

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7266111号

(P7266111)

(45)発行日 令和5年4月27日(2023.4.27)

(24)登録日 令和5年4月19日(2023.4.19)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 B 8/00 (2006.01)

C 0 3 B 8/00

Z

B 0 1 J 19/18 (2006.01)

B 0 1 J 19/18

B 0 2 C 15/12 (2006.01)

B 0 2 C 15/12

B 0 2 C 23/34 (2006.01)

B 0 2 C 23/34

H 0 1 B 13/00 (2006.01)

H 0 1 B 13/00

Z

請求項の数 10 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-550409(P2021-550409)

(86)(22)出願日 令和2年8月18日(2020.8.18)

(86)国際出願番号 PCT/JP2020/031130

(87)国際公開番号 WO2021/065227

(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)

(31)優先権主張番号 特願2019-181878(P2019-181878)

(32)優先日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(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

(74)代理人 100110928

弁理士 速水 進治

(72)発明者 矢口 裕一

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

(72)発明者 坂入 義隆

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

審査官 永田 史泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機材料を製造する装置及び無機材料を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機材料を製造する装置であって、

不活性ガスを送る送風部と、

前記無機材料となる複数種の無機化合物を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された前記複数種の無機化合物を、前記送風部から送られた前記不活性ガスによって吹き上げることと、を繰り返す粉砕部と、

前記不活性ガスによって吹き上げられた前記複数種の無機化合物の少なくとも一部が入り込み、前記複数種の無機化合物の前記少なくとも一部を前記粉砕部に向けて戻す第1回収部と、

前記送風部から前記粉砕部及び前記第1回収部を経由して前記送風部にかけて前記不活性ガスを循環させる系と、を備える装置。

【請求項2】

請求項1に記載の装置において、

前記粉砕部に供給される前記複数種の無機化合物を収容する第1収容部と、

前記第1回収部と、前記第1収容部と、に通じる第1配管と、

前記第1収容部とともに前記第1配管に対して着脱可能に取り付けられた第1バルブと、をさらに備える装置。

【請求項3】

請求項 2 に記載の装置において、

前記第 1 配管に不活性ガスを導入する第 1 ラインをさらに備える装置。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の装置において、

前記不活性ガスによって吹き上げられた前記無機材料が入り込む第 2 回収部と、

前記粉碎部と、前記第 1 回収部と、に通じる第 2 配管と、

前記第 2 配管に設けられた第 2 バルブと、

前記第 2 配管のうち前記粉碎部と前記第 2 バルブとの間に位置する部分と、前記第 2 回収部と、に通じる第 3 配管と、

前記第 3 配管に設けられた第 3 バルブと、

をさらに備える装置。

10

【請求項 5】

請求項 4 に記載の装置において、

前記第 2 回収部によって回収された前記無機材料を収容する第 2 収容部と、

前記第 2 回収部と、前記第 2 収容部と、に通じる第 4 配管と、

前記第 4 配管に不活性ガスを導入する第 2 ラインと、

をさらに備える装置。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の装置において、

前記粉碎部の内部の圧力を減少させる減圧部をさらに備える装置。

20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の装置において、

前記粉碎部は、回転テーブルと、前記回転テーブルの回転軸の周りに配置され、前記回転テーブルの回転とともに回転する回転軸に関して各々が回転可能な複数のボールと、前記回転テーブルの反対側から前記複数のボールを前記回転テーブルに向けて押圧する押圧部と、を有する、装置。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の装置において、

前記粉碎部は、前記複数種の無機化合物を吹き上げる前記不活性ガスの流れを、前記粉碎部の中心かつ前記粉碎部の下方に向けるカバー部を有する、装置。

30

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の装置において、

前記複数種の無機化合物は、Li 元素を含む、装置。

【請求項 10】

無機材料を製造する方法であって、

不活性ガスを送風部によって送ることと、

前記無機材料となる複数種の無機化合物を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された前記複数種の無機化合物を、前記送風部から送られた前記不活性ガスによって吹き上げることと、を粉碎部によって繰り返すことと、

前記不活性ガスによって吹き上げられて第 1 回収部に入り込んだ前記複数種の無機化合物の少なくとも一部を前記第 1 回収部から前記粉碎部に向けて戻すことと、

40

前記送風部から前記粉碎部及び前記第 1 回収部を経由して前記送風部にかけて前記不活性ガスを循環させることと、

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機材料を製造する装置及び無機材料を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、リチウム電池の固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が用いられることがある。特許文献 1 には、硫化物固体電解質材料を製造する方法の一例について記載されている。この方法では、硫化リチウム (Li_2S) 粉末、五硫化二リン (P_2S_5) 粉末及び赤リン (P) 粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内において混合し、原料組成物を得る。次いで、遊星型ボールミル機によって、原料組成物に対してメカニカルミリングを施して、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次いで、このイオン伝導性材料を加熱して、硫化物固体電解質材料を得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

【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】

【0004】

硫化物固体電解質材料等の無機材料の製造においては、遊星型ボールミル機等の粉碎部によって、複数種の無機化合物に対してメカニカルミリングを施すことがある。メカニカルミリングにおいては、無機化合物と空気との接触を低減させることが要求される場合がある。

【0005】

本発明の目的の一例は、メカニカルミリングにおける無機化合物と空気との接触を低減することにある。本発明の他の目的は、本明細書の記載から明らかになるであろう。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様は、
無機材料を製造する装置であって、
不活性ガスを送る送風部と、

前記無機材料となる複数種の無機化合物を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された前記複数種の無機化合物を、前記送風部から送られた前記不活性ガスによって吹き上げることと、を繰り返す粉碎部と、

前記不活性ガスによって吹き上げられた前記複数種の無機化合物の少なくとも一部が入り込み、前記複数種の無機化合物の前記少なくとも一部を前記粉碎部に向けて戻す第 1 回収部と、

30

前記送風部から前記粉碎部及び前記第 1 回収部を経由して前記送風部に掛けて前記不活性ガスを循環させる系と、
を備える装置である。

【0007】

本発明の他の一態様は、
無機材料を製造する方法であって、
不活性ガスを送風部によって送ることと、

前記無機材料となる複数種の無機化合物を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された前記複数種の無機化合物を、前記送風部から送られた前記不活性ガスによって吹き上げることと、を粉碎部によって繰り返すことと、

40

前記不活性ガスによって吹き上げられて第 1 回収部に入り込んだ前記複数種の無機化合物の少なくとも一部を前記第 1 回収部から前記粉碎部に向けて戻すことと、

前記送風部から前記粉碎部及び前記第 1 回収部を経由して前記送風部に掛けて前記不活性ガスを循環させることと、
を含む方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明の上述した態様によれば、メカニカルミリングにおける無機化合物と空気との接

50

触を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】実施形態に係る装置を示す図である。

【図 2】図 1 に示した粉碎部の回転テーブル及び複数のボールの上面図である。

【図 3】図 2 の A - A ' 断面図である。

【図 4】図 3 の変形例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明の実施の形態について、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同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【 0 0 1 1 】

図 1 は、実施形態に係る装置 1 0 を示す図である。図 2 は、図 1 に示した粉碎部 2 0 0 の回転テーブル 2 1 2 及び複数のボール 2 1 4 の上面図である。図 3 は、図 2 の A - A ' 断面図である。装置 1 0 は、複数種の無機化合物 (A 1) から無機材料 (A) を製造する。図 1 において、図 1 の上方に向かう方向は、鉛直方向において上方に向かう方向であり、図 1 の下方に向かう方向は、鉛直方向において下方に向かう方向である。図 2 では、説明のため、押圧部 2 1 6 を示していない。図 3 における黒矢印は、複数種の無機化合物 (A 1) の流れを示している。図 3 における白矢印は、不活性ガスの流れを示している。

【 0 0 1 2 】

図 1 を用いて、装置 1 0 の概要を説明する。装置 1 0 は、送風部 1 0 0、粉碎部 2 0 0、第 1 回収部 3 0 0 及び系 S を備えている。送風部 1 0 0 は、不活性ガスを送る。粉碎部 2 0 0 は、複数種の無機化合物 (A 1) を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された複数種の無機化合物 (A 1) を、送風部 1 0 0 から送られた不活性ガスによって吹き上げることと、を繰り返す。第 1 回収部 3 0 0 には、不活性ガスによって吹き上げられた複数種の無機化合物 (A 1) の少なくとも一部が入り込む。第 1 回収部 3 0 0 は、複数種の無機化合物 (A 1) の当該少なくとも一部を粉碎部 2 0 0 に向けて戻す。系 S (例えば、後述する配管 P a、バッファタンク 1 1 0、配管 P b、配管 P c 及び配管 P i) は、送風部 1 0 0 から粉碎部 2 0 0 及び第 1 回収部 3 0 0 を経由して送風部 1 0 0 にかけて不活性ガスを循環させる。

【 0 0 1 3 】

図 1 を用いて、装置 1 0 の構造を説明する。

【 0 0 1 4 】

装置 1 0 は、送風部 1 0 0、バッファタンク 1 1 0、粉碎部 2 0 0、第 1 回収部 3 0 0、第 1 収容部 3 1 0、第 2 回収部 4 0 0、第 2 収容部 4 1 0、減圧部 5 0 0、配管 P a、複数の配管 P b、配管 P c (第 2 配管)、配管 P d、配管 P e (第 1 配管)、配管 P f (第 3 配管)、配管 P g、配管 P h (第 4 配管)、配管 P i、配管 P j、配管 P k、配管 P l、配管 P m、配管 P n、配管 P o、バルブ V a 1、複数のバルブ V b 1、バルブ V c 1、バルブ V c 2 (第 2 バルブ)、バルブ V c 3、バルブ V d 1、バルブ V e 1 (第 1 バルブ)、バルブ V e 2、バルブ V f 1 (第 3 バルブ)、バルブ V g 1、バルブ V h 1、バルブ V h 2、バルブ V i 1、バルブ V i 2、バルブ V j 1、バルブ V k 1、バルブ V l 1、バルブ V m 1、バルブ V n 1、バルブ V o 1、ライン L e (第 1 ライン)、ライン L h (第 2 ライン) 及び排気ダクト D を備えている。

【 0 0 1 5 】

配管 P a は、送風部 1 0 0 のガス出口 1 0 4 と、バッファタンク 1 1 0 のガス入口 1 1 2 と、に通じている。バルブ V a 1 は、配管 P a に設けられている。

【 0 0 1 6 】

複数の配管 P b の各々は、バッファタンク 1 1 0 の複数のガス出口 1 1 4 の各々と、粉碎部 2 0 0 の複数のガス入口 2 0 2 の各々と、に通じている。複数のバルブ V b 1 の各々は、複数の配管 P b の各々に設けられている。一例において、粉碎部 2 0 0 の回転テーブ

10

20

30

40

50

ル 2 1 2 (詳細は後述する。) の上方から見て、複数の配管 P b は、回転テーブル 2 1 2 の周りに配置されており、具体的には、回転テーブル 2 1 2 の中心 (後述する回転軸 R) に関して回転対称に配置されている。

【 0 0 1 7 】

配管 P c は、粉碎部 2 0 0 の材料排出管 2 0 6 と、第 1 回収部 3 0 0 の吸引口 3 0 2 と、に通じている。バルブ V c 1、バルブ V c 2 及びバルブ V c 3 は、配管 P c に設けられており、粉碎部 2 0 0 の材料排出管 2 0 6 から第 1 回収部 3 0 0 の吸引口 3 0 2 にかけて、バルブ V c 1、バルブ V c 2 及びバルブ V c 3 の順に並んでいる。

【 0 0 1 8 】

配管 P d は、粉碎部 2 0 0 の材料供給管 2 0 4 と、第 1 回収部 3 0 0 の材料排出口 3 0 4 と、に通じている。バルブ V d 1 は、配管 P d に設けられている。

10

【 0 0 1 9 】

配管 P e は、第 1 収容部 3 1 0 と、第 1 回収部 3 0 0 の材料供給口 3 0 8 と、に通じている。バルブ V e 1 及びバルブ V e 2 は、配管 P e に設けられており、第 1 収容部 3 1 0 から第 1 回収部 3 0 0 の材料供給口 3 0 8 にかけて、バルブ V e 1 及びバルブ V e 2 の順に並んでいる。また、バルブ V e 1 は、第 1 収容部 3 1 0 とともに配管 P e に対して着脱可能に取り付けられている。言い換えると、バルブ V e 1 を配管 P e から取り外した場合において、第 1 収容部 3 1 0 及びバルブ V e 1 は、一体にすることができる。さらに配管 P e は、バルブ V e 1 とバルブ V e 2 との間においてライン L e と接続されている。配管 P e の内部は、ライン L e を介して、真空又は不活性ガスに置換可能になっている。すなわち、ライン L e は、配管 P e の内部を減圧することができるとともに、配管 P e に不活性ガスを導入することができる。

20

【 0 0 2 0 】

配管 P f は、配管 P c のうちバルブ V c 1 とバルブ V c 2 との間 (すなわち、粉碎部 2 0 0 とバルブ V c 2 との間) に位置する部分と、第 2 回収部 4 0 0 の吸引口 4 0 2 と、に通じている。バルブ V f 1 は、配管 P f に設けられている。

【 0 0 2 1 】

配管 P g は、配管 P c のうちバルブ V c 2 とバルブ V c 3 との間に位置する部分と、第 2 回収部 4 0 0 のガス排出管 4 0 6 と、に通じている。バルブ V g 1 は、配管 P g に設けられている。

30

【 0 0 2 2 】

配管 P h は、第 2 収容部 4 1 0 と、第 2 回収部 4 0 0 の材料排出口 4 0 4 と、に通じている。バルブ V h 1 及びバルブ V h 2 は、配管 P h に設けられており、第 2 収容部 4 1 0 から第 2 回収部 4 0 0 の材料排出口 4 0 4 にかけて、バルブ V h 1 及びバルブ V h 2 の順に並んでいる。さらに配管 P h は、バルブ V h 1 とバルブ V h 2 との間において、ライン L h と接続されている。配管 P h の内部は、ライン L h を介して、真空又は不活性ガスに置換可能になっている。すなわち、ライン L h は、配管 P h の内部を減圧することができるとともに、配管 P h に不活性ガスを導入することができる。

【 0 0 2 3 】

配管 P i は、第 1 回収部 3 0 0 のガス排出口 3 0 6 と、送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 と、に通じている。バルブ V i 1 及びバルブ V i 2 は、配管 P i に設けられており、第 1 回収部 3 0 0 のガス排出口 3 0 6 から送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 にかけて、バルブ V i 1 及びバルブ V i 2 の順に並んでいる。

40

【 0 0 2 4 】

配管 P j は、配管 P i のうち第 1 回収部 3 0 0 のガス排出口 3 0 6 と、バルブ V i 1 と、の間に位置する部分と、配管 P i のうち送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 と、バルブ V i 2 と、の間に位置する部分と、に通じている。バルブ V j 1 は、配管 P j に設けられている。

【 0 0 2 5 】

配管 P k は、バッファタンク 1 1 0 の調整口 1 1 6 と、排気ダクト D と、に通じている

50

。バルブ V k 1 は、配管 P k に設けられている。

【 0 0 2 6 】

配管 P l は、粉碎部 2 0 0 のガス排出口 2 0 8 と、減圧部 5 0 0 と、に通じている。バルブ V l 1 は、配管 P l に設けられている。

【 0 0 2 7 】

配管 P m は、減圧部 5 0 0 と、排気ダクト D と、に通じている。バルブ V m 1 は、配管 P m に設けられている。

【 0 0 2 8 】

配管 P n は、配管 P l のうち粉碎部 2 0 0 のガス排出口 2 0 8 と、バルブ V l 1 と、の間に位置する部分と、排気ダクト D と、に通じている。バルブ V n 1 は、配管 P n に設けられている。

10

【 0 0 2 9 】

配管 P o は、配管 P i から分岐して排気ダクト D に通じている。具体的には、配管 P i は、配管 P j のうちバルブ V i 2 と送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 との間に位置する端部と接続する部分を有している。配管 P o は、配管 P i のうち、配管 P i の当該部分と、送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 と、の間に位置する部分と、排気ダクト D と、に通じている。バルブ V o 1 は、配管 P o に設けられている。

【 0 0 3 0 】

送風部 1 0 0 は、配管 P j 内のガスを送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 から吸引する。また、送風部 1 0 0 は、送風部 1 0 0 のガス入口 1 0 2 から吸引されたガスを、送風部 1 0 0 のガス出口 1 0 4 から排出する。このようにして、送風部 1 0 0 は、配管 P a を経由してバッファタンク 1 1 0 にガスを送る。また、送風部 1 0 0 のモータの回転数はインバーター 1 0 6 によって変更可能になっており、送風部 1 0 0 から送られるガスの流量は、モータの回転数に応じて、任意に変更可能となっている。

20

【 0 0 3 1 】

バッファタンク 1 1 0 のガス入口 1 1 2 には、送風部 1 0 0 から配管 P a を経由して送られたガスが入り込む。バッファタンク 1 1 0 内に入り込んだガスは、バッファタンク 1 1 0 の複数のガス出口 1 1 4 を通過して、複数の配管 P b を経由して粉碎部 2 0 0 に送られる。バッファタンク 1 1 0 内におけるガスの圧力は、バルブ V k 1 によって調節されている。

30

【 0 0 3 2 】

粉碎部 2 0 0 の複数のガス入口 2 0 2 には、バッファタンク 1 1 0 から複数の配管 P b を経由して送られたガスが入り込む。粉碎部 2 0 0 の材料供給管 2 0 4 には、第 1 回収部 3 1 0 から配管 P e、第 1 回収部 3 0 0、配管 P d を経由して送られた材料が入り込む。粉碎部 2 0 0 の材料排出管 2 0 6 からは、粉碎部 2 0 0 内の材料の少なくとも一部及びガスの少なくとも一部が排出される。粉碎部 2 0 0 の内部の圧力は、減圧部 5 0 0 によって減少させることができる。また、粉碎部 2 0 0 の内部のガスは、配管 P n を経由して排気ダクト D に排出させることができる。

【 0 0 3 3 】

第 1 回収部 3 0 0 は、配管 P c 内の材料及びガスを第 1 回収部 3 0 0 の吸引口 3 0 2 から吸引する。また、第 1 回収部 3 0 0 は、第 1 回収部 3 0 0 の吸引口 3 0 2 から吸引された材料を、第 1 回収部 3 0 0 の材料排出口 3 0 4 から排出する。このようにして、第 1 回収部 3 0 0 は、配管 P d を経由して粉碎部 2 0 0 に材料を送る。また、第 1 回収部 3 0 0 は、第 1 回収部 3 0 0 の吸引口 3 0 2 から吸引されたガスを、第 1 回収部 3 0 0 のガス排出口 3 0 6 から排出する。このようにして、第 1 回収部 3 0 0 は、配管 P i を経由して送風部 1 0 0 にガスを送る。第 1 回収部 3 0 0 は、例えば、集塵機である。

40

【 0 0 3 4 】

第 2 回収部 4 0 0 は、配管 P c 及び配管 P f 内の材料及びガスを第 2 回収部 4 0 0 の吸引口 4 0 2 から吸引する。また、第 2 回収部 4 0 0 は、第 2 回収部 4 0 0 の吸引口 4 0 2 から吸引された材料を、第 2 回収部 4 0 0 の材料排出口 4 0 4 から排出する。このように

50

して、第2回収部400は、配管Phを経由して第2収容部410に材料を送る。また、第2回収部400は、第2回収部400の吸引口402から吸引されたガスを、第2回収部400のガス排出管406から排出する。第2回収部400は、例えば、サイクロン集塵機である。

【0035】

次に、図2及び図3を用いて、粉碎部200の構造を説明する。

【0036】

粉碎部200は、回転テーブル212、複数のボール214及び押圧部216を有している。図2に示す例において、複数のボール214の数は7つとなっている。ただし、複数のボール214の数は図2に示す例に限定されない。

10

【0037】

回転テーブル212は、回転軸Rの周りに回転可能になっている。回転テーブル212の回転軸Rは、回転テーブル212の高さ方向（厚さ方向）に沿って回転テーブル212の中心を通過している。回転テーブル212の高さ方向（厚さ方向）は、鉛直方向に沿っている。複数のボール214は、回転テーブル212の回転軸Rの周りに配置されており、具体的には、回転軸Rに関して回転対称に配置されている。複数のボール214は、回転テーブル212の回転とともに回転する。また、複数のボール214の各々は、回転テーブル212の回転とともに回転する回転軸R1を回転軸として回転可能になっている。各ボール214の回転軸R1は、ボール214の高さ方向（厚さ方向）に沿ってボール214の中心を通過している。ボール214の高さ方向（厚さ方向）は、鉛直方向に沿っている。押圧部216は、回転テーブル212の反対側から複数のボール214を回転テーブル212に向けて押圧する。

20

【0038】

次に、図1から図3を用いて、装置10によって、複数種の無機化合物(A1)から無機材料(A)を製造する方法の一例を説明する。

【0039】

バルブVe1及びバルブVe2を閉じて、第1収容部310に複数の複数種の無機化合物(A1)を収容する。具体的には、まず、第1収容部310をバルブVe1とともに配管Peから取り外す。次いで、第1収容部310に複数種の無機化合物(A1)を収容する。複数種の無機化合物(A1)の収容は不活性ガスでコントロールされた雰囲気（例えばグローブボックス内）で実施する。次いで、バルブVe1が閉じた状態で第1収容部310及びバルブVe1を配管Peに取り付ける。この場合、第1収容部310及びバルブVe1が大気に曝されても、バルブVe1が閉じていることで、第1収容部310内の複数種の無機化合物(A1)は、大気（空気）に暴露されないようにすることができる。また、第1収容部310を取り付けの際、配管Pe内に入り込んだ大気は、配管Peに接続されたラインLeで不活性ガスに置換することができる。これによって、無機化合物(A1)が配管Peを通過する際、無機化合物(A1)が大気（空気）に暴露されないようにすることができる。次いで、バルブVe1、バルブVe2及びバルブVd1を開いて、複数種の無機化合物(A1)を、第1収容部310から配管Pe、第1回収部300及び配管Pdを経由して粉碎部200に送る。すなわち、第1収容部310は、粉碎部200に供給される複数種の無機化合物(A1)を収容している。

30

40

【0040】

さらに、バルブVe1、バルブVe2、バルブVf1、バルブVg1、バルブVh1、バルブVh2、バルブVj1、バルブVl1、バルブVm1、バルブVn1及びバルブVo1を閉じ、バルブVa1、バルブVb1、バルブVc1、バルブVc2、バルブVc3、バルブVd1、バルブVi1及びバルブVi2を開いて、配管PiのうちバルブVi1とバルブVi2との間に位置する部分に不活性ガスを供給する。次いで、バッファタンク110の内部の圧力をバルブVk1によって調節しながら、送風部100を動作させる。これによって、系S、すなわち、送風部100から配管Pa、バッファタンク110、配管Pb、粉碎部200、配管Pc、第1回収部300及び配管Piを経由して送風部10

50

0 にかけての系は、不活性ガスを循環させ、かつ外部から閉じている（すなわち、系 S は、大気（空気）に暴露されていない。）。

【 0 0 4 1 】

配管 P i のうちバルブ V i 1 とバルブ V i 2 との間に位置する部分への不活性ガスの供給は、第 1 収容部 3 1 0 から粉碎部 2 0 0 へ複数種の無機化合物（ A 1 ）を供給する前又は供給した後に行ってもよいし、又は第 1 収容部 3 1 0 から粉碎部 2 0 0 へ複数種の無機化合物（ A 1 ）を供給しながら行ってもよい。また、不活性ガスが供給される位置は、配管 P i のうちバルブ V i 1 とバルブ V i 2 との間に位置する部分でなくてもよく、系 S のうちのいずれかの部分であってもよい。さらに、不活性ガスは、系 S のうちの複数の部分（配管 P i のうちバルブ V i 1 とバルブ V i 2 との間に位置する部分を含む。）に供給されてもよい。

10

【 0 0 4 2 】

本実施形態において、不活性ガスは、窒素ガスである。窒素ガスは、例えば、窒素ポンプから窒素精製装置を経由して供給される。この例において、窒素ガスの不純物濃度（例えば、水分濃度又は酸素濃度）を低くすることができる。例えば、窒素ガスの水分濃度は、4 0 0 p p m 以下、好ましくは 4 0 p p m 以下、さらに好ましくは 2 p p m 以下にすることができ、窒素ガスの酸素濃度は、4 0 0 p p m 以下、好ましくは 4 0 p p m 以下、さらに好ましくは 2 p p m 以下にすることができる。ただし、不活性ガスは、窒素ガスと異なるガスであってもよく、例えば、アルゴンガスであってもよい。

【 0 0 4 3 】

20

さらに、粉碎部 2 0 0 を動作させる。具体的には、回転テーブル 2 1 2 を回転軸 R の周りに回転させ、各ボール 2 1 4 を回転軸 R 1 の周りに回転させ、押圧部 2 1 6 によって複数のボール 2 1 4 を回転テーブル 2 1 2 に向けて押圧する。粉碎部 2 0 0 の動作は、第 1 収容部 3 1 0 から粉碎部 2 0 0 へ複数種の無機化合物（ A 1 ）を供給する前又は供給した後を開始してもよいし、又は第 1 収容部 3 1 0 から粉碎部 2 0 0 へ複数種の無機化合物（ A 1 ）を供給しながら開始してもよい。粉碎部 2 0 0 は、以下のようにして、複数種の無機化合物（ A 1 ）を、機械的エネルギーによってガラス化することと、ガラス化された複数種の無機化合物（ A 1 ）を、送風部 1 0 0 から送られた不活性ガスによって吹き上げることと、を繰り返す。

【 0 0 4 4 】

30

まず、図 3 において材料供給管 2 0 4 から回転テーブル 2 1 2 に向けて延びる黒矢印で示すように、第 1 収容部 3 1 0 から供給された複数種の無機化合物（ A 1 ）は、材料供給管 2 0 4 を経由して、回転テーブル 2 1 2 の中心又はその周辺（回転軸 R 及びその周辺）上に到達する。

【 0 0 4 5 】

その後、図 3 において回転テーブル 2 1 2 の中心（回転軸 R ）の周辺から両側に向けて延びる 2 本の黒矢印で示すように、複数種の無機化合物（ A 1 ）は、回転テーブル 2 1 2 の回転によって生じる遠心力によって回転テーブル 2 1 2 の中心（回転軸 R ）からボール 2 1 4 に向けて移動し、回転テーブル 2 1 2 とボール 2 1 4 の間の隙間に入り込む。回転テーブル 2 1 2 とボール 2 1 4 の間の隙間に入り込んだ複数種の無機化合物（ A 1 ）は、機械的エネルギーによってガラス化される。具体的には、回転テーブル 2 1 2 とボール 2 1 4 の間の隙間に入り込んだ複数種の無機化合物（ A 1 ）には、ボール 2 1 4 の回転と、押圧部 2 1 6 による回転テーブル 2 1 2 へのボール 2 1 4 の押圧と、によって、せん断応力及び圧縮応力が加えられる。当該せん断応力及び当該圧縮応力によって、複数種の無機化合物（ A 1 ）はガラス化される。すなわち、複数種の無機化合物（ A 1 ）に対して、メカニカルミリングが施されている。

40

【 0 0 4 6 】

図 3 において回転テーブル 2 1 2 、複数のボール 2 1 4 及び押圧部 2 1 6 の両側に位置する 2 本の白矢印で示すように、回転テーブル 2 1 2 の外側では、粉碎部 2 0 0 の下方から上方に向けて不活性ガスの流れが生じている。この流れは、送風部 1 0 0 から粉碎部 2

50

00のガス入口202を經由して送られた不活性ガスによって生じている。図3において複数のボール214及び押圧部216の両側に位置する2本の黒矢印で示すように、ガラス化された複数種の無機化合物(A1)は、不活性ガスによって吹き上げられる。この時送風部100のモータの回転数はインバーター106によって低く抑えられており、これによって送風部100から粉砕部200に送られる不活性ガスの流量を低く抑え、無機化合物(A1)がなるべく材料排出管206から出ていかないようにする。

【0047】

図3において押圧部216上において回転テーブル212の外側から回転テーブル212の中心に向けて延びる2本の黒矢印で示すように、不活性ガスによって吹き上げられた複数種の無機化合物(A1)の一部は、押圧部216の上方において回転テーブル212の外側から回転テーブル212の中心に向けて移動する。この複数種の無機化合物(A1)は、材料供給管204から供給された複数種の無機化合物(A1)と同様にして、回転テーブル212の中心又はその周辺(回転軸R及びその周辺)上に到達する。その後、複数種の無機化合物(A1)は、上述した態様と同様の態様によって、メカニカルミリングを施される。

10

【0048】

図3において押圧部216の上方において押圧部216の上方に向けて延びる2本の黒矢印で示すように、不活性ガスによって吹き上げられた複数種の無機化合物(A1)の他の一部は、回転テーブル212に戻らずに材料排出管206内に入り込むことがある。例えば、粒子径の小さい複数種の無機化合物(A1)は、回転テーブル212に戻らずに材料排出管206内に入り込みやすい。材料排出管206に入り込んだ複数種の無機化合物(A1)は、配管Pcを經由して第1回収部300に送られ、第1回収部300から配管Pdを經由して粉砕部200の材料供給管204に送られ、回転テーブル212に戻る。したがって、材料排出管206に入り込んだ複数種の無機化合物(A1)であっても、粉砕部200によって再びメカニカルミリングを施すことができる。

20

【0049】

粉砕部200のメカニカルミリングが行われている間、上述したように、系S、すなわち、送風部100から配管Pa、バッファタンク110、配管Pb、粉砕部200、配管Pc、第1回収部300及び配管Piを經由して送風部100にかけての系は、不活性ガスを循環させ、かつ外部から閉じている。したがって、複数種の無機化合物(A1)と空気との接触を低減することができる。

30

【0050】

粉砕部200によって複数種の無機化合物(A1)にメカニカルミリングが施されることで、複数種の無機化合物(A1)はガラス化され、複数種の無機化合物(A1)から無機材料(A)が製造される。

【0051】

次に、無機材料(A)を装置10の外部に取り出す方法の一例を説明する。

【0052】

バルブVc2を閉じ、バルブVf1及びバルブVg1を開き、送風部100のモータに接続されているインバーター106を制御し送風部100のモータの回転数を上げることで、粉砕部200のガス入口202に送られる不活性ガスの流量を増加させる(この段階において、バルブVh1及びバルブVh2は閉じている。)。粉砕部200のガス入口202に送られる不活性ガスの流量が増加することで、粉砕部200内において不活性ガスによって吹き上げられた無機材料(A)は、回転テーブル212にほとんど又は全く戻ることなく、材料排出管206内に送られる。材料排出管206内に送られた無機材料(A)は、配管Pc及び配管Pfを經由して第2回収部400の吸引口402に入り込む。これによって、無機材料(A)は、第2回収部400によって回収される。次いで、バルブVh1及びバルブVh2を開く。これによって、第2回収部400によって回収された無機材料(A)は、配管Phを經由して第2収容部410に入り込む。次いで、バルブVh1及びバルブVh2を閉じる。次いで、第2収容部410を配管Phから取り外す。この

40

50

場合、バルブV h 1 及びバルブV h 2 が閉じていることで、配管P h の内部が大気（空気）に暴露されないようにすることができる。再び第2収容部4 1 0を配管P hに取り付けの際は、配管P h内に入り込んだ大気は、配管P hに接続されたラインL hで不活性ガスに置換することができる。これによって、無機材料（A）が配管P hを通過する際、無機材料（A）が大気（空気）に暴露されないようにすることができる。

【0053】

次に、減圧部5 0 0の動作の一例を説明する。

【0054】

粉碎部2 0 0の内部は、例えば粉碎部2 0 0の内部部品（例えば、回転テーブル2 1 2、ボール2 1 4又は押圧部2 1 6）の洗浄によって、大気（気体）に暴露されることがある。この場合、減圧部5 0 0によって粉碎部2 0 0の内部の圧力を低減することで、粉碎部2 0 0の内部の空気を抜くことができる。例えば、複数のバルブV b 1、バルブV c 1、バルブV d 1及びバルブV n 1を閉じ、バルブV l 1及びバルブV m 1を開いて、減圧部5 0 0を動作させることができる。

10

【0055】

無機材料（A）を加熱することにより、結晶性の向上した無機材料（B）を生成することができる。無機材料（B）としては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。

【0056】

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。

20

【0057】

硫化物系無機固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{Al}_2\text{S}_3$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SiS}_2$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_3\text{N}$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S}_{2+x} - \text{P}_4\text{S}_3$ 材料、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{P}_4\text{S}_3$ 材料等が挙げられる。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、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 材料及び $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_3\text{N}$ 材料が好ましい。ここで、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 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エネルギー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、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_3\text{N}$ 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エネルギー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。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。

30

【0058】

酸化物系無機固体電解質材料としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のNASICON型、 $(\text{La}_{0.5+x}\text{Li}_{0.5-3x})\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト型、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ 材料、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Li}_3\text{N}$ 材料等が挙げられる。

40

【0059】

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 、 LiTaO_3 、 Li_3PO_4 、 $\text{LiPO}_4 - x\text{N}_x$ （ x は $0 < x < 1$ ）、 LiN 、 LiI 、 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。

【0060】

50

硫化物系無機固体電解質材料は、構成元素として、 Li 、 P 及び S を含んでいるものが好ましい。また、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及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 P の含有量に対する上記 Li の含有量のモル比(Li/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 P の含有量に対する上記 S の含有量のモル比(S/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、固体電解質材料中の Li 、 P 及び S の含有量は、例えば、 ICP 発光分光分析又は X 線光電子分光法により求めることができる。

【0061】

無機固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。粒子状の無機固体電解質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 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である。無機固体電解質材料の平均粒子径 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、得られる固体電解質膜のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

【0062】

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(LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)、固溶体酸化物(Li_2MnO_3 - LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 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(LiFePO_4)等の複合酸化物； CuS 、 $\text{Li}-\text{Cu}-\text{S}$ 化合物、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 、 V_2S_5 、 $\text{Li}-\text{Mo}-\text{S}$ 化合物、 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{S}$ 化合物、 $\text{Li}-\text{V}-\text{S}$ 化合物、 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{S}$ 化合物等の硫化物系正極活物質；等が挙げられる。これらの中でも、より高い放電容量密度を有し、かつ、サイクル特性により優れる観点から、硫化物系正極活物質が好ましく、 $\text{Li}-\text{Mo}-\text{S}$ 化合物、 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{S}$ 化合物、 $\text{Li}-\text{V}-\text{S}$ 化合物がより好ましい。ここで、 $\text{Li}-\text{Mo}-\text{S}$ 化合物は構成元素として Li 、 Mo 及び S を含んでいるものであり、通常は原料であるモリブデン硫化物及び硫化リチウムを含む無機組成物を機械的エネルギーにより互いに化学反応させることにより得ることができる。また、 $\text{Li}-\text{Ti}-\text{S}$ 化合物は構成元素として Li 、 Ti 及び S を含んでいるものであり、通常は原料であるチタン硫化物及び硫化リチウムを含む無機組成物を機械的エネルギーにより互いに化学反応させることにより得ることができる。 $\text{Li}-\text{V}-\text{S}$ 化合物は構成元素として Li 、 V 及び S を含んでいるものであり、通常は原料であるバナジウム硫化物及び硫化リチウムを含む無機組成物を機械的エネルギーにより互いに化学反応させることにより得ることができる。

【0063】

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。

【0064】

複数種の無機化合物(A1)としては、メカニカルミリング及び加熱によって無機材料(B)となる材料が挙げられる。例えば、複数種の無機化合物(A1)は、 Li 元素を含

10

20

30

40

50

んでいる。

【 0 0 6 5 】

図 4 は、図 3 の変形例を示す図である。

【 0 0 6 6 】

粉碎部 2 0 0 は、カバー部 2 2 0 をさらに有している。カバー部 2 2 0 は、押圧部 2 1 6 の上方に位置している。図 4 においてカバー部 2 2 0 に沿って延伸する白矢印で示すように、カバー部 2 2 0 は、複数種の無機化合物（ A 1 ）を吹き上げる不活性ガスの流れを、粉碎部 2 0 0 の中心（回転テーブル 2 1 2 の回転軸 R ）かつ粉碎部 2 0 0 の下方に向けられている。この場合、カバー部 2 2 0 が設けられていない場合と比較して、不活性ガスによって吹き上げられて材料排出管 2 0 6 に入り込む複数種の無機化合物（ A 1 ）の量を減少させることができ、かつ不活性ガスによって吹き上げられて回転テーブル 2 1 2 に戻る複数種の無機化合物（ A 1 ）の量を増加させることができる。したがって、カバー部 2 2 0 が設けられていない場合と比較して、粉碎部 2 0 0 のメカニカルミリングの効率を向上させることができる。

10

【 0 0 6 7 】

以上、図面を参照して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。

【 0 0 6 8 】

例えば、本実施形態において、粉碎部 2 0 0 は、押圧部 2 1 6 によってボール 2 1 4 を回転テーブル 2 1 2 に押し当てている。しかしながら、押圧部 2 1 6 は、ボール 2 1 4 に代えてローラを回転テーブル 2 1 2 に押し当ててもよい。この場合においても、粉碎部 2 0 0 は、複数種の無機化合物（ A 1 ）に対してメカニカルミリングを施すことができる。

20

【 0 0 6 9 】

この出願は、2019年10月2日に出願された日本出願特願 2 0 1 9 - 1 8 1 8 7 8 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 7 0 】

1 0 装置

1 0 0 送風部

1 0 2 ガス入口

1 0 4 ガス出口

1 0 6 インバーター

1 1 0 バッファタンク

1 1 2 ガス入口

1 1 4 ガス出口

1 1 6 調整口

2 0 0 粉碎部

2 0 2 ガス入口

2 0 4 材料供給管

2 0 6 材料排出管

2 0 8 ガス排出口

2 1 2 回転テーブル

2 1 4 ボール

2 1 6 押圧部

2 2 0 カバー部

3 0 0 第 1 回収部

3 0 2 吸引口

3 0 4 材料排出口

3 0 6 ガス排出口

3 0 8 材料供給口

30

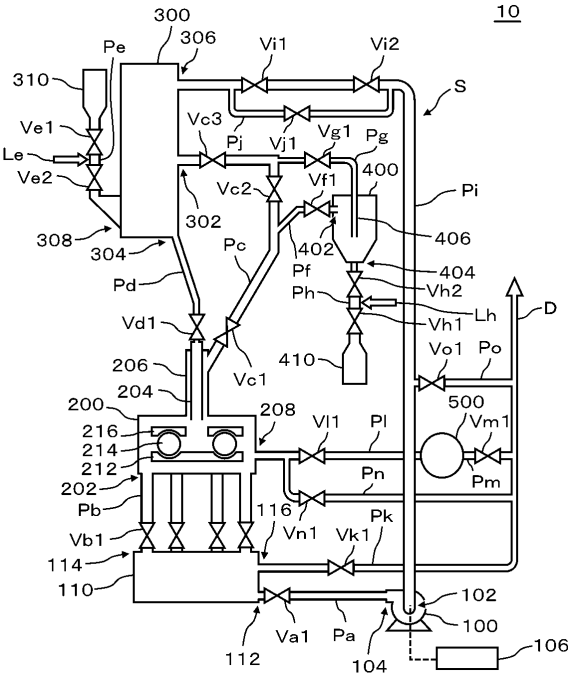
40

50

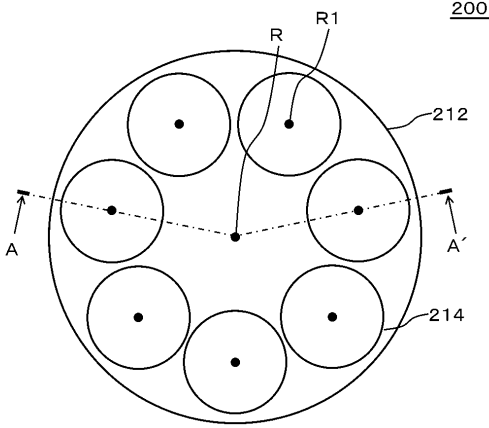
3 1 0	第 1 収容部	
4 0 0	第 2 回収部	
4 0 2	吸引口	
4 0 4	材料排出口	
4 0 6	ガス排出管	
4 1 0	第 2 収容部	
5 0 0	減圧部	
D	排気ダクト	
L e	ライン	
L h	ライン	10
P a	配管	
P b	配管	
P c	配管	
P d	配管	
P e	配管	
P f	配管	
P g	配管	
P h	配管	
P i	配管	
P j	配管	20
P k	配管	
P l	配管	
P m	配管	
P n	配管	
P o	配管	
S	系	
V a 1	バルブ	
V b 1	バルブ	
V c 1	バルブ	
V c 2	バルブ	30
V c 3	バルブ	
V d 1	バルブ	
V e 1	バルブ	
V e 2	バルブ	
V f 1	バルブ	
V g 1	バルブ	
V h 1	バルブ	
V h 2	バルブ	
V i 1	バルブ	
V i 2	バルブ	40
V j 1	バルブ	
V k 1	バルブ	
V l 1	バルブ	
V m 1	バルブ	
V n 1	バルブ	
V o 1	バルブ	

【図面】

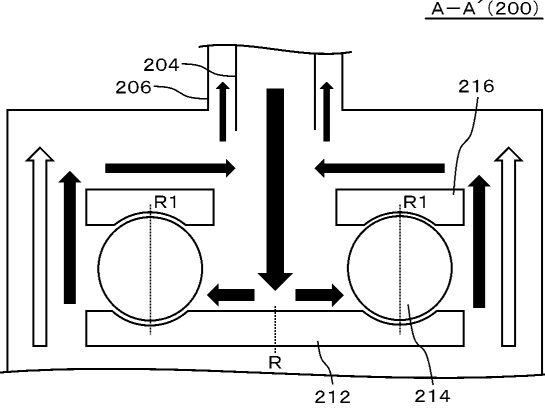
【図 1】



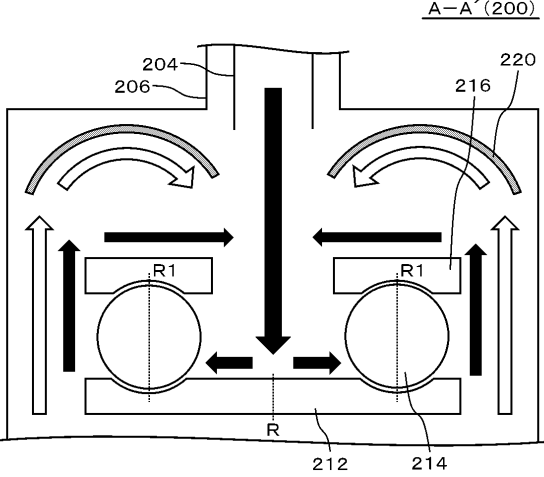
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 10/052(2010.01) H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0562(2010.01) H 0 1 M 10/0562
- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 2 1 8 3 3 0 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 4 0 5 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 2 8 5 7 0 (J P , A)
特開平 3 - 1 5 7 1 4 9 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 3 B 8 / 0 0
B 0 2 C 1 5 / 1 2
H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4
H 0 1 B 1 3 / 0 0 - 1 3 / 3 4
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 9 8
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 6 6 7