°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンＩＩ（ｔｈｉｏ－ＬＩＳＩＣＯＮ　Ｒｅｇｉｏｎ　ＩＩ）型と類似の結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝２０．２、２３．６°に現れる。なお、これらのピーク位置については、±０．５°の範囲内で前後していてもよい。

[0053] 前記したとおり、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、結晶性Li_3PS_4（β-Li_3PS_4）を含まないものであることが好ましい。図９及び図１３に本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスのＸ線回折測定例を示す。本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、結晶性Li_3PS_4に見られる２θ＝１７．５°、２６．１°の回折ピークを有しないか、有している場合であってもチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造の回折ピークに比べて極めて小さいピークが検出される程度である。

[0054] 前記のLi_7PS_6の構造骨格を有し、Ｐの一部をＳｉで置換してなる組成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及び$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$（ｘは－０．６～０．６、ｙは０．１～０．６）で示される結晶構造は、立方晶又は斜方晶、好ましくは立方晶で、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、主に２θ＝１５．５°、１８．０°、２５．０°、３０．０°、３１．４°、４５．３°、４７．０°、及び５２．０°の位置に現れるピークを有する。前記の組成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$（０．８≦ｘ≦１．７、０＜ｙ≦－０．２５ｘ＋０．５）で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、主に２θ＝１５．５°、１８．０°、２５．０°、３０．０°、３１．４°、４５．３°、４７．０°、及び５２．０°の位置に現れるピークを有する。また、前記の組成式$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$（ＨａはＣｌもしくはＢｒ、ｘが好ましくは０．２～１．８）で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、主に２θ＝１５．５°、１８．０°、２５．０°、３０．０°、３１．４°

、４５．３°、４７．０°、及び５２．０°の位置に現れるピークを有する。

なお、これらのピーク位置については、±０．５°の範囲内で前後していてもよい。

[0055] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は、３０ｎｍ以上であることを要する。イオン伝導度及び耐水性を向上させる観点からは、３３ｎｍ以上であることが好ましく、３５ｎｍ以上であることがより好ましく、４０ｎｍ以上であることが更に好ましく、７０ｎｍ以上であることがより更に好ましく、８０ｎｍ以上であることがより優れて好ましく、後記するが、工程（Ａ）の後に結晶化することで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は更に大きくすることができ、このような場合は、９０ｎｍ以上であることがより更に優れて好ましい。上限値は特に制限はないが、製造の容易性、調達の容易性及び電池等の製造の容易性から、３００ｎｍ以下であることが好ましく、２５０ｎｍ以下であることがより好ましく、２００ｎｍ以下であることが更に好ましく、１５０ｎｍ以下であることがより更に好ましく、１３０ｎｍ以下であることがより優れて好ましい。

[0056] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、４．５モル％以下であることを要する。イオン伝導度及び耐水性を向上させ、不可逆容量を抑えるために、４．０モル％以下であることが好ましく、３．０モル％以下であることがより好ましく、２．５モル％以下であることが更に好ましく、２．２モル％以下であることがより更に好ましく、２．０モル％以下であることがより優れて好ましい。$P_2S_6^{4-}$リン比率は小さいほど好ましく、下限値には特に制限はなく、実質的に０モル％以上であればよい。実質的にとは、０モル％に検出限界以下も含むことを意味する。

[0057] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスにおいて、$P_2S_7^{4-}$リン比率は、小さい方が硫化物固体電解質のイオン伝導度の点から好ましく、２０．０％以下であることが好ましく、１０．０％以下であることがより好ま

しく、８．０％以下であることが更に好ましく、下限値は０％に近い方が好ましい。

[0058] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、示差熱分析（ＤＴＡ）において、強度０．１５Ｗ／ｇ以上の発熱ピークを３１０℃以下に１つだけ有すると、イオン伝導度が向上するため好ましく、０．２０Ｗ／ｇ以上であることがより好ましく、０．２５Ｗ／ｇ以上であることが更に好ましい。上限値としては５．０Ｗ／ｇ以下であることが好ましく、３．０Ｗ／ｇ以下であることがより好ましく、１．０Ｗ／ｇ以下であることが更に好ましく、０．８０Ｗ／ｇ以下であることがより更に好ましい。

[0059] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの発熱ピークは、２００℃以上３５０℃以下であることが好ましく、２３０℃以上３２０℃以下であることがより好ましく、２５０℃以上３００℃以下であることがさらに好ましい。

[0060] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置で測定される元素比から計算されるLi_2Sのモル分率（I_{Li2S}）とP_2S_5のモル分率（I_{P2S5}）の比（I_{Li2S}/I_{P2S5}）が、２．６０以上、３．３０以下であると、イオン伝導度及び耐水性を向上するため、及び電池とした際の不可逆容量を抑えるため好ましく、イオン伝導度及び耐水性向上の観点から２．７０以上、３．２０以下であることがより好ましく、２．９０以上、３．１０以下であることが更に好ましい。

ＩＣＰ発光分光分析装置による測定は、例えば実施例に記載した方法により測定することができる。

[0061] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含むことが好ましい。

これにより、イオン伝導度及び耐水性を更に向上させることができる。

本明細書において、「硫化物固体電解質」とは、窒素雰囲気下２５℃で固体を維持する電解質であり、リチウム原子、硫黄原子及びリン原子を含み、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する硫化物固体電解質である。必

要に応じハロゲン原子を更に含むことが好ましい。

[0062] 前記ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも１種であることがより更に好ましい。

ハロゲン原子として１種のみを含む場合には、臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましく、ヨウ素原子であることが更に好ましい。

ハロゲン原子として２種を含む場合には、塩素原子及び臭素原子の組み合わせ、塩素原子及び臭素原子の組み合わせ、又は臭素原子及びヨウ素原子の組み合せのいずれから好ましく、臭素原子及びヨウ素原子の組み合せが更に好ましい。

これにより、イオン伝導度及び耐水性を更に向上させ、電池とした際の不可逆容量を抑えることができる。

[0063] 本明細書において「主骨格」とは、PS_4^{3-}ユニットのリン比率（PS_4^{3-}リン比率）が、５０．０％を超えていることを意味し、硫化物固体電解質の高イオン伝導率化の観点からは、PS_4^{3-}リン比率は６０．０％以上であることが好ましく、７０．０％以上であることがより好ましく、８０．０％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はなく１００％に近い方がよい。

[0064] また、本明細書において、PS_4^{3-}ユニットの割合（PS_4^{3-}リン比率）、$P_2S_7^{4-}$ユニットの割合（$P_2S_7^{4-}$リン比率）及び$P_2S_6^{4-}$ユニットの割合（$P_2S_6^{4-}$リン比率）は、^{31}P ＭＡＳ ＮＭＲスペクトル（固体^{31}P ＮＭＲスペクトル）を測定し、波形分離して得られる、各々PS_4^{3-}ユニット、$P_2S_7^{4-}$ユニット及び$P_2S_6^{4-}$ユニットのピークの面積の全体に対する割合のことを意味する。なお、固体^{31}P ＮＭＲスペクトルの測定の詳細条件は特に制限はないが、例えば実施例に記載される諸条件に基づき測定すればよい。

[0065] 「硫化物固体電解質」には、結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質と、非晶質硫化物固体電解質と、の両方が含まれる。本明細書において、結晶性硫化物固体電解質とは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンに、硫化

物固体電解質由来のピークが観測される硫化物固体電解質であって、これらにおいての硫化物固体電解質の原料由来のピークの有無は問わない材料である。すなわち、結晶性硫化物固体電解質は、硫化物固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該硫化物固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該硫化物固体電解質に由来する結晶構造であってもよいものである。そして、結晶性硫化物固体電解質は、前記のようなＸ線回折パターンを有していれば、その一部に非晶質硫化物固体電解質が含まれていてもよいものであり、非晶質硫化物固体電解質が含まれていなくても良い。むしろ、非晶質成分が含まれている方が、電池への加工がしやすく好ましい。したがって、結晶性硫化物固体電解質には、非晶質硫化物固体電解質を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックスが含まれる。

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、非晶質成分が含まれている結晶性硫化物固体電解質である。また、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンに、硫化物固体電解質に由来する結晶構造のピークと、非晶質硫化物固体電解質に由来するハローパターンが観測される硫化物固体電解質である。

[0066] また、本明細書において、非晶質硫化物固体電解質とは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンが実質的にピークの観測されないハローパターンであるもののことであり、硫化物固体電解質の原料由来のピークの有無、または、非晶質硫化物固体電解質を単離する際の操作で不可避的に生成してしまう僅かな結晶の有無は問わないものであることを意味する。

[0067] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

平均粒径（D_{50}）は、例えばレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えばＨＯＲＩＢＡ製、ＬＡ－９５０Ｖ２モデルＬＡ－９５０Ｗ２）で測定することができる。

本実施形態の製造方法により得られる本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度は、PS_4^{3-}リン比率が高いことから極めて高いものであり、通常０．０１ｍＳ／ｃｍ以上のものとなり得る。４．５０ｍＳ／ｃｍ以上であることが好ましく、４．８０ｍＳ／ｃｍ以上であることが好ましく、５．００ｍＳ／ｃｍ以上であることが好ましい。

[0068] 以下、本実施形態の製造方法について、前記の実施態様に即しながら、より詳細に説明する。

[0069] ［硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法］

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、図１に図示したように、

Li_2S及びP_2S_5を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得る工程（Ａ）と、前記固体電解質（Ａ）、Li_2S及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得る工程（Ｂ）と、を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法であることを要する。

[0070] 本実施形態の製造方法により、イオン伝導度及び耐水性を向上し、電池とした際の不可逆容量を抑えることのできる前記の硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られるため好ましい。

[0071] ＜工程（Ａ）＞

本実施形態の工程（Ａ）は、Li_2S及びP_2S_5を後記する撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ることを要する。

[0072] ＜工程（Ｂ）＞

本実施形態の工程（Ｂ）は、工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ）、Li_2S及びハロゲン化リチウムを後記する撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ることを要する。

工程（Ｂ）は、工程（Ａ）の終了後に固体電解質（Ａ）を取り出し、得られた固体電解質（Ａ）にLi_2S及びハロゲン化リチウムを加えて処理しても

よいし、工程（Ａ）の終了後にＬｉ$_2$Ｓ及びハロゲン化リチウムを加えて処理してもよい。製造工程が煩雑にならない観点からは、工程（Ａ）の終了後に工程（Ａ）を行った処理装置にＬｉ$_2$Ｓ及びハロゲン化リチウムを加えて処理することが好ましい。

[0073] ＜処理＞

本実施形態の工程（Ａ）及び工程（Ｂ）の処理は、撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種であることを要する。撹拌、混合及び粉砕は、いずれかを単独で行っても、組み合わせて行ってもよいが、硫化物固体電解質の粒径を後記する範囲にする観点からは粉砕が好ましい。

工程（Ａ）及び工程（Ｂ）の処理は、同一であっても異なっていてもよいが、同一であることが好ましく、製造工程が煩雑にならない観点からは、同一の処理装置を用いて連続的に行うことがより好ましい。

[0074] 本実施形態の処理は、混合機、撹拌機、粉砕機等を用いて行うことができる。撹拌機を用いても原料の混合は起こり得るし、また粉砕機では原料の粉砕が生じることとなるが、同時に混合も生じるからである。

[0075] 撹拌機、混合機としては、例えば反応槽内に撹拌翼を備えて撹拌（撹拌による混合、撹拌混合とも称し得る。）ができる機械撹拌式混合機が挙げられる。機械撹拌式混合機としては、高速撹拌型混合機、双腕型混合機等が挙げられる。また、高速撹拌型混合機としては、垂直軸回転型混合機、水平軸回転型混合機等が挙げられ、どちらのタイプの混合機を用いてもよい。

[0076] 機械撹拌式混合機において用いられる撹拌翼の形状としては、ブレード型、アーム型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型、リボン型、多段ブレード型、二連アーム型、ショベル型、二軸羽型、フラット羽根型、Ｃ型羽根型等が挙げられ、より効率的に原料の反応を促進させる観点から、ショベル型、フラット羽根型、Ｃ型羽根型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型等が好ましく、アンカー型、パドル型、フルゾーン型がより好ましい。

[0077] 機械撹拌式混合機を用いる場合、撹拌翼の回転数は、反応槽内の流体の容量、温度、撹拌翼の形状等に応じて適宜調整すればよく特に制限はないが、

通常５ｒｐｍ以上４００ｒｐｍ以下程度とすればよく、より効率的に原料の反応を促進させる観点から、１０ｒｐｍ以上３００ｒｐｍ以下が好ましく、１５ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下がより好ましく、２０ｒｐｍ以上２００ｒｐｍ以下が更に好ましい。

[0078] 混合機を用いて混合する際の温度条件としては、特に制限はなく、例えば通常－３０～１２０℃、好ましくは－１０～１００℃、より好ましくは０～８０℃、更に好ましくは１０～６０℃である。また混合時間は、通常０．１～５００時間、原料の分散状態をより均一とし、反応を促進させる観点から、好ましくは１～４５０時間、より好ましくは１０～４２５時間、更に好ましくは２０～４００時間、より更に好ましくは３０～３７５時間である。

[0079] 粉砕機を用いて、粉砕を伴う混合を行う方法は、従来よりメカニカルミリング法として採用されてきた方法である。粉砕機としては、例えば、粉砕媒体を用いた媒体式粉砕機を用いることができる。

媒体式粉砕機は、容器駆動式粉砕機、媒体撹拌式粉砕機に大別される。容器駆動式粉砕機としては、撹拌槽、粉砕槽、あるいはこれらを組合せたボールミル、ビーズミル等が挙げられる。また、媒体撹拌式粉砕機としては、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式粉砕機；タワーミルなどの塔型粉砕機；アトライター、アクアマイザー、サンドグラインダー等の撹拌槽型粉砕機；ビスコミル、パールミル等の流通槽型粉砕機；流通管型粉砕機；コボールミル等のアニュラー型粉砕機；連続式のダイナミック型粉砕機；一軸又は多軸混練機などの各種粉砕機が挙げられる。中でも、得られる硫化物の粒径の調整のしやすさ等を考慮すると、容器駆動式粉砕機として例示したボールミル又はビーズミルが好ましい。

[0080] これらの粉砕機は、所望の規模等に応じて適宜選択することができ、比較的小規模であれば、ボールミル、ビーズミル等の容器駆動式粉砕機を用いることができ、また大規模、又は量産化の場合には、他の形式の粉砕機を用いてもよい。

[0081] また、後述するように、混合の際に溶媒等の液体を伴う液状態、又はスラ

リー状態である場合は、湿式粉砕に対応できる湿式粉砕機であることが好ましい。

湿式粉砕機としては、湿式ビーズミル、湿式ボールミル、湿式振動ミル等が代表的に挙げられ、粉砕操作の条件を自由に調整でき、より小さい粒径のものに対応しやすい点で、ビーズを粉砕メディアとして用いる湿式ビーズミルが好ましい。また、乾式ビーズミル、乾式ボールミル、乾式遊星型ボールミル、乾式振動ミル等の乾式媒体式粉砕機、ジェットミル等の乾式非媒体粉砕機等の乾式粉砕機を用いることもできる。

[0082] また、混合の対象物が液状態、スラリー状態である場合、必要に応じて循環させる循環運転が可能である、流通式の粉砕機を用いることもできる。具体的には、スラリーを粉砕する粉砕機（粉砕混合機）と、温度保持槽（反応容器）との間で循環させるような形態の粉砕機が挙げられる。

[0083] 前記ボールミル、ビーズミルで用いられるビーズ、ボールのサイズは、所望の粒径、処理量等に応じて適宜選択すればよく、例えばビーズの直径として、通常０．０５ｍｍφ以上、好ましくは０．１ｍｍφ以上、より好ましくは０．３ｍｍφ以上、上限として通常５．０ｍｍφ以下、好ましくは３．０ｍｍφ以下、より好ましくは２．０ｍｍφ以下である。またボールの直径として、通常２．０ｍｍφ以上、好ましくは２．５ｍｍφ以上、より好ましくは３．０ｍｍφ以上、上限として通常３０．０ｍｍφ以下、好ましくは２０．０ｍｍφ以下、より好ましくは１５．０ｍｍφ以下である。

また、材質としては、例えば、ステンレス、クローム鋼、タングステンカーバイド等の金属；ジルコニア、窒化ケイ素等のセラミックス；メノウ等の鉱物が挙げられる。

[0084] また、ボールミル、ビーズミルを用いる場合、回転数としては、その処理する規模に応じてかわるため一概にはいえないが、通常１０ｒｐｍ以上、好ましくは２０ｒｐｍ以上、より好ましくは５０ｒｐｍ以上であり、上限としては通常１，０００ｒｐｍ以下、好ましくは９００ｒｐｍ以下、より好ましくは８００ｒｐｍ以下、更に好ましくは７００ｒｐｍ以下である。

[0085] また、この場合の粉砕時間としては、その処理する規模に応じてかわるため一概にはいえないが、通常５時間以上、好ましくは１０時間以上、より好ましくは２０時間以上、更に好ましくは３０時間以上であり、上限としては通常３００時間以下、好ましくは２００時間以下、より好ましくは１００時間以下である。

[0086] 使用する媒体（ビーズ、ボール）のサイズ、材質、またロータの回転数、及び時間等を選定することにより、混合、撹拌、粉砕、これらを組合せた処理を行うことができ、得られる硫化物の粒径等の調整を行うことができる。

[0087]（溶媒）

上記の混合にあたり、上記の原料に、溶媒を加えて混合することができる。溶媒としては、広く有機溶媒と称される各種溶媒等を用いることができる。

[0088] 溶媒としては、固体電解質の製造において従来より用いられてきた溶媒を広く採用することが可能であり、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒が挙げられる。

[0089] 脂肪族炭化水素としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、２－エチルヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等が挙げられ、脂環族炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられ、芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

[0090] また、上記炭化水素溶媒の他、炭素元素、水素元素以外の元素、例えば窒素元素、酸素元素、硫黄元素、ハロゲン元素等のヘテロ元素を含む溶媒も挙げられる。このような溶媒としては、ヘテロ元素として酸素元素を含む、例えばエーテル溶媒、エステル溶媒の他、アルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒、ケトン系溶媒も好ましく挙げられる。

[0091] エーテル溶媒としては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジ

エチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレンオキサイドグリコールジメチルエーテル（トリグリム）、またジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族エーテル；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジオキサン等の脂環式エーテル；フラン、ベンゾフラン、ベンゾピラン等の複素環式エーテル；メチルフェニルエーテル（アニソール）、エチルフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテルが好ましく挙げられる。

[0092] エステル溶媒としては、例えば蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル等の脂肪族エステル；シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル等の脂環式エステル；ピリジンカルボン酸メチル、ピリミジンカルボン酸メチル、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等の複素環式エステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、トリメチルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等の芳香族エステルが好ましく挙げられる。

[0093] また、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ジメチルホルムアミド等のアルデヒド系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒等が好ましく挙げられる。

ヘテロ元素として窒素元素を含む溶媒としては、アミノ基、アミド基、ニトロ基、ニトリル基等の窒素元素を含む基を有する溶媒が挙げられる。これらは固体電解質を錯化物とするための錯化剤としても使用することができる。

[0094] 例えば、アミノ基を有する溶媒としては、エチレンジアミン、ジアミノプ

ロパン、ジメチルエチレンジアミン、ジエチルエチレンジアミン、ジメチルジアミノプロパン、テトラメチルジアミノメタン、テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、テトラメチルジアミノプロパン（ＴＭＰＤＡ）等の脂肪族アミン；シクロプロパンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式アミン；イソホロンジアミン、ピペラジン、ジピペリジルプロパン、ジメチルピペラジン等の複素環式アミン；フェニルジアミン、トリレンジアミン、ナフタレンジアミン、メチルフェニレンジアミン、ジメチルナフタレンジアミン、ジメチルフェニレンジアミン、テトラメチルフェニレンジアミン、テトラメチルナフタレンジアミン等の芳香族アミンが好ましく挙げられる。

ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アクリロニトリル、ニトロベンゼン等の窒素元素を含む溶媒も好ましく挙げられる。

[0095] ヘテロ元素としてハロゲン元素を含む溶媒として、ジクロロメタン、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼン、クロロトルエン、ブロモベンゼン等が好ましく挙げられる。

また、硫黄元素を含む溶媒としては、ジメチルスルホキシド、二硫化炭素等が好ましく挙げられる。

[0096] 溶媒を用いる場合、溶媒の使用量は、原料の合計量１ｋｇに対して、好ましくは１００ｍＬ以上、より好ましくは５００ｍＬ以上、更に好ましくは１Ｌ以上、より更に好ましくは２Ｌ以上であり、より更に好ましくは４Ｌ以上であり、上限として好ましくは５０Ｌ以下、より好ましくは２０Ｌ以下、更に好ましくは１５Ｌ以下、より更に好ましくは１２Ｌ以下である。溶媒の使用量が上記範囲内であると、効率よく原料を反応させることができる。

[0097] （乾燥）

溶媒を用いて混合を行った場合は、混合を行った後、混合により得られた流体（通常、スラリー）を乾燥することを含んでもよい。溶媒として錯化剤を用いた場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去することにより、錯化剤と溶媒とを併用した場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去

し、かつ溶媒を除去することにより、また錯化剤以外の溶媒を用いた場合は当該溶媒を除去することにより、硫化物が得られる。得られた硫化物は、PS_4^{3-}ユニット等の固体電解質が有する構造を有し、リチウム元素、ナトリウム元素等のアルカリ金属元素に起因するイオン伝導度を発現するものである。

[0098] 乾燥は、混合により得られた流体を、溶媒の種類に応じた温度で行うことができる。例えば、錯化剤の沸点以上の温度で行うことができる。

また、通常５～１００℃、好ましくは１０～８５℃、より好ましくは１５～７０℃、より更に好ましくは室温（２３℃）程度（例えば室温±５℃程度）で真空ポンプ等を用いて減圧乾燥（真空乾燥）して、錯化剤及び必要に応じて用いられる溶媒を揮発させて行うことができる。

[0099] 乾燥は、流体をガラスフィルター等を用いたろ過、デカンテーションによる固液分離、また遠心分離機等を用いた固液分離により行ってもよい。錯化剤以外の溶媒を用いた場合には、固液分離によって硫化物が得られる。また、溶媒として錯化剤を用いた場合には、固液分離を行った後、上記の温度条件による乾燥を行い、錯体内に取り込まれた錯化剤を除去すればよい。

[0100] 固液分離は、具体的には、流体を容器に移し、硫化物（あるいは錯化剤を含む場合は錯体（硫化物の前駆体とも称し得るものである。）が沈殿した後に、上澄みとなる錯化剤、溶媒を除去するデカンテーション、また例えばポアサイズが１０～２００μｍ程度、好ましくは２０～１５０μｍのガラスフィルターを用いたろ過が容易である。

[0101] 乾燥は、混合を行った後、後述する水素処理することの前に行ってもよいし、水素処理することを行った後に行ってもよい。

[0102] （Li_2S及びP_2S_5）

本実施形態の製造方法では、Li_2S（硫化リチウム）及びP_2S_5（五硫化二リン）を用いることを要する。

[0103] 本実施形態で用いられるLi_2Sは、粒子であることが好ましい。

Li_2S粒子の平均粒径(D_{50})は、１０μｍ以上２０００μｍ以下であるこ

とが好ましく、３０μｍ以上１５００μｍ以下であることがより好ましく、５０μｍ以上１０００μｍ以下であることが更に好ましい。本明細書において、平均粒径（D_{50}）は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の５０％に達するところの粒子径であり、体積分布は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる平均粒径のことである。また、P_2S_5についても、前記Li_2S粒子と同じ程度の平均粒径を有するものが好ましい、すなわち前記Li_2S粒子の平均粒径と同じ範囲内にあるものが好ましい。

[0104] 本実施形態では、Li_2Sは工程（Ａ）及び工程（Ｂ）で添加され、P_2S_5は工程（Ａ）で添加される。

工程（Ａ）において、固体電解質（Ａ）中の$P_2S_7^{4-}$の含有量を最適化し、イオン伝導度の高い硫化物固体電解質ガラスセラミックスを調製する観点からLi_2Sの１．００モルに対し、P_2S_5を０．３４モル以上用いることが好ましく、０．３８モル以上用いることがより好ましく、０．４０モル以上用いることが更に好ましく、０．７０モル以下用いることが好ましく、０．６０モル以下用いることがより好ましく、０．５５モル以下用いることが更に好ましい。

[0105] 本実施形態では、工程（Ａ）と前記工程（Ｂ）を併せた全工程において、硫化物固体電解質ガラスセラミックスがPS_4^{3-}を主骨格となり、また硫化物固体電解質中の$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減され、高いイオン伝導度とする観点から、使用するLi_2Sの１．００モルに対し、P_2S_5を０．１０モル以上用いることが好ましく、０．２０モル以上用いることがより好ましく、０．３０モル以上用いることが更に好ましく、０．５０モル以下用いることが好ましく、０．４０モル以下用いることがより好ましく、０．３５モル以下用いることが更に好ましい。

[0106] 本実施形態では、少なくとも工程（Ａ）と工程（Ｂ）でLi_2Sを添加する。硫化物固体電解質中の$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減され、高いイオン伝導度とする観点から、工程（Ａ）で使用するLi_2Sの１．００モルに対し、工程（

Ｂ）のLi_2Sは、０．１０モル以上用いることが好ましく、０．２０モル以上用いることがより好ましく、０．２５モル以上用いることが更に好ましく、０．８０モル以下用いることが好ましく、０．７０モル以下用いることがより好ましく、０．６５モル以下用いることが更に好ましい。

[0107] Li_2S及びP_2S_5は、通常入手可能な市販のものを使用することができるが、実施例に記載の方法で調整した方法で調製したものを用いてもよい。

Li_2Sは、硫化物固体電解質ガラスセラミックスのイオン伝導度を向上させる観点から純度９５質量％以上であることが好ましく、９８質量％以上であることがより好ましく、P_2S_5は、P_4S_{10}基準で硫化物固体電解質のイオン伝導度を向上させる観点から純度９５質量％以上であることが好ましく、９８質量％以上であることがより好ましい。

[0108]（ハロゲン化リチウム）

本実施形態では、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質ガラスセラミックスを得る観点から、硫化物固体電解質にハロゲン原子を導入するため、工程（Ｂ）において更にハロゲン化リチウムを加えることを要する。

ハロゲン化リチウムとしては、塩化リチウム、臭化リチウム及びヨウ化リチウムから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、塩化リチウム及び臭化リチウムの組み合わせ、又は臭化リチウム及びヨウ化リチウムの組み合わせが更に好ましい。

ハロゲン化リチウムの使用量は、前記のリチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の好ましい配合比（モル比）を満たすものであればよい。

[0109]（固体電解質（Ａ））

固体電解質（Ａ）は工程（Ａ）で得られる固体電解質であり、PS_4^{3-}、もしくは、$P_2S_7^{4-}$を主骨格とする硫化物固体電解質であることが好ましく、PS_4^{3-}を主骨格とする硫化物固体電解質であることがさらに好ましい。

[0110] 本明細書において「主骨格」とは、PS_4^{3-}ユニットのリン比率（PS_4^{3-}リン比率）が、５０．０％を超えていることを意味し、硫化物固体電解質の

高イオン伝導率化の観点からは、PS_4^{3-}分率は６０．０％以上であることが好ましく、７０．０％以上であることがより好ましく、８０．０％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はなく１００％に近い方がよいが、製造の容易さとイオン伝導度の両立の観点から９９．５％以下であることが好ましく、９８．０％以下であることがより好ましく、９５．０％以下であることが更に好ましい。

[0111] 固体電解質（Ａ）は、$P_2S_7^{4-}$を含むことが好ましい。更に少量の原料として用いたLi_2S及びP_2S_5、目的物であるPS_4^{3-}、更に$P_2S_6^{4-}$が含まれていてもよい。このうち$P_2S_6^{4-}$は硫化物固体電解質中の含有量が増加すると、イオン伝導度の低下につながるため、その含有量を低減することが好ましい。

[0112] 工程（Ｂ）では、$Li_4P_2S_7$を含む固体電解質（Ａ）に、更にLi_2S及びハロゲン化リチウムを追加して硫化物固体電解質を得ることにより、硫化物固体電解質ガラスセラミクスに含まれる$P_2S_6^{4-}$リン比率を低減でき、イオン伝導度を向上させる。このため、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度を向上させる観点から固体電解質（Ａ）中の^{31}Ｐ－ＮＭＲで測定される$P_2S_7^{4-}$リン比率は、固体電解質（Ａ）の全量基準で２０．０モル％以上であることが好ましく、３０．０モル％以上であることがより好ましく、３５．０モル％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はないが、工程（Ａ）の処理を行うとPS_4^{3-}が生じるため、９５．０モル％以下であることが好ましく、９０．０モル％以下であることがより好ましく、８０．０モル％以下であることが更に好ましい。

[0113] 固体電解質（Ａ）は、非晶質硫化物固体電解質であっても、結晶性硫化物固体電解質でも良いが、結晶性硫化物固体電解質であると、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径が大きくなるため好ましい。

[0114]（固体電解質（Ｂ））

本実施形態により得られる固体電解質（Ｂ）は、前記工程（Ｂ）の生成物であり、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体であり、リチウム

原子、硫黄原子及びリン原子を含んでおり、PS_4^{3-}を主骨格とすることが好ましい。

[0115] 固体電解質（Ｂ）は、非晶質硫化物固体電解質であっても、結晶性硫化物固体電解質でも良い。非晶質硫化物固体電解質であれば、後記する加熱（結晶化）により、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとすることができる。結晶性硫化物固体電解質であると、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとして用いることもできるが、更に加熱して結晶化を進めることもできる。

[0116] 固体電解質（Ｂ）は、非晶質であることが好ましい。固体電解質（Ｂ）はハロゲン原子を含んでおり、ハロゲン原子を含む代表的なものとしては、例えば、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質；更に酸素原子、珪素原子等の他の原子を含む、例えば、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$等の固体電解質が好ましく挙げられる。より高いイオン伝導度を得る観点から、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質が好ましい。

固体電解質（Ｂ）を構成する原子の種類は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析装置により確認することができる。

[0117] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、製造中間体である固体電解質（Ｂ）の固体^{31}P－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、１５．０モル％以下であると、イオン伝導度及び耐水性を向上するため好ましく、イオン伝導度及び耐水性向上の観点から１０．０モル％以下であることがより好ましく、７．０モル％以下であることが更に好ましく、$P_2S_6^{4-}$は含有しないことがイオン伝導度及び耐水性を向上のため、及び電池とした際の不可逆容量を抑えるためには好ましいため下限値は特に限定されない。

[0118] 本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）が、少なくともLi_2S-P

$_2$Ｓ$_5$を有するものである場合、Ｌｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とのモル比は、より高いイオン伝導度を得る観点から、６５～８５：１５～３５が好ましく、７０～８０：２０～３０がより好ましく、７２～７８：２２～２８が更に好ましい。

本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）が、例えば、Ｌｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－ＬｉＩ－ＬｉＢｒである場合、Ｌｉ$_2$Ｓ及びＰ$_2$Ｓ$_5$の含有率の合計は、６０～９５モル％が好ましく、６５～９０モル％がより好ましく、７０～８５モル％が更に好ましい。また、臭化リチウムとヨウ化リチウムとの合計に対する臭化リチウムの割合は、１～９９モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、４０～８０モル％が更に好ましく、５０～７０モル％が特に好ましい。

[0119] 本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）において、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．６が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０５～０．５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０８～０．４が更に好ましい。また、ハロゲン原子として、臭素及びヨウ素を併用する場合、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、臭素、及びヨウ素の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．３：０．０１～０．３が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０２～０．２５：０．０２～０．２５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０３～０．２：０．０３～０．２がより好ましく、１．３５～１．４５：１．４～１．７：０．３～０．４５：０．０４～０．１８：０．０４～０．１８が更に好ましい。リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）を前記範囲内とすることにより、後述するチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する、より高いイオン伝導度の硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られやすくなる。

[0120] また、固体電解質（Ｂ）の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒

子状を挙げることができる。粒子状の固体電解質（Ｂ）の平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

[0121] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの発熱ピークは、１２０℃以上３００℃以下であることが好ましく、１５０℃以上２５０℃以下であることがより好ましく、１７０℃以上２２０℃以下であることがさらに好ましい。

[0122] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、製造中間体である固体電解質（Ｂ）の示差熱分析（ＤＴＡ）において、昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの半値幅が８．０℃以下であると、イオン伝導度及び耐水性が向上するので好ましく、７．０℃以下であることがより好ましく、６．５℃以下であることが更に好ましい。

[0123] （加熱すること）

本実施形態の製造方法において、非晶質固体電解質（Ａ）及び非晶質固体電解質（Ｂ）を更に加熱することを含むことが好ましい。

結晶性固体電解質（Ａ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得るには、非晶質固体電解質（Ａ）又は非晶質固体電解質（Ｂ）得た後、加熱してもよい。

[0124] より具体的には、工程（Ａ）により得られる固体電解質（Ａ）を加熱し、結晶性固体電解質（Ａ）とした後、工程（Ｂ）の原料として用いてもよく、また工程（Ｂ）後に工程（Ｂ）で得られる非晶質固体電解質（Ｂ）を加熱し、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとしてもよい。

工程（Ａ）で得られる固体電解質（Ａ）を加熱し、結晶性固体電解質（Ａ）とした後に前記の工程（Ｂ）を行うことで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は大きくなるため好ましい。

[0125] 非晶質固体電解質（Ｂ）を加熱して硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得る場合、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの構造に応じて加熱温度を決定すればよく、具体的には、該非晶質固体電解質（Ｂ）を、示差熱分析装置

（ＤＴＡ装置）を用いて、１０℃／分の昇温条件で示差熱分析（ＤＴＡ）を行い、１３０℃以上で最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度を起点に、好ましくは５℃以上低い温度、より好ましくは７℃以上低い温度、更に好ましくは１０℃以上低い温度とすればよく、下限としては特に制限はないが、好ましくは低温側３０℃以内の温度、より好ましくは低温側２５℃以内の温度とすればよい。このような温度範囲とすることで、より効率的かつ確実に、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られる。

[0126] 非晶質固体電解質（Ａ）を加熱して結晶性固体電解質（Ａ）を得る場合は、示差熱分析装置（ＤＴＡ装置）を用いて、１０℃／分の昇温条件で示差熱分析（ＤＴＡ）を行い、発熱ピークのピークトップ付近で加熱処理を行う。好ましい加熱処理温度は、発熱ピークトップの温度を起点に、－５０℃から１００℃の範囲、好ましくは－３０℃～８０℃の範囲、さらに好ましくは－１５℃～６５℃の範囲である。

[0127] 結晶性硫化物固体電解質（Ａ）または硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得るための加熱温度としては、得られる、結晶性硫化物固体電解質（Ａ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスの構造に応じてかわるため一概に規定することはできないが、通常、１３０℃以上が好ましく、１３５℃以上がより好ましく、１４０℃以上が更に好ましく、上限としては特に制限はないが、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３３０℃以下、更に好ましくは３２０℃以下である。

[0128] 加熱時間は、所望の結晶性固体電解質（Ａ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られる時間であれば特に制限されるものではないが、例えば、１分間以上が好ましく、１０分間以上がより好ましく、３０間分以上が更に好ましく、１時間以上がより更に好ましい。また、加熱時間の上限は特に制限されるものではないが、２４時間以下が好ましく、１０時間以下がより好ましく、５時間以下が更に好ましく、３時間以下がより更に好ましい。

[0129] また、加熱は、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気）、または減圧雰囲気（特に真空中）で行なうことが好ましい。生成物の劣

化（例えば、酸化）を防止できるからである。加熱の方法は、特に制限されるものではないが、例えば、ホットプレート、真空加熱装置、アルゴンガス雰囲気炉、焼成炉を用いる方法等を挙げることができる。また、工業的には、加熱手段と送り機構を有する横型乾燥機、横型振動流動乾燥機等を用いることもでき、加熱する処理量に応じて選択すればよい。

[0130] （粉砕すること）

本実施形態は、更に固体電解質（Ａ）、固体電解質（Ｂ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを粉砕することを含むことが好ましく、複数の粉砕工程を含むことも好ましい。固体電解質（Ａ）、固体電解質（Ｂ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを粉砕することで、イオン伝導度の低下を抑制しながら粒径の小さい硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られる。

[0131] 本実施形態の粉砕に用いる粉砕機としては、粒子を粉砕できるものであれば特に制限なく、例えば、粉砕媒体を用いた媒体式粉砕機を用いることができる。

粉砕機としては、乾式ビーズミル、乾式ボールミル、乾式振動ミル等の乾式媒体式粉砕機、ジェットミル等の乾式非媒体粉砕機等の乾式粉砕機を用いることができ、溶媒を含むスラリーであるときは、湿式ビーズミル、湿式ボールミル、湿式振動ミル等が代表的に挙げられ、粉砕操作の条件を自由に調整でき、より小さい粒径のものに対応しやすい点で、ビーズを粉砕メディアとして用いる乾式ビーズミル又は湿式ビーズミルが好ましい。

[0132] 前記粉砕機で用いられるビーズのサイズは、所望の粒径、処理量等に応じて適宜選択すればよく、例えばビーズの直径として、０．０５ｍｍφ以上５．０ｍｍφ以下程度とすればよく、好ましくは０．１ｍｍφ以上３．０ｍｍφ以下、より好ましくは０．３ｍｍφ以上１．５ｍｍφ以下である。

[0133] 本実施形態の粉砕に用いる粉砕機としては、超音波を用いて対象物を粉砕し得る機械、例えば超音波粉砕機、超音波ホモジナイザー、プローブ超音波粉砕機等と称される機械を用いることができる。

この場合、超音波の周波数等の諸条件は、所望の錯体の平均粒径等に応じ

て適宜選択すればよく、周波数は、例えば１ｋＨｚ以上１００ｋＨｚ以下程度とすればよく、より効率的に錯体を粉砕する観点から、好ましくは３ｋＨｚ以上５０ｋＨｚ以下、より好ましくは５ｋＨｚ以上４０ｋＨｚ以下、更に好ましくは１０ｋＨｚ以上３０ｋＨｚ以下である。

[0134] また、超音波粉砕機が有する出力としては、通常５００～１６，０００Ｗ程度であればよく、好ましくは６００～１０，０００Ｗ、より好ましくは７５０～５，０００Ｗ、更に好ましくは９００～１，５００Ｗである。

粉砕することにより得られる錯体の平均粒径（D_{50}）は、所望に応じて適宜決定されるものであるが、通常０．０１μｍ以上５０μｍ以下であり、好ましくは０．０３μｍ以上５μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以上３μｍ以下である。このような平均粒径とすることで、平均粒径１μｍ以下という小さい粒径の固体電解質の要望に対応することが可能となる。

[0135] 粉砕する時間としては、錯体が所望の平均粒径となる時間であれば特に制限はなく、通常０．１時間以上１００時間以内であり、効率的に粒径を所望のサイズとする観点から、好ましくは０．３時間以上７２時間以下、より好ましくは０．５時間以上４８時間以下、更に好ましくは１時間以上２４時間以下である。

[0136] 〔正極合材、負極合材〕

例えば、正極層、負極層に用いる場合には、硫化物固体電解質ガラスセラミクスを活物質とともに加熱することで活物質表面に硫化物固体電解質が付着した正極合材、または負極合材が得られる。

[0137] 正極活物質としては、負極活物質との関係で、本実施形態においてイオン伝導度を発現させる原子として好ましく採用されるリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用いることができる。このようなリチウムイオンの挿入脱離が可能な正極活物質としては、酸化物系正極活物質、硫化物正極活物質等が挙げられる。

[0138] 酸化物系正極活物質としてはＬＭＯ（マンガン酸リチウム）、ＬＣＯ（コ

バルト酸リチウム）、ＮＭＣ（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム）、ＮＣＡ（ニッケルコバルトアルミ酸リチウム）、ＬＮＣＯ（ニッケルコバルト酸リチウム）、オリビン型化合物（$LiMeNPO_4$、Ｍｅ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ）等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく挙げられる。

[0139] 硫化物正極活物質としては、単体硫黄（S_8）、硫化リチウム（Li_2S）、多硫化物（Li_2S_x）、硫化チタン（TiS_2）、硫化モリブデン（MoS_2）、硫化鉄（ＦｅＳ、FeS_2）、硫化銅（ＣｕＳ）、硫化ニッケル（Ni_3S_2）等が挙げられる。

また、前記正極活物質の他、セレン化ニオブ（$NbSe_3$）等も使用可能である。

本実施形態において、正極活物質は、一種単独で、又は複数種を組み合わせて用いることが可能である。

[0140] 負極活物質としては、本実施形態においてイオン伝導度を発現させる原子として好ましく採用される原子、好ましくはリチウム原子と合金を形成し得る金属、その酸化物、当該金属とリチウム原子との合金等の、好ましくはリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用いることができる。このようなリチウムイオンの挿入脱離が可能な負極活物質としては、電池分野において負極活物質として公知のものを制限なく採用することができる。

[0141] このような負極活物質としては、例えば、黒鉛、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミ、金属ケイ素、金属スズ等の金属リチウム又は金属リチウムと合金を形成し得る金属、これら金属の酸化物（チタン酸チチウムなど）、またこれら金属と金属リチウムとの合金等が挙げられる。

[0142] 本実施形態で用いられる電極活物質は、その表面がコーティングされた、被覆層を有するものであってもよい。

被覆層を形成する材料としては、本実施形態で用いられる結晶性硫化物固体電解質においてイオン伝導度を発現する原子、好ましくはリチウム原子の窒化物、酸化物、又はこれらの複合物等のイオン伝導体が挙げられる。具体

的には、窒化リチウム（Li_3N）、Li_4GeO_4を主構造とする、例えば$Li_{4-2x}Zn_xGeO_4$等のリシコン型結晶構造を有する伝導体、Li_3PO_4型の骨格構造を有する例えば$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$等のチオリシコン型結晶構造を有する伝導体、$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$等のペロブスカイト型結晶構造を有する伝導体、$LiTi_2(PO_4)_3$等のＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する伝導体等が挙げられる。

[0143] また、$Li_yTi_{3-y}O_4$（$0<y<3$）、$Li_4Ti_5O_{12}$（ＬＴＯ）等のチタン酸リチウム、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$等の周期表の第５族に属する金属の金属酸リチウム、また$Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$系、$Li_2O-B_2O_3-ZnO$系、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$系等の酸化物系の伝導体等が挙げられる。

[0144] 被覆層を有する電極活物質は、例えば電極活物質の表面に、被覆層を形成する材料を構成する各種原子を含む溶液を付着させ、付着後の電極活物質を好ましくは２００℃以上４００℃以下で焼成することにより得られる。

ここで、各種原子を含む溶液としては、例えばリチウムエトキシド、チタンイソプロポキシド、ニオブイソプロポキシド、タンタルイソプロポキシド等の各種金属のアルコキシドを含む溶液を用いればよい。この場合、溶媒としては、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を用いればよい。

また、前記の付着は、浸漬、スプレーコーティング等により行えばよい。

[0145] 焼成温度としては、製造効率及び電池性能の向上の観点から、前記２００℃以上４００℃以下が好ましく、より好ましくは２５０℃以上３９０℃以下であり、焼成時間としては、通常１分～１０時間程度であり、好ましくは１０分～４時間である。

[0146] 被覆層の被覆率としては、電極活物質の表面積を基準として好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上、更に好ましくは１００％、すなわち全面が被覆されていることが好ましい。また、被覆層の厚さは、好ましくは

１ｎｍ以上、より好ましくは２ｎｍ以上であり、上限として好ましくは３０ｎｍ以下、より好ましくは２５ｎｍ以下である。

被覆層の厚さは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による断面観察により、被覆層の厚さを測定することができ、被覆率は、被覆層の厚さと、原子分析値、ＢＥＴ表面積と、から算出することができる。

[0147] また、前記電池は、正極層、電解質層及び負極層の他に集電体を使用することが好ましく、集電体は公知のものを用いることができる。例えば、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｔｉ、又は、Ｃｕ等のように、前記の硫化物固体電解質と反応するものをＡｕ等で被覆した層が使用できる。

[0148] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いた電池の電池特性は、例えばＣＶ測定から算出される初期サイクル時の不可逆容量により評価できる。不可逆容量が、小さい方が電池の容量は理論容量に近づくこととなるため好ましい。不可逆容量は実施例記載の方法により測定できる。

[0149] 不可逆容量は、通常７０ｍＡｈ／ｇ以下、好ましくは６０ｍＡｈ／ｇ以下、より好ましくは５０ｍＡｈ／ｇ以下、さらに好ましくは４５ｍＡｈ／ｇ以下である。

実施例

[0150] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら制限されるものではない。

[0151] （１） 測定方法を説明する。

（１－１） Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（ピーク位置）

ＸＲＤ測定により、得られた固体電解質を測定した。

各例で製造した固体電解質の粉末を、直径２０ｍｍ、深さ０．２ｍｍの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。この試料を、ＸＲＤ用カプトンフィルムでシールして空気に触れさせずに測定した。

株式会社ＢＲＵＫＥＲの粉末Ｘ線回折測定装置Ｄ２ ＰＨＡＳＥＲを用いて以下の条件にて実施した。

[0152] 管電圧：３０ｋＶ

管電流：１０ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：集中法

[0153] スリット構成：ソーラースリット４°（入射側・受光側共に）、発散スリット１ｍｍ、Ｋβフィルター（Ｎｉ板０．５％）、エアスキャッタースクリーン３ｍｍを使用）

検出器：半導体検出器

測定範囲：２θ＝１０－６０ｄｅｇ

ステップ幅、スキャンスピード：０．０５ｄｅｇ、０．０５ｄｅｇ／秒

[0154] （１－２） Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（結晶子径）

結晶子径（Ｌ）は、Ｐ．Ｓｃｈｅｒｒｅｒらの方法に準じ求めた。具体的には、（１－１）と同様にして測定した結果を用い、下記式より計算することにより求めた。

結晶子径（Ｌ）＝Ｋλ／（β・ｃｏｓθ）

Ｋ：定数であり０．９を用いた。

λ：１．５４１８Å（Ｃｕ－Ｋα線）

β：β＝ｗ－Ｂから算出した。

[0155] ｗ：測定により得られた２３．６°ピークの半値幅

Ｂ：装置定数（標準物質（シリコン）を（１－１）と同様に測定し、２θ＝２８．５°のピークから、Ｂ＝０．１４９７°を求めた。）

[0156] ｗ（測定により得られた半値幅）は次のようにして求めた。すなわち、ＸＲＤの測定により得られたピーク形状に直線によるベースラインを設定し（図２参照のこと。）、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＸＲＤ曲線（図３参照のこと。）とした。ＸＲＤ曲線をローレンツ関数Ｌ（ｘ）とガウス関数Ｇ（ｘ）からなる式（ｆ（ｘ）＝（１－α）×Ｌ（ｘ）＋α×Ｇ（ｘ））として、カーブフィッティングによりパラメータＡ，ｗ，x_0及びαを決定した。

[0157] [数1]

$$L(x) = A \frac{w^2}{4(x-x_0)^2+w^2}$$

$$G(x) = A \exp\left\{-4 \ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{w^2}\right\}$$

[0158] （１－３） 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置（組成の決定）

硫化物固体電解質の粉末を秤量し、アルゴン雰囲気中で、バイアル瓶に採取した。バイアル瓶にＫＯＨアルカリ水溶液を入れ、硫黄分の捕集に注意しながらサンプルを溶解し、適宜希釈、測定溶液とした。得られた測定溶液を、パッシェンルンゲ型ＩＣＰ－ＯＥＳ装置（ＳＰＥＣＴＲＯ社製ＳＰＥＣＴＲＯ ＡＲＣＯＳ）にて測定し、組成を決定した。

[0159] 検量線溶液は、Ｌｉ、Ｐ、ＳはＩＣＰ測定用１０００ｍｇ／Ｌ標準溶液を、Ｂｒはイオンクロマトグラフ用１０００ｍｇ／Ｌ標準溶液を、Ｉはよう化カリウム（試薬特級）を用いて調製した。

各硫化物固体電解質とも２つの測定溶液を調整し、各測定溶液で４回の測定を行い、平均値を算出した。その２つの測定溶液の測定値の平均から組成を決定した。

得られた元素比からLi_2Sのモル分率（I_{Li2S}）とP_2S_5のモル分率（I_{P2S5}）の比（I_{Li2S}/I_{P2S5}）を計算した。

[0160] （１－４） イオン伝導度測定

本実施例において、イオン伝導度の測定は、以下のようにして行った。

硫化物固体電解質から、直径１０ｍｍ（断面積Ｓ：０．７８５ｃｍ^2）、高さ（Ｌ）０．１～０．３ｃｍの円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、２５℃において交流インピーダンス法により測定し（周波数範囲：１ＭＨｚ～１００Ｈｚ、振幅：１０ｍＶ）、Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、－Ｚ’’（Ω）が最小となる点での実数部Ｚ’（Ω）を電解質のバルク抵抗

Ｒ（Ω）とし、以下式に従い、イオン伝導度σ（Ｓ／ｃｍ）を計算した。

[0161] $R = \rho (L / S)$

$\sigma = 1 / \rho$

[0162] （１－５） 固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定

装置：ＥＣＺ４００Ｒ（日本電子株式会社製）

観測核：^{31}Ｐ

観測周波数：１６１．９９４ＭＨｚ

測定温度：室温

[0163] パルス系列：シングルパルス

９０°パルス幅：３．２μｓ

ＦＩＤ測定後、次のパルス印加までの待ち時間：６０ｓ

ＭＡＳ（マジック角回転）の回転数：１１ｋＨｚ

積算回数：６４回

[0164] 測定範囲：２５０ｐｐｍ～－１５０ｐｐｍ

試料量：１００ｍｇ

外部基準：$NH_4H_2PO_4$（化学シフト１．００ｐｐｍ）

[0165] （１－５－１）非晶質硫化物固体電解質の場合

^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから非線形最小二乗法を用いた波形分離により、各リン含有構造に由来するピークシグナルを抽出した。リン全体のうち各リン含有構造に含まれるリンの比率（リン比率、ｍｏｌ％）を測定した。なお、各リン含有構造の化学シフトは表１の通りとして波形分離を行った。表中の面積（Ｓｐ1、Ｓｐ２など）は波形分離されたピークの面積を示している。

[0166] [表1]

表1

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
PS_4^{3-}ガラス	82－85	ガウス関数	Sp1
$P_2S_6^{4-}$ガラス	102-108	ガウス関数	Sp2
$P_2S_7^{4-}$ガラス	91.4	ガウス関数	Sp3

[0167] PS_4^{3-}リン比率（％）：１００×Ｓｐ１／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

$P_2S_6^{4-}$リン比率（％）：１００×Ｓｐ２／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

$P_2S_7^{4-}$リン比率（％）：１００×Ｓｐ３／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

[0168] （１－５－２）結晶性固体電解質（Ａ）の場合

各リン含有構造の化学シフトとして表２を用いた以外は（１－５－１）に準ずる方法でリン比率を求めた。

[0169] [表2]

表２

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
$P_2S_7^{4-}$ガラス	91.4	ガウス関数	Sp1
$P_2S_7^{4-}$結晶	90-91	ガウス関数	Sp2
PS_4^{3-}結晶	86-87.5	疑似フォークト関数	Sp3
$P_2S_6^{4-}$結晶	108-110	ガウス関数	Sp4
未知ピーク①	92-93	疑似フォークト関数	Sp5
未知ピーク②	88.5-89.5	ガウス関数	Sp6

[0170] なお、$P_2S_7^{4-}$リン比率は$P_2S_7^{4-}$ガラスリンの比率と$P_2S_7^{4-}$結晶リンの比率の和として定義した。

また、PS_4^{3-}結晶のピークを１個の疑似フォークト関数で十分に最適化できない場合、２個の疑似フォークト関数を用いて分離した。

[0171] （１－５－３）本発明の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの場合

各リン含有構造の化学シフトとして表３を用いた以外は（１－５－１）に準ずる方法でリン比率を求めた。

[0172] [表3]

表３

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
$P_2S_6^{4-}$ガラス	102－108	ガウス関数	Sp1
ＲⅡ類似結晶①	88.5－91.5のピーク位置に固定	ガウス関数	Sp2
β類似結晶	86－87	ガウス関数	Sp3
低イオン伝導結晶	82－85	ガウス関数	Sp4
ＲⅡ類似結晶②	75－79	疑似フォークト関数	Sp5

[0173] （１－６）示差熱分析（ＤＴＡ）測定（半値幅決定）

装置：ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤ社製ＴＧＡ／ＤＳＣ３＋

測定条件：N_2ガス６０ｍＬ／ｍｉｎ　流通下、２５℃で１０分間保持後、６００℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温

[0174] 非晶質材料のＤＴＡ測定を実施。昇温過程において１３０℃以上で最初に観測される発熱ピークに着目し、その発熱ピーク曲線に直線によるベースラインを設定し、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＤＴＡ曲線とした（（１－２）のＸＲＤ曲線決定と同様の方法）。この曲線のカーブフィットをローレンツ関数やガウス関数で試みたが良好な近似曲線が得られなかったため、ＤＴＡ曲線のピーク値の半値を与える温度T_H、T_L（但し、$T_H > T_L$）を求め、その差分を半値幅と定義した。

[0175] （１－７）示差熱分析（ＤＴＡ）測定（ピーク温度、熱量）

硫化物固体電解質ガラスセラミクスのＤＴＡ測定を実施（条件：（１－６）参照）。３５０℃以下で観測される発熱ピークに着目し、（１－６）で示したのと同様のやり方で、発熱ピーク曲線に直線によるベースラインを設定し、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＤＴＡ曲線とした。この曲線からピーク温度（℃）、発熱量（Ｗ／ｇ）を読み取った。

[0176] （１－８）耐水性評価（H_2S発生量）

暴露試験装置（図４）は、窒素を加湿するフラスコ１０と、加湿した窒素と加湿しない窒素とを混合するスタティックミキサー２０と、混合した窒素の水分を測定する露点計３０（ＶＡＩＳＡＬＡ社製Ｍ１７０／ＤＭＴ１５２）と、測定試料を設置する二重反応管４０と、二重反応管４０から排出される窒素の水分を測定する露点計５０と、排出された窒素中に含まれる硫化水素濃度を測定する硫化水素計測器６０（ＡＭＩ社製　Ｍｏｄｅｌ３０００ＲＳ）とを、主な構成要素とし、これらを管（図示せず）にて接続した構成としてある。フラスコ１０の温度は冷却槽１１により１０℃に設定されている。

なお、各構成要素を接続する菅には直径６ｍｍのテフロン（登録商標）チューブを使用した。本図４では管の表記を省略し、代わりに窒素の流れを矢印で示してある。

[0177] 評価の手順は以下のとおりとした。

露点を－８０℃とした窒素グローボックス内で、粉末試料４１を約０．１

５ｇ秤量し、石英ウール４２で挟むように反応管４０内部に設置し密封した。

[0178] 窒素源（図示せず）から０．０２ＭＰａで窒素を装置１内に供給した。供給された窒素は、二又分岐管ＢＰを通過して、一部はフラスコ１０に供給され加湿される。その他は加湿しない窒素としてスタティックミキサー２０に直接供給される。なお、窒素のフラスコ１０への供給量はニードルバルブＶで調整される。

加湿しない窒素及び加湿した窒素の流量を、ニードルバルブ付きフローメーターＦＭで調整することにより露点を制御する。具体的に、加湿しない窒素の流量を８００ｍＬ／ｍｉｎ、加湿した窒素の流量を１０～３０ｍＬ／ｍｉｎで、スタティックミキサー２０に供給し、混合して、露点計３０にて混合ガス（加湿しない窒素及び加湿した窒素の混合物）の露点を確認した。

[0179] 露点を－２０℃に調整した後、三方コック４３を回転して、混合ガスを反応管４０内部に４時間流通させた。試料４１を通過した混合ガスに含まれる硫化水素量を、硫化水素計測器６０で測定した。この間に発生した硫化水素量をサンプル１ｇ当りに換算して求めた（単位：ｃｃ／ｇ）。なお、測定後のガスは硫化水素を除去するため、アルカリトラップ７０を通過させた。

所定時間試料を暴露させた後、加湿した窒素の供給を止め、加湿しない窒素で反応管４０を密閉した。

[0180] （１－９）ＣＶ測定（不可逆容量）

不可逆容量を評価するため、下記のＣＶ測定用セルを用いた。

実施例及び比較例で得られた各硫化物固体電解質ガラスセラミクス０．３８４６ｇとデンカブラック粒状（デンカ株式会社製）０．１１５４ｇ（質量比で、硫化物固体電解質ガラスセラミクス：デンカブラック粒状＝５０：１５）を乳鉢を用いて１０分間混合し、測定用粉体（１）を得た。

直径１０ｍｍの電池セルに、更にセパレーター層用の電解質６０ｍｇを加え、ＳＵＳ製金型で２．５５ＭＰａ／ｃｍ^{2}で３回プレスした後、測定用粉体（１）を３．５ｍｇ加え、５．１０ＭＰａ／ｃｍ^{2}で３回プレスした。更に測

定用粉体（１）の逆側から、２．５５ＭＰａ／ｃｍ2、５．１０ＭＰａ／ｃｍ2、７．６４ＭＰａ／ｃｍ2で３回プレスした。

なお、ＣＶ測定セパレーター用電解質は以下の条件で合成した。

１Ｌ撹拌良翼付き反応容器に、窒素雰囲気下で$Ｌ_2Ｓ$を２０．５ｇ、$Ｐ_2Ｓ_5$を３３．１ｇ、ＬｉＩを１０．０ｇ、ＬｉＢｒを６．５ｇ添加した。撹拌翼を回転させた後、トルエン６３０ｇを導入し、このスラリーを１０分間撹拌した。循環運転可能なビーズミル（商品名：スターミルＬＭＺ０１５、アシザワファインテック株式会社製、０．５ｍｍ径ジルコニア製ビーズを４５６ｇ充填）に反応容器を接続し、ポンプ流量：６５０ｍＬ／ｍｉｎ、ビーズミル周速：１２ｍ／ｓ、ミルジャケット温度４５℃で４５時間粉砕処理を行った。得られたスラリーを真空下で室温乾燥（２５℃）した後、８０℃の加熱を行い非晶性の固体電解質の白色粉末を得た。さらに、得られた白色粉末を真空下で１９５℃の加熱を２時間行うことにより、結晶性の固体電解質の白色粉末を得た。結晶性固体電解質のＸＲＤスペクトルでは２θ＝２０．２°、２３．６°に結晶化ピークが検出され、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有していることを確認した。得られた結晶性固体電解質の平均粒径（$Ｄ_{50}$）は４．５μｍ、伝導度は５．０ｍＳ／ｃｍであった。

[0181] セパレーター層用の電解質の測定用粉体（１）とは逆側にＩｎＬｉ箔（層構造をなし、「／」は各層間を意味する。Ｉｎ　１０ｍｍφ×０．１ｍｍ／Ｌｉ　９ｍｍφ×０．１ｍｍ／Ｉｎ　９．５ｍｍφ×０．１ｍｍ／Ｌｉ　９ｍｍφ×０．１ｍｍ　／Ｉｎ　９．５ｍｍφ×０．１ｍｍ）を設け、更にＴｉ箔によりＳＵＳ製金型との付着を防止した。この状態で、更に１．２７ＭＰａ／ｃｍ2で１回プレスした。セルは測定用粉体（１）とＩｎＬｉ箔間で短絡しないよう、絶縁体を挟んだ４本のねじにより固定され、ねじは８Ｎｍをトルクで固定することで測定用セルを得た。

[0182] 得られた測定用セルは、測定器（ＶＳＰ－３　Ｂｉｏｌｏｇｉｃ社製）と接続し、下記の条件のもと、ＣＶ曲線を得た。

測定温度：２５℃

掃引速度：０．１ｍＶ／ｓ

電位測定範囲：開回路電圧（約＋１．９Ｖ）→＋５．０Ｖ→＋１．８Ｖ

得られたＣＶ曲線を、流れる電流（Ｃｕｒｒｅｎｔ Ｉ（ｍＡ））と時間経過にプロットしなおした（図１８）。ここから使用した硫化物固体電解質ガラスセラミクスの質量当たりの容量を算出し、これを積算して飽和した容量を不可逆容量（ｍＡｈ／ｇ）とした（図１９）。

（１－１０）　平均粒径（D_{50}）

体積基準平均粒径は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（「Ｐａｒｔｉｃａ　ＬＡ－９５０Ｖ２モデルＬＡ－９５０Ｗ２」、株式会社堀場製作所製）を用いて測定した。脱水処理された、トルエン（和光純薬製、特級）とターシャリーブチルアルコール（和光純薬製、特級）を９３．８：６．２の重量比で混合したものを分散媒として用いた。装置のフローセル内に分散倍を５０ｍｌ注入し、循環させた後、測定対象を添加して超音波処理をしたのち、粒子径分布を測定した。なお、測定対象の添加量は装置で規定されている測定画面で、粒子濃度に対応する赤色光透過率（Ｒ）が９０～９０％、青色光透過率（Ｂ）が７０～９０％に収まるように調整した。また、演算条件には、測定対象の屈折率の値として２．１６を、分散媒の屈折率の値として１．４９をそれぞれ用いた。分布形態の設定において、反復回数を１５回に固定して粒径演算を行った。

[0183] （２）　硫化リチウム（Li_2S）及び五硫化二リン（P_2S_5）の作製例

（２－１）　硫化リチウム（Li_2S）の作製例

[0184] （２－１－１）Li_2Sの作製

非水溶性媒体としてトルエン（住友商事株式会社製）を脱水処理（カールフィッシャー水分計にて測定し、水分量が１００ｐｐｍ以下であることを確認した。）した３０３．８ｋｇを、窒素気流下で、５００Ｌ（リットル）ステンレス製反応釜に加え、続いて無水水酸化リチウム３３．８ｋｇ（本荘ケミカル株式会社製）を投入し、９５℃で２時間、ツインスター撹拌翼を用いて、１３１ｒｐｍで撹拌しスラリーとした。

[0185] 更に撹拌を継続しながら、スラリー中に硫化水素（住友精化株式会社製）を１００Ｌ／分の供給速度で吹き込みながら、１０４℃まで昇温した。反応釜からは、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。

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後２４時間で水の留出は認められなくなった。なお、反応の間は、トルエン中に固体が分散して撹拌された状態であり、トルエンから分層した水分は無かった。

[0186] この後、硫化水素を窒素に切り替え１００Ｌ／分で１時間流通した。

得られた固形分をろ過及び乾燥して、白色粉末であるLi_2Sを得た。Li_2SのD_{50}は４１２μｍであった。

[0187] （２－１－２） Li_2Sの粉砕

（２－１－１）で得たLi_2Sを、窒素雰囲気下にて、定量供給機を有するピンミル（ホソカワミクロン株式会社製　１００ＵＰＺ）にて粉砕した。投入速度は８０ｇ／ｍｉｎ、円板の回転速度は１８０００ｒｐｍとした。

粉砕処理後のLi_2SのD_{50}は７．７μｍであった。

[0188] （２－２） 五硫化二リン（P_2S_5）の作製例

（２－２－１） P_2S_5の粉砕

（２－１－２）において、（２－１－１）で得たLi_2Sに換えてP_2S_5（サーモフォス製、D_{50}＝１２５μｍ）を用いる以外は同様にして粉砕した。

粉砕処理後のP_2S_5のD_{50}は８．７μｍであった。

[0189] （実施例１）

工程（Ａ）

（２－１－２）で製造したLi_2Sを０．４８８ｇ（４５．９４７ｇ／ｍｏｌ、０．０１０６２ｍｏｌ）、（２－２－２）で製造したP_2S_5を１．０１２ｇ（２２２．２７２ｇ／ｍｏｌ、０．００４５５ｍｏｌ）及び直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個（約３２ｇ）とを遊星型ボールミル（フリッ

チュ社製：型番Ｐ－７）ジルコニア製ポット（４５ｍＬ）に入れ、完全密閉し、ポット内をアルゴン雰囲気とした。加熱冷却することなく、遊星型ボールミルで回転数を３７０ｒｐｍとし、４０時間処理（メカニカルミリング）し、粉末（固体電解質（Ａ１））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（図５）により非晶質固体電解質であることが確認できた。また固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定行い、$P_2S_7^{4-}$リン比率（表４）を評価した。

[0190] 工程（Ｂ）

工程（Ａ）で得た固体電解質（Ａ１）を１．０３５ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．０９６ｇ（０．００２０９ｍｏｌ）、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．３６９ｇ（１３３．８４５ｇ／ｍｏｌ、０．００２７６ｍｏｌ）を添加する以外は上記工程（Ａ）と同様にして非晶質固体電解質（Ｂ１）を得た。非晶質固体電解質（Ｂ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定、及び示差熱（ＤＴＡ）分析の結果をそれぞれ図６、図７に示す。また、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定で$P_2S_6^{4-}$リン比率を、示差熱（ＤＴＡ）分析により昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの温度および半値幅を評価した（表４）。

[0191] 加熱（結晶化）工程

工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローボックス内で、ホットプレートにて１８０℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１））を得た。硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）の示差熱（ＤＴＡ）分析の結果を図８に示す。

[0192] 得られた粉末についてＸ線回折（ＸＲＤ）測定（図９）により、2θ＝２０．２°、２３．６°にチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測された。結晶子径は、表４に示す。

また固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定による$P_2S_6^{4-}$リン比率、示差熱（ＤＴＡ）分析による３５０℃以下に現れる発熱ピーク温度と強度（熱量）、及びＩＣＰ測定による元素比から換算したI_{Li2S}/I_{P2S5}も併せて表５に示す。さらに、前述の方法に従ってイオン伝導度（表中では伝導度と記載）、耐水性（表中ではH_2S発生量として記載）及び不可逆容量を評価した（表５）。

[0193] （比較例１）

（２－１－２）で製造したLi_2Sを０．４３３ｇ（０．００９４２ｍｏｌ）、（２－２－２）で製造したP_2S_5を０．６９８ｇ（０．００３１４ｍｏｌ）、ハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．３６９ｇ（０．００２７６ｍｏｌ）、及び直径２ｍｍのジルコニア製ボール５３ｇ、溶媒エチルベンゼン（５ｍＬ）とを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）ジルコニア製ポット（４５ｍＬ）に入れ、完全密閉し、ポット内をアルゴン雰囲気とした。加熱冷却することなく、遊星型ボールミルで回転数を５００ｒｐｍとし、４０時間処理（メカニカルミリング）し、得られたスラリーを真空下で室温乾燥した後、８０℃の加熱を行い粉末（非晶質固体電解質（Ｃ１））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により非晶質固体電解質であることが確認できた。

[0194] 結晶化工程

得られた非晶質硫化物固体電解質（Ｃ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１９５℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（図１５）によりチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）であることが確認できた。

硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）の示差熱（ＤＴＡ）分析の結果を図１６に示す。

[0195] （比較例２）

前記（比較例１）において、溶媒を使用せずに、直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個（約３２ｇ）を使用し、３７０ｒｐｍでメカニカルミリングした以外は同様にして、比較例２の硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得た。

[0196] （実施例２）

加熱（結晶化）工程（１回目）

実施例１において、工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、電気炉にて２５０℃で３時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（結晶性固体電解質（Ａ２））を得た。Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定の結果を図１０に示す。

[0197] 工程（Ｂ）

加熱（結晶化）工程（１回目）で得られた粉末を１．０３５ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．０９６ｇ（０．００２０９ｍｏｌ）を添加し、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．３６９ｇ（０．００２７６ｍｏｌ）添加する以外は実施例１の工程（Ｂ）と同様にして非晶質固体電解質（Ｂ２）を得た。

[0198] 加熱（結晶化）工程（２回目）

工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ２）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１８５℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（２））を得た。

[0199] 得られた粉末についてＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。Ｘ線回折の結果、2θ＝２０．２°、２３．６°にチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、結晶性固体電解質（ガラスセラミック）

であることが確認できた。

硫化物固体電解質ガラスセラミクス（２）の示差熱（ＤＴＡ）分析の結果を図１１に示す。

[0200]（実施例３～５）

前記（実施例２）において、工程（Ａ）で用いたLi_2S及びP_2S_5の使用量と、加熱（結晶化）工程（１回目）の温度（表中、加熱温度）、工程（Ｂ）で用いた固体電解質（Ａ２）とLi_2Sの量を下記の表４のように変えた以外は同様にして、実施例３～５の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（３）～（５）を得た。

[0201] [表4]

表４

	工程（A）			工程（B）	
	Li_2S	P_2S_5	加熱温度	電解質Ａ２	Li_2S
実施例３	0.443(g)	1.057(g)	250(℃)	0.991(g)	0.140(g)
	0.00964(mol)	0.00476(mol)			0.00305(mol)
実施例４	0.488(g)	1.012(g)	300(℃)	1.035(g)	0.096(g)
	0.01062(mol)	0.00455(mol)			0.00209(mol)
実施例５	0.521(g)	0.979(g)	300(℃)	1.069(g)	0.062(g)
	0.01134(mol)	0.00440(mol)			0.00135(mol)

[0202]（参考例）

工程（Ａ）

Li_2Sを０．４１６ｇ（０．００９０５ｍｏｌ）、P_2S_5を１．０８４ｇ（０．００４８８ｍｏｌ）とした以外は実施例１(工程Ａ)と同様にして非晶質固体電解質（Ａ４）を得た。

工程（Ｂ）

工程（Ａ）で得た非晶質固体電解質（Ａ４）を０．９６６ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．１６５ｇ（０．００３５９ｍｏｌ）を添加し、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．３６９ｇ（０．００２７６ｍｏｌ）添加する以外は実施例１の工程（Ｂ）と同様にして非晶質固体電解質（Ｂ４）を得た。

[0203] 加熱（結晶化）工程

工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ４）の全量をアルゴン雰囲気

としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１８０℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（参考例））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定によりチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、結晶性固体電解質（ガラスセラミック）であることが確認できた。

（実施例６）

工程（Ｂ）

実施例２の加熱（結晶化）工程（１回目）で得られた粉末を１．０５１ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．０９８ｇ（０．００２１３ｍｏｌ）添加し、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．２１３ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）及びＬｉＢｒを０．１３８ｇ（８６．８４５ｇ／ｍｏｌ、０．００１５９ｍｏｌ）添加する以外は実施例２と同様にして非晶質固体電解質（Ｂ６）を得た。Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定の結果を図１２に示す。

[0204] 加熱（結晶化）工程（２回目）

工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ６）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１７５℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（６））を得た。

[0205] 得られた粉末についてＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った（図１３）。Ｘ線回折の結果、2θ＝２０．２°、２３．６°にチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、結晶性固体電解質（ガラスセラミック）であることが確認できた。示差熱（ＤＴＡ）分析の結果を図１４に示す。

[0206] （実施例７）

前記実施例４において、実施例４の加熱（結晶化）工程（１回目）で得ら

れた粉末を０．９８７ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．０９２ｇ（０．００２００ｍｏｌ）添加し、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．２１４ｇ（０．００１６０ｍｏｌ）及びＬｉＢｒを０．２０８ｇ（０．００２４０ｍｏｌ）添加した以外は同様にして硫化物固体電解質ガラスセラミクス（７）を得た。

[0207] （比較例３）

Li_2Sを０．４４０ｇ（０．００９５８ｍｏｌ）、P_2S_5を０．７０９ｇ（０．００３１９ｍｏｌ）、ＬｉＩを０．２１３ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）、ＬｉＢｒを０．１３８ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）添加する以外は比較例１と同様にして非晶質硫化物固体電解質（Ｃ２）を得た。

[0208] 結晶化工程

前記非晶質硫化物固体電解質（Ｃ２）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて２０３℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３））を得た。

[0209] 得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定によりチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、結晶性固体電解質（ガラスセラミック）であることが確認できた。

硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３）の示差熱（ＤＴＡ）分析の結果を図１７に示す。

[0210] （比較例４）

Li_2Sを０．４４０ｇ（０．００９５８ｍｏｌ）、P_2S_5を０．７０９ｇ（０．００３１９ｍｏｌ）、ＬｉＩを０．２１３ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）、ＬｉＢｒを０．１３８ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）添加し、溶媒を使用せずにメカニカルミリングした以外は比較例２と同様にして非晶質硫化物固体電解質（Ｃ２）を得た。

[0211] （比較例５）

撹拌翼（アンカー翼）を備えた容量４０Ｌの反応容器に、窒素雰囲気下で

、シクロヘキサン２５．５Ｌ、Li_2Sを４４０ｇ、P_2S_5を７０９ｇ、ＬｉＢｒを１３９ｇ、ＬｉＩを２１３ｇ及び極性溶媒のテトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）３．３Ｌを順に投入し、撹拌回転数８０ｒｐｍで１２日間の撹拌混合を継続して行った。

次いで、上記反応容器を、循環ポンプを備えたビーズミル（商品名：スターミルＬＭＥ４、アシザワ・ファインテック社製、０．５ｍｍ径ジルコニア製ビーズを８．７ｋｇ充填）と接続し、ポンプ流量：２Ｌ／ｍｉｎ、ビーズミル周速：１２ｍ／ｓｅｃの条件でビーズミルによる粉砕混合を４時間行い、電解質前駆体と極性溶媒とを含むスラリーを得た。

反応槽に投入したスラリーを、上記ビーズミル装置内のポンプを用いて６００ｍＬ／分の流量で循環させ、周速１０ｍ／ｓでビーズミルの運転を開始し、ビーズミルの周速を１２ｍ／ｓとし、外部循環により温水（ＨＷ）を通水し、該ポンプの吐出の温度が７０℃に保持されるように反応させた。次いで、反応後のスラリーを５Ｌシュレンク瓶に取り分け室温乾燥し、その後減圧下で１１０℃の加熱を行い、電解質前駆体に含まれる錯化剤を除去し、非晶性固体電解質を得た。

[0212] 次いで、得られた非晶性硫化物固体電解質１ｇをアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートで１８０℃で２時間の加熱を行い、硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ５）を得た。

[0213] （比較例６）

前記特許文献３の実施例８の記載を参考に硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ６）を得た。

[0214] （比較例７）

前記特許文献２の実施例１の記載を参考に硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ７）を得た。

実施例７で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（７）と比較するため、使用するLi_2S、P_2S_5、ＬｉＩ及びＬｉＢｒの量は実施例７とあわ

せた。

[0215] 重複を避けるため実施例１以外では詳細な記載を控えたが、各実施例及び比較例で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径、$P_2S_6^{4-}$リン比率、示差熱（ＤＴＡ）分析による発熱ピーク温度と熱量、I_{Li2S}/I_{P2S5}、伝導度及びH_2S発生量についても実施例１と同様に評価した（表５及び６）。比較例１及び２は実施例１に対応し、比較例３～６は実施例６に対応し、比較例７は実施例７に対応するものとなっている。

実施例２、６、比較例１、２、４及び７で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクスのD_{50}及び不可逆容量を表７に示した。

[0216] [表5]

表５

固体電解質	(A)	(B)or(C)			硫化物固体電解質ガラスセラミクス							
評価項目	NMR	NMR	DTA		XRD	DTA		結晶化温度	NMR	ICP	伝導度	H_2S
	$P_2S_7^{4-}$リン比率	$P_2S_6^{4-}$リン比率	130℃以上で最初に出現する発熱ピーク		結晶子径	350℃以下の発熱ピーク			$P_2S_6^{4-}$リン比率	I_{Li2S}/I_{P2S5}	mS/cm	発生量
	モル%	モル%	温度 ℃	半値幅 ℃	nm	温度 ℃	熱量 W/g	温度 ℃	モル%			cc/g
実施例1	40.0	6.7	195.0	6.2	37	277	0.44	180℃	1.9	2.99	5.1	2.2
比較例１	-	16.0	195.6	10.9	26	322	0.25	195℃	7.4	2.93	4.0	2.7
比較例2	-	13.5	198.9	6.2	23	268	0.45	195℃	5.6	2.96	4.9	-
実施例2	59.2	1.9	200.3	4.4	125	290	0.31	185℃	0.0	3.01	6.1	-
実施例3	35.4	4.0	199.4	5.7	111	-	-	185℃	1.5	3.02	7.3	-
実施例4	35.8	-	200.3	5.0	94	-	-	180℃	0.0	2.98	7.7	-
実施例5	21.7	-	199.0	5.4	113	-	-	175℃	0.0	2.99	7.5	-
参考例	47.4	11.0	195.0	6.2	38	-	-	180℃	5.3	3.00	4.9	-

[0217] [表6]

表６

固体電解質	(A)	(B)or(C)			硫化物固体電解質ガラスセラミクス							
評価項目	NMR	NMR	DTA		XRD	DTA		結晶化温度	NMR	ICP	伝導度	H_2S
	$P_2S_7^{4-}$リン比率	$P_2S_6^{4-}$リン比率	130℃以上で最初に出現する発熱ピーク		結晶子径	350℃以下の発熱ピーク			$P_2S_6^{4-}$リン比率	I_{Li2S}/I_{P2S5}	mS/cm	発生量
	モル%	モル%	温度 ℃	半値幅 ℃	nm	温度 ℃	熱量 W/g	温度 ℃	モル%			cc/g
実施例6	59.2	2.9	195	5.8	35	257	0.56	175℃	0.5	2.99	6.2	2.3
比較例3	-	11.6	188.8	8.0	22	264	0.66	203℃	5.6	3.01	5.4	2.6
比較例4	-	14.2	190.7	6.8	23	-	-	195℃	4.8	3.04	5.3	-
比較例5	-	6.3	154.5	8.6	31	289	0.13	180℃	4.8	3.06	4.4	-
比較例6	-	-	-	-	27	-	-	180℃	0.0	3.09	4.3	-
実施例7	35.8	-	182.3	5.0	31	-	-	168℃	1.1	2.99	6.8	-
比較例7	-	10.0	175.8	14.3	27	-	-	220℃	8.3	2.94	2.2	-

[0218]

[表7]

表７

	D_{50}	不可逆容量
	μｍ	ｍＡｈ／ｇ
実施例２	10.7	27
実施例６	10.3	43
比較例１	5.0	63
比較例２	15.1	42
比較例４	11.6	49

[0219] 実施例１及び実施例２の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）と比較して、結晶子径が小さく、$P_2S_6^{4-}$リン比率が多い比較例１及び２の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）及び（Ｃ２）は、イオン伝導度も小さいことが分かった。また、比較例１は実施例１に比べてH_2S発生量も大きくなっていることが確認できた（表５）。

実施例２～５の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（２）～（５）は、実施例１の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）とは使用した原料の加熱温度や使用量が異なるものであるが、これらは実施例１の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）と同様に優れた特性を有していることが確認できた（表５）。

[0220] 参考例は、$P_2S_6^{4-}$リン比率が多い硫化物固体電解質ガラスセラミクスの例であるが、$P_2S_6^{4-}$リン比率が多くなると、イオン伝導率が低下してしまうことが確認された。

[0221] 表６に示すように、比較例３～６は、実施例６と使用する原料が共通する。比較例３の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３）は、結晶子径が小さなものであるが、$P_2S_6^{4-}$リン比率も多いため、イオン伝導度は低く、H_2S発生量も劣るものとなった。比較例５及び６は前記の特許文献３に記載の製造方法を参考に製造した硫化物固体電解質ガラスセラミクスに対応する物であるが、いずれもイオン伝導度は改善の余地がある。

[0222] 表６に示すように、比較例７は前記の特許文献２に記載の固体電解質に対応する硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ７）であるが、これに対応する実施例７の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（７）と比較して、イオン

伝導度が低いものとなった。

[0223] 表７に実施例２、６、比較例１、２、４で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクスの不可逆容量と平均粒子径（D_{50}）の関係をまとめた。比較例１、２と比べて実施例２の結果は改善していることが確認できた。また、比較例４と比べて実施例６の結果は改善していることが確認できた。$P_2S_6^{4-}$リン比率が低下すると、不可逆容量は改善していることが確認でき、これは他の実施例、比較例及び参考例でも同様の傾向が確認できた。Ｌｉイオンをトラップし、電池の劣化を促進してしまう$P_2S_6^{4-}$リン比率が減ることで不可逆容量が改善したと推測される。

産業上の利用可能性

[0224] 本実施形態によれば、イオン伝導度が高く、電池性能に優れる結晶性硫化物固体電解質を製造することができる。本実施形態の製造方法により得られる結晶性硫化物固体電解質は、電池に、とりわけ、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等に用いられる電池に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２３．６°にピークを有し、結晶子径が３０ｎｍ以上であり、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、４．５モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項2] 示差熱分析（ＤＴＡ）において、強度０．１５Ｗ／ｇ以上の結晶化発熱ピークを３１０℃以下に１つだけ有する、請求項１に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項3] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置で測定される元素比から計算されるLi_2Sのモル分率（I_{Li2S}）とP_2S_5のモル分率（I_{P2S5}）との比（I_{Li2S}/I_{P2S5}）が、２．６以上、３．３以下である、請求項１又は２に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項4] 硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体である固体電解質（Ｂ）の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、１５．０モル％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項5] 硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体である固体電解質（Ｂ）の示差熱分析（ＤＴＡ）において、昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの半値幅が８．０℃以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項6] リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項7] 前記ハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも１種である、請求項６に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項8] Li_2S及びP_2S_5を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも

一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得る工程（Ａ）と、

前記固体電解質（Ａ）、Li_2S及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得る工程（Ｂ）と、

を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項9] 前記固体電解質（Ａ）が$Li_4P_2S_7$を含有し、前記固体電解質（Ａ）中の^{31}P－ＮＭＲで測定される$P_2S_7^{4-}$リン比率が、２０．０モル％以上である、請求項８に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項10] 前記固体電解質（Ｂ）が、PS_4^{3-}を主骨格とする、請求項８又は９に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

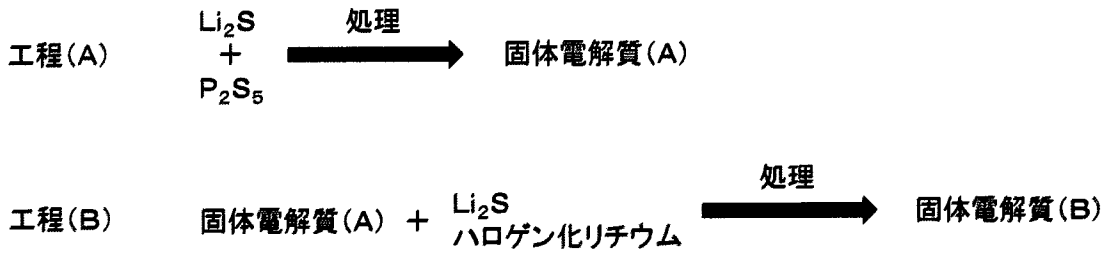
[請求項11] 前記固体電解質（Ｂ）を更に加熱すること、を含む、請求項８～１０のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項12] 前記固体電解質（Ｂ）のＤＴＡ測定により１３０℃以上、かつ、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップ温度よりも５～３０℃低い温度で前記固体電解質（Ｂ）を加熱する、請求項１１に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

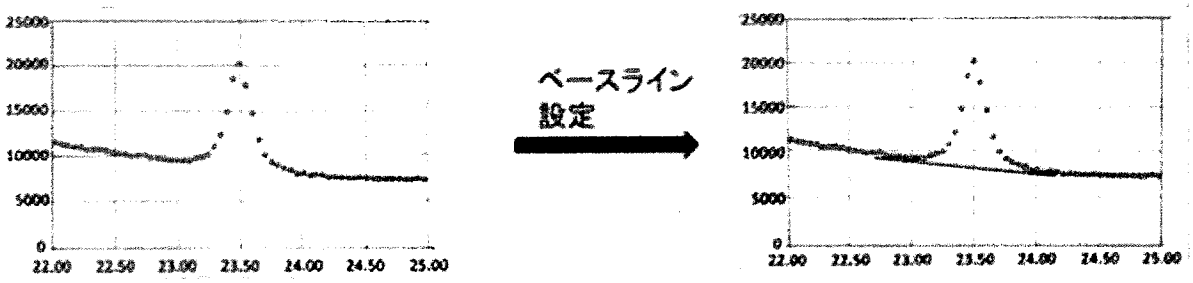
[請求項13] 前記固体電解質（Ａ）を更に加熱すること、を含む、請求項８～１２のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項14] 請求項１～７のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いた電池。

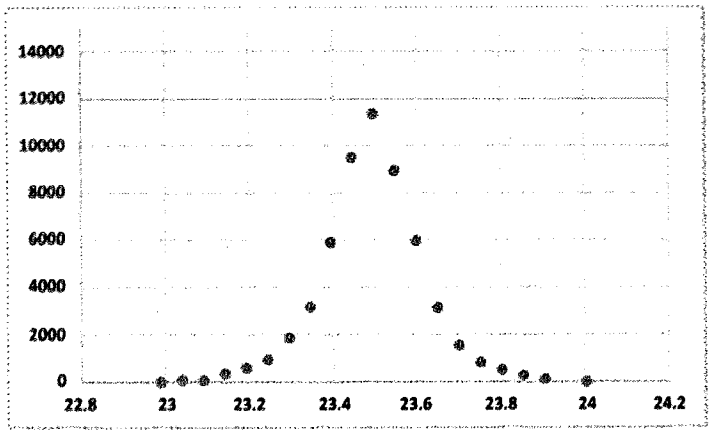
[図1]


工程(A)
Li_2S
＋
P_2S_5
処理
固体電解質(A)
工程(B)
固体電解質(A) ＋ Li_2S
ハロゲン化リチウム
処理
固体電解質(B)

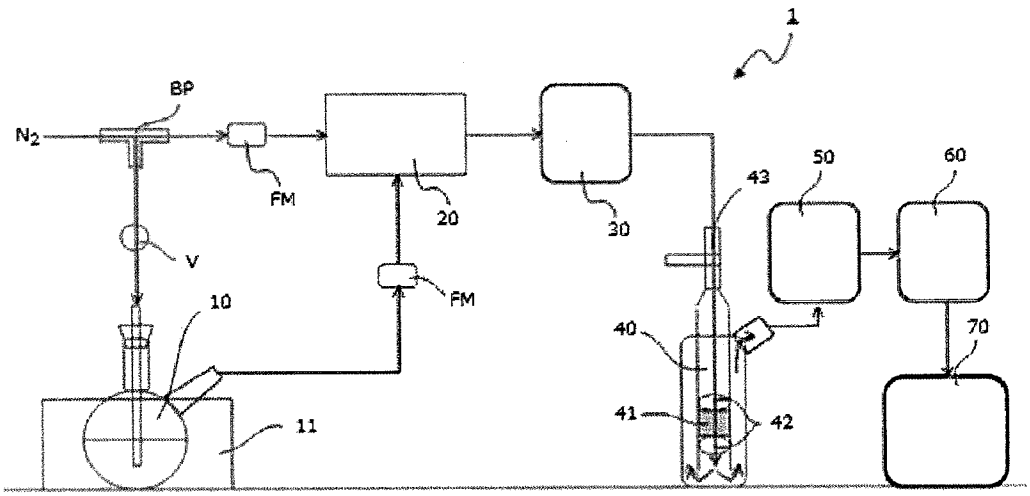
[図2]


ベースライン
設定

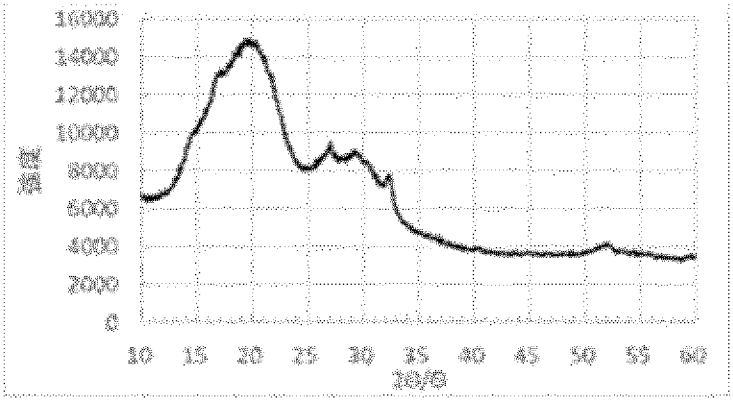
[図3]



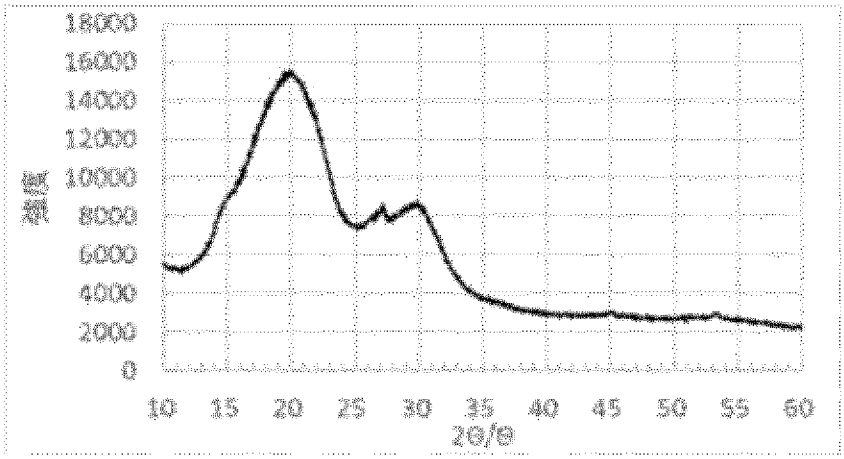
[図4]


1
BP
N_2
FM
20
30
V
10
FM
43
50
60
40
70
41
42
11

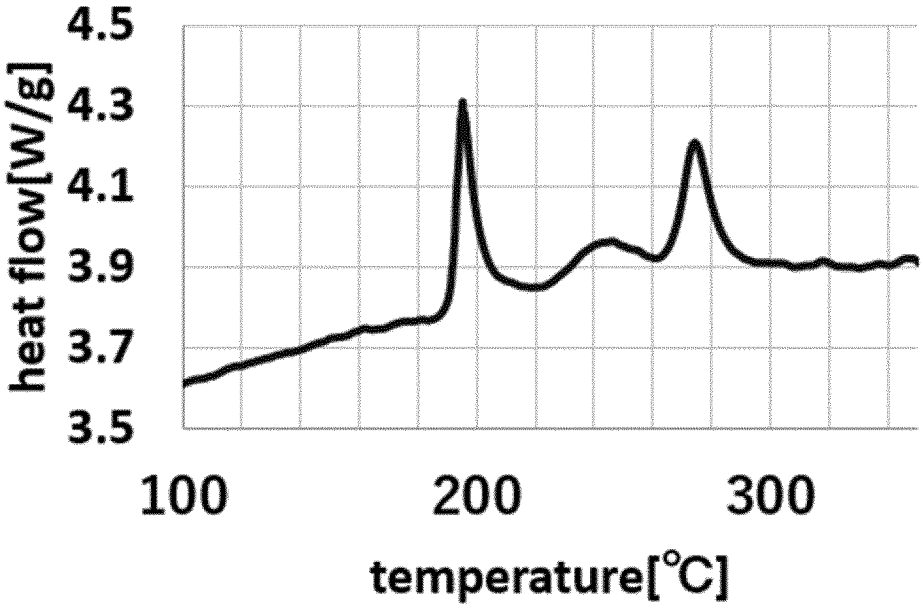
[図5]


16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ/θ

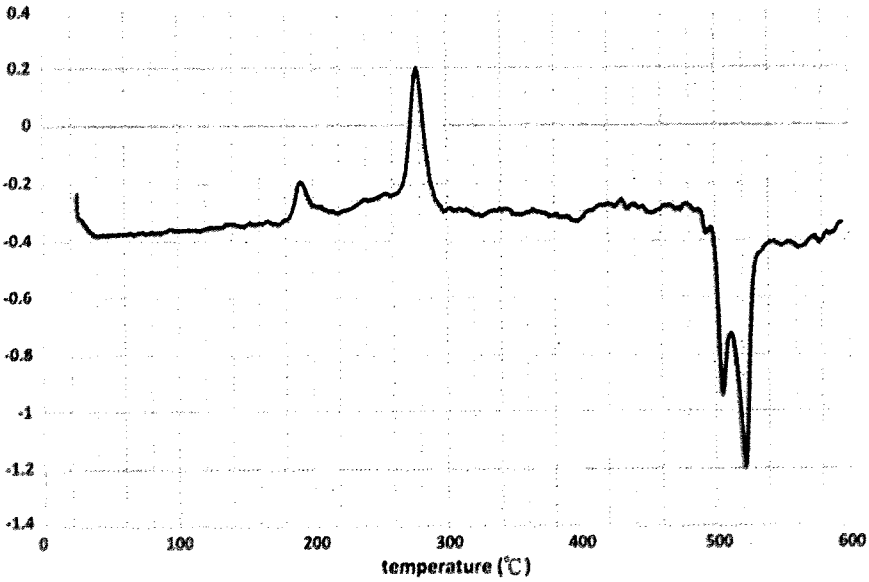
[図6]


18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
2θ/θ

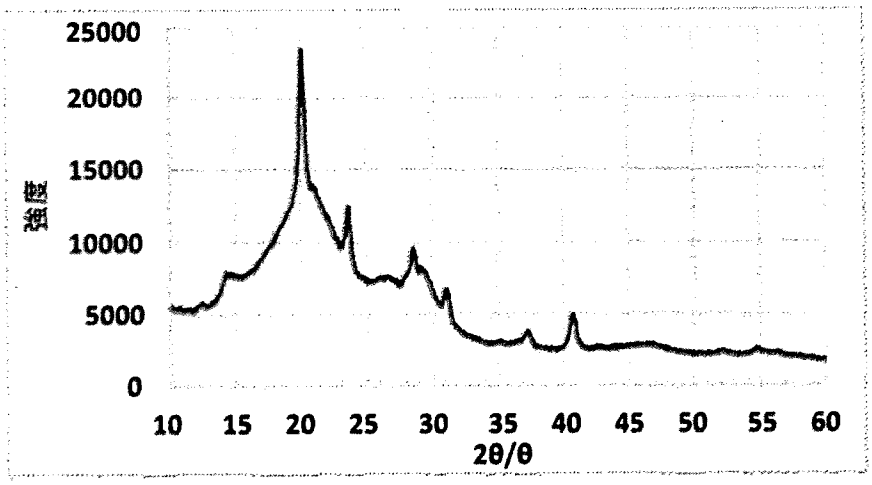
[図7]


4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
heat flow[W/g]
100
200
300
temperature[℃]

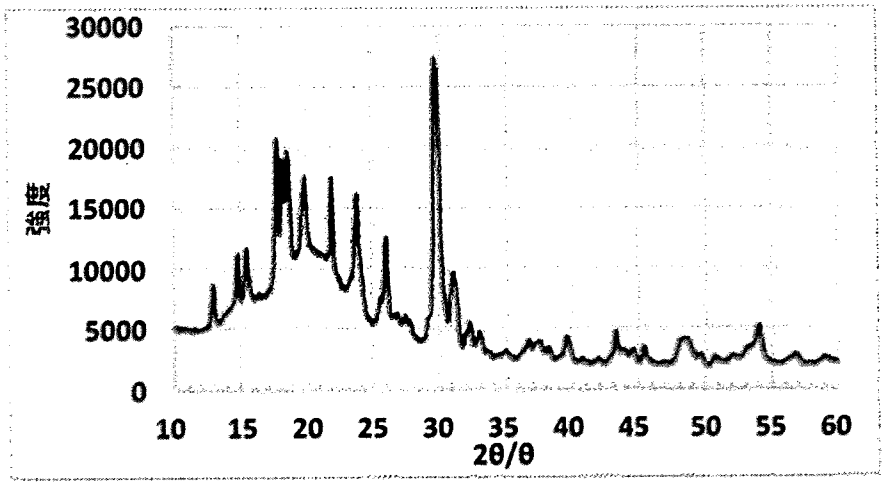
[図8]


0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
0
100
200
300
400
500
600
temperature (℃)

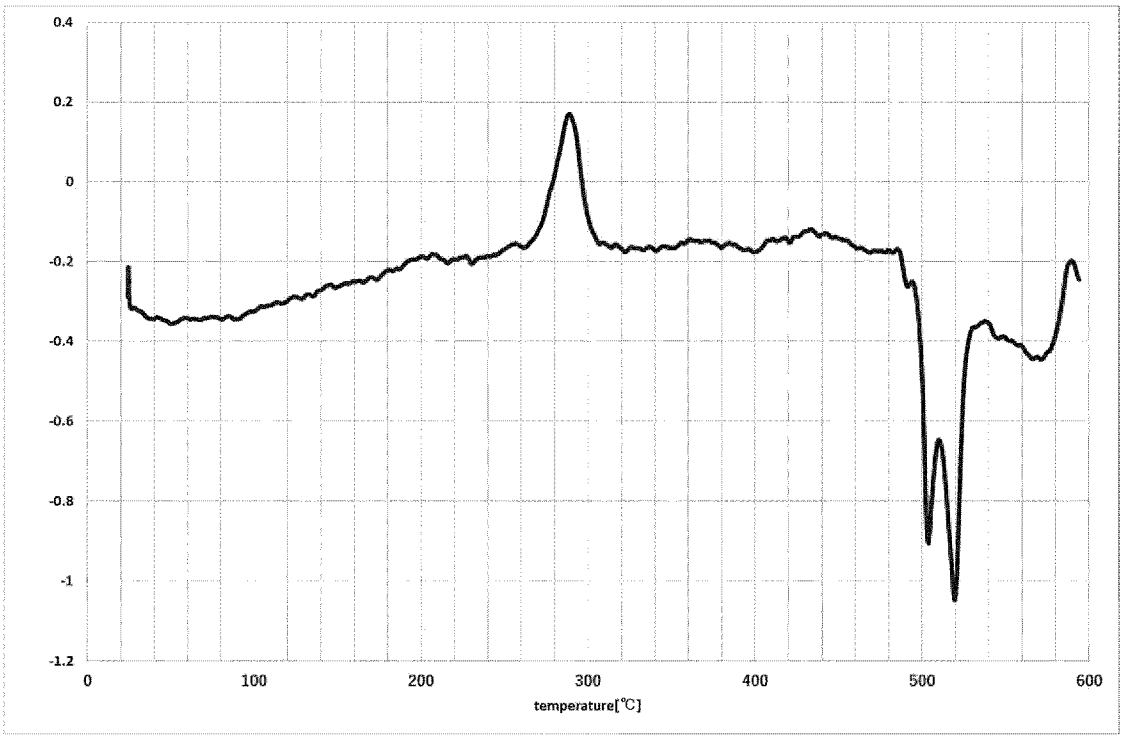
[図9]


25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ/θ

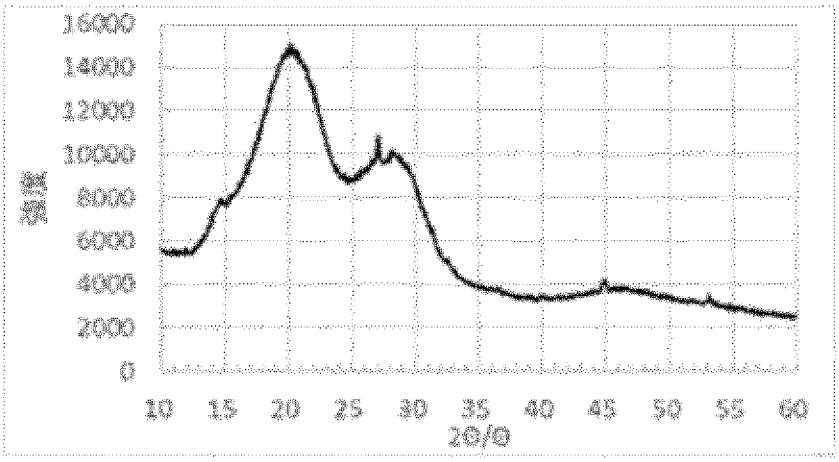
[図10]


30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ/θ

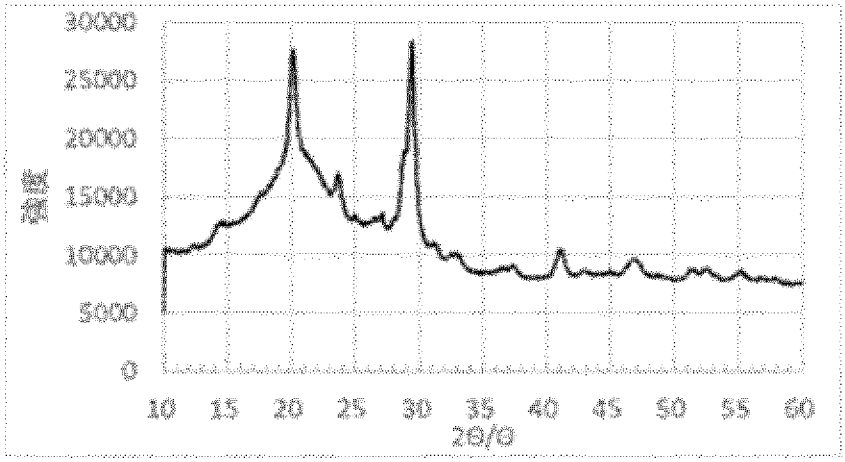
[図11]


0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
0
100
200
300
400
500
600
temperature[℃]

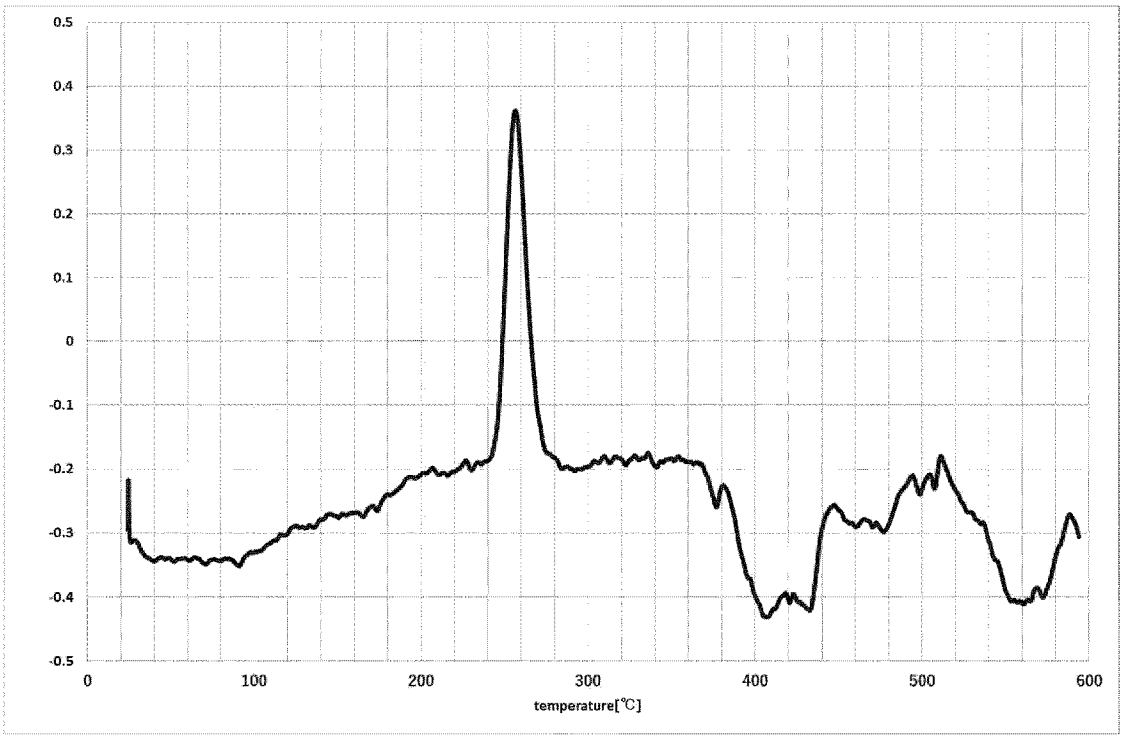
[図12]


16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ/θ

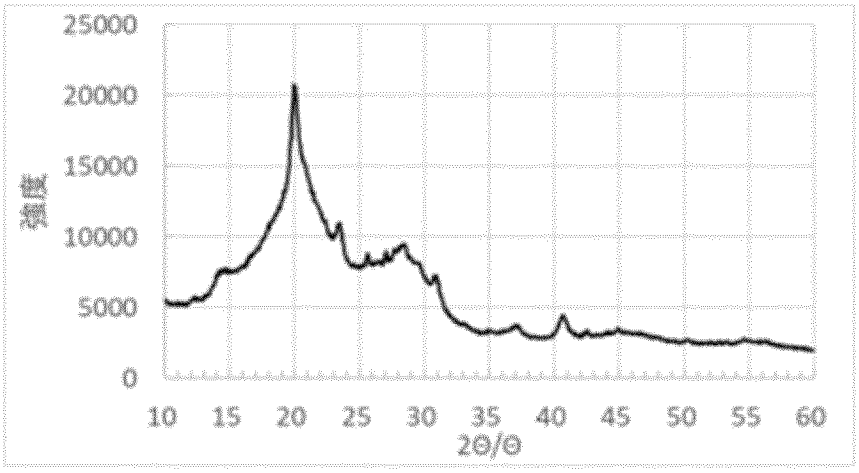
[図13]


30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ/θ

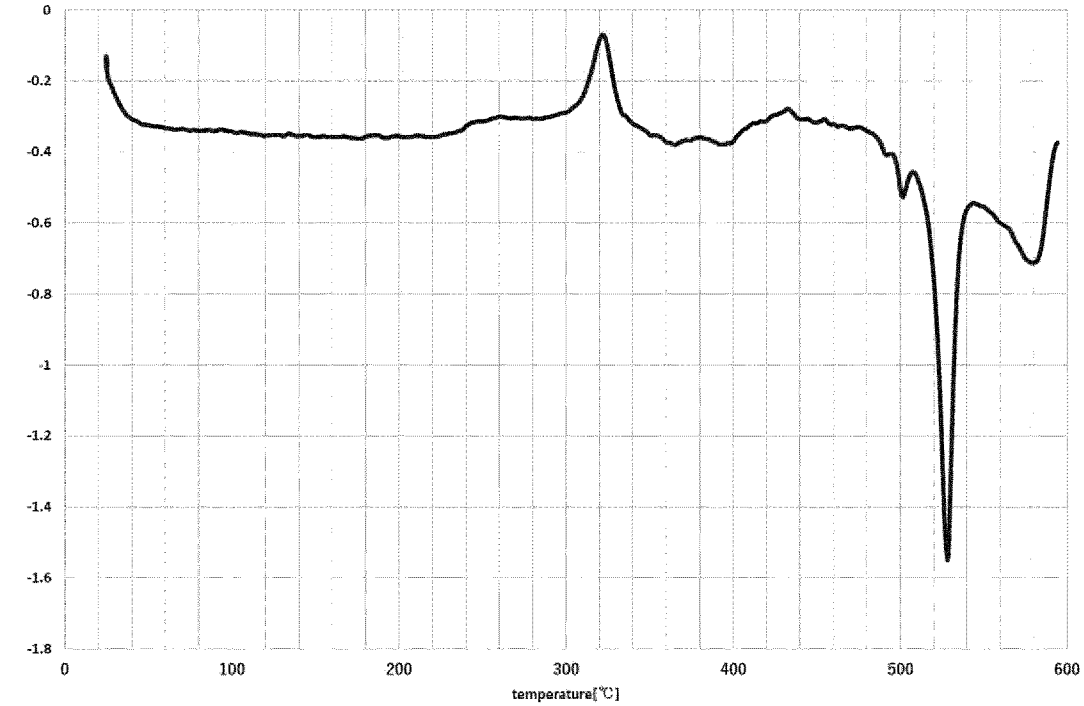
[図14]


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
0
100
200
300
400
500
600
temperature[℃]

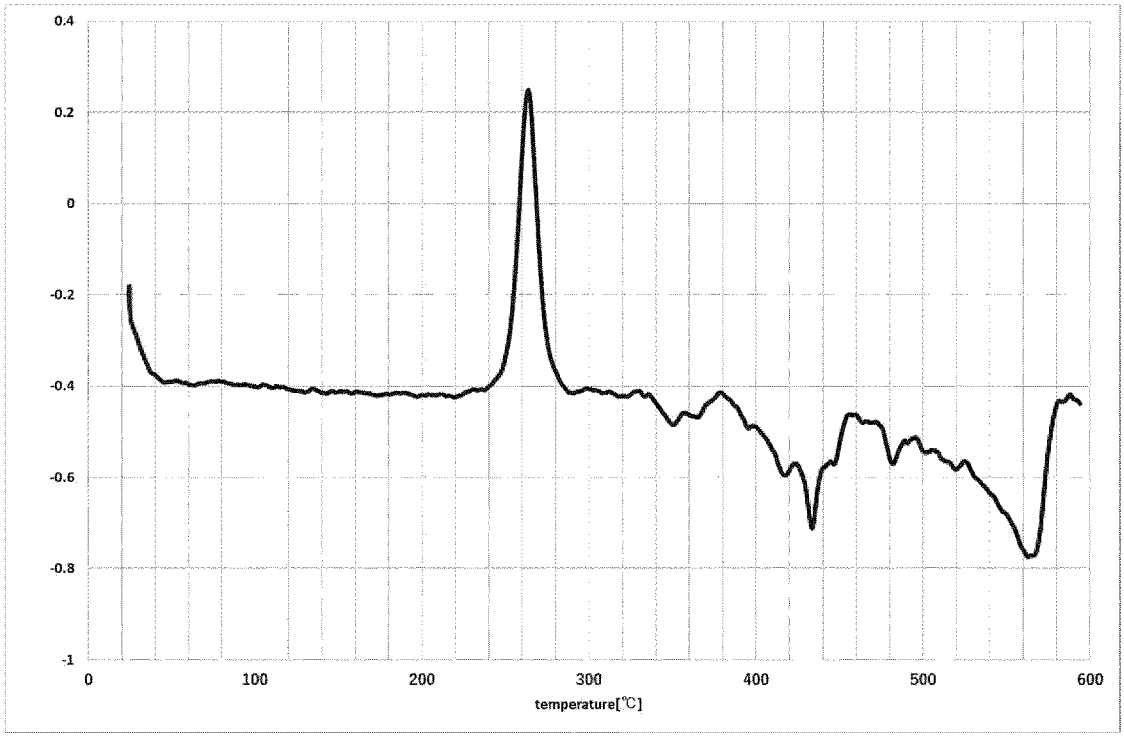
[図15]


25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2Θ/Θ

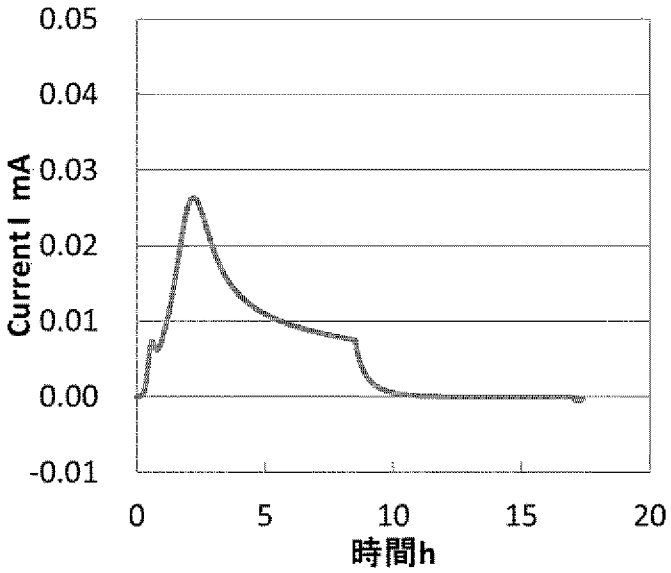
[図16]


0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-1.2
-1.4
-1.6
-1.8
0
100
200
300
400
500
600
temperature[℃]

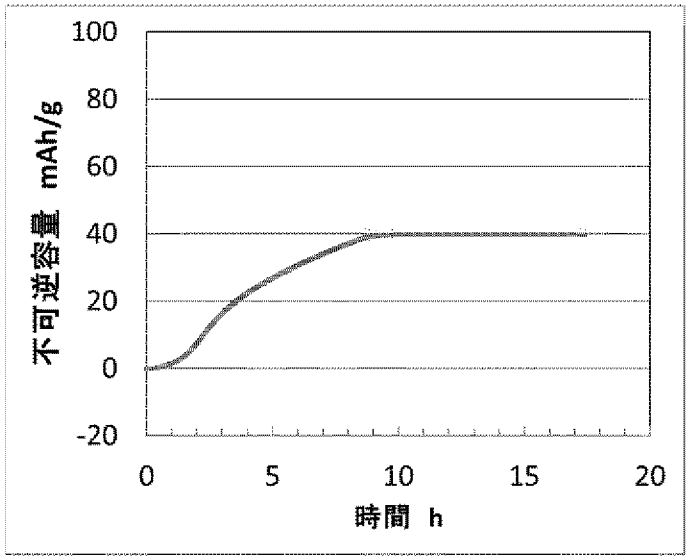
[図17]


0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
0
100
200
300
400
500
600
temperature[℃]

[図18]


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
Current I mA
0
5
10
15
20
時間h

[図19]


100
80
60
40
20
0
-20
不可逆容量 mAh/g
0
5
10
15
20
時間 h

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/037459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 10/02(2006.01)i; ***H01B 3/12***(2006.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i; ***H01B 1/10***(2006.01)i
FI: H01B1/10; H01M10/0562; H01B3/12 331; C03C10/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C10/02; H01B3/12; H01M10/0562; H01B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-200856 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21)	1-14
A	WO 2018/225526 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 December 2018 (2018-12-13)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 December 2021	**21 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/037459

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-200856 A	21 November 2019	US 2019/0348707 A1	
		KR 10-2019-0130449 A	
WO 2018/225526 A1	13 December 2018	US 2021/0075056 A1	
		EP 3637442 A1	
		CN 110709950 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/037459

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C 10/02(2006.01)i; H01B 3/12(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/10(2006.01)i
FI: H01B1/10; H01M10/0562; H01B3/12 331; C03C10/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C10/02; H01B3/12; H01M10/0562; H01B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2019-200856 A (三星電子株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21)	1-14
A	WO 2018/225526 A1 (出光興産株式会社) 13.12.2018 (2018-12-13)	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
06.12.2021	21.12.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
和田　財太 5G 9459
電話番号 03-3581-1101 内線 3526

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/037459

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-200856 A	21.11.2019	US 2019/0348707 A1	
		KR 10-2019-0130449 A	
WO 2018/225526 A1	13.12.2018	US 2021/0075056 A1	
		EP 3637442 A1	
		CN 110709950 A	