

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-97954

(P2018-97954A)

(43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	5 H O 2 9
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00	Z
C O 1 B 25/14 (2006.01)	C O 1 B 25/14	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-239151 (P2016-239151)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成28年12月9日 (2016.12.9)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	岩崎 正博
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	柳 拓男
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化物固体電解質の製造方法

(57) 【要約】

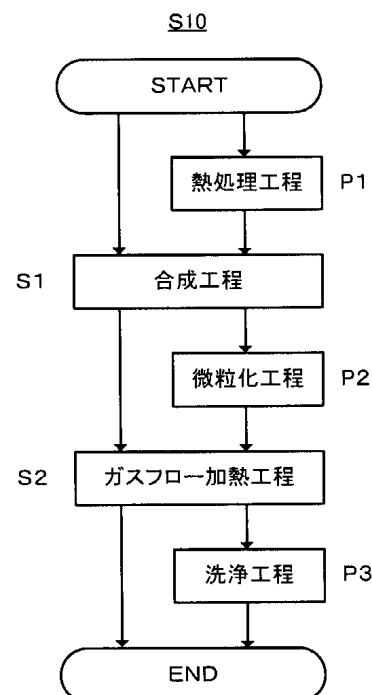
【課題】

全固体電池の容量維持率を向上させることが可能な硫化物固体電解質の製造方法を提供する。

【解決手段】

電解質原料から硫化物固体電解質材料を合成する合成工程と、上記合成工程後に、上記硫化物固体電解質材料を単体硫黄と化学結合可能なガスのフロー中で、上記単体硫黄の融点以上の温度で加熱するガスフロー加熱工程と、を有する、硫化物固体電解質の製造方法とする。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質原料から硫化物固体電解質材料を合成する合成工程と、
前記合成工程後に、前記硫化物固体電解質材料を単体硫黄と化学結合可能なガスのフロー中で、前記単体硫黄の融点以上の温度で加熱するガスフロー加熱工程と、を有する、硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項 2】

前記ガスが H_2S ガスである、請求項 1 に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項 3】

さらに、前記ガスフロー加熱工程後に得られる硫化物固体電解質を有機溶媒で洗浄する洗浄工程を有する、請求項 1 又は 2 に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

10

【請求項 4】

前記電解質原料が、少なくとも Li_2S と、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 及び Al_2S_3 から選択される 1 種以上の硫化物とを含み、
前記合成工程の前に、前記硫化物に熱処理を施す熱処理工程を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項 5】

前記電解質原料が、少なくとも Li_2S と P_2S_5 とを含む、請求項 4 に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【請求項 6】

前記合成工程の後且つ前記ガスフロー加熱工程の前に、前記硫化物固体電解質材料を微粒化する微粒化工程を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

20

【請求項 7】

前記ガスフロー加熱工程において、前記硫化物固体電解質材料を、該硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱し、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得る、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、硫化物固体電解質の製造方法を開示するものである。

30

【背景技術】

【0002】

難燃性の固体電解質を用いた固体電解質層を有する金属イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池等。以下において「全固体電池」ということがある。）は、安全性を確保するためのシステムを簡素化しやすい等の長所を有している。

【0003】

全固体電池に用いる固体電解質として、 Li イオン伝導性が高い硫化物固体電解質が知られている。硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 系電解質、該 $Li_2S - P_2S_5$ 系電解質に $LiBr$ 及び LiI を添加した $Li_2S - P_2S_5 - LiBr$ - LiI 系電解質、並びに、これらをガラスセラミックス化した $Li_2S - P_2S_5$ 系ガラスセラミックス、 $Li_2S - P_2S_5 - LiBr - LiI$ 系ガラスセラミックス等が知られている。

40

【0004】

硫化物固体電解質には、不純物として単体硫黄（以下、単に「単体 S 」ということがある。）が混入し易いという問題がある。硫化物固体電解質に単体 S が混入する要因は以下の（１）～（４）のように考えられている。

（１）硫化物固体電解質の原料として用いられる硫化物は、保管時に劣化して一部が不純物に変化する（例えば、 P_2S_5 は、 P_4S_9 、 P_4S_7 に変化する。）が、該不純物は S 量が少ない側にずれた組成を持つため、副生成物として単体 S が生成している。

50

(2)(1)により、原料に単体Sが内包されると、他の種類の原料と接触できなくなるため反応性が低くなり、電解質合成後も残留量が多くなる。

(3)硫化物固体電解質の合成中に単体Sが発生する。

(4)硫化物固体電解質をガラスセラミックス化するための熱処理工程において、S-S結合が発生し、単体Sが発生する。

【0005】

そこで、硫化物固体電解質中に存在する単体硫黄成分を低減する技術として、例えば、特許文献1には、少なくとも Li_2S と、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 及び Al_2S_3 から選択される1種以上の硫化物から合成された硫化物系固体電解質中の単体硫黄成分を1重量%以下とすることにより、電池の容量や出力低下を防ぐことが開示されており、単体硫黄除去方法として、有機溶媒で原料又は原料から作製された硫化物系固体電解質を洗浄することが開示されている。

10

【0006】

特許文献2には、 Li_2S と P_2S_5 と LiCl とを混合し、 H_2S ガスフロー中で500～650で焼成することにより、硫黄欠損がない目的組成の硫化物固体電解質が得られることが開示されている。特許文献3には、 Li_2S と P_2S_5 と SiS_2 とを混合し、硫化水素ガス含有雰囲気下で600～700で焼成して硫化物固体電解質を得ることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開2009-093995号公報

【特許文献2】特開2016-024874号公報

【特許文献3】特開2013-137889号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1では、洗浄を経て得られる硫化物固体電解質を用いた全固体電池の容量維持率については検討されておらず、洗浄のタイミングによっては容量維持率が低下する虞があった。

30

なお、特許文献1には、洗浄後の硫化物固体電解質中の残留単体硫黄成分量が1重量%以下となることが記載されているが、該残留単体硫黄成分量は、硫化物固体電解質を洗浄した有機溶媒の上澄み液を抜き取り、該上澄み液をミリポアフィルタで濾過して得た更なる上澄み液をガスクロで定量することに測定されており、有機溶媒で捉えきれず硫化物固体電解質に残留している単体S成分、又は、上澄み液を抜き取る際に取り逃してしまった単体S成分をカウントできていない虞がある。よって、硫化物固体電解質中に実際に残留している単体S成分の量は、特許文献1に記載の測定量よりも多くなるものと推測される。

【0009】

そこで本開示は、全固体電池の容量維持率を向上させることが可能な硫化物固体電解質の製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、鋭意検討の結果、硫化物固体電解質材料を、単体硫黄と化学結合可能なガスのフロー中で、且つ、単体硫黄の融点以上の温度で熱処理することにより、硫化物固体電解質中に残留する単体硫黄の量を低減し、これにより該硫化物固体電解質を用いた全固体電池の容量維持率を向上させることが可能であることを見出した。

【0011】

上記課題を解決するために、本開示では、以下の手段をとる。すなわち、

本開示は、電解質原料から硫化物固体電解質材料を合成する合成工程と、上記合成工程

50

後に、上記硫化物固体電解質材料を単体硫黄と化学結合可能なガスのフロー中で、上記単体硫黄の融点以上の温度で加熱するガスフロー加熱工程と、を有する、硫化物固体電解質の製造方法である。

【0012】

本開示において、上記ガスが H_2S ガスであることが好ましい。

【0013】

本開示において、さらに、上記ガスフロー加熱工程後に得られる硫化物固体電解質を有機溶媒で洗浄する洗浄工程を有することが好ましい。

【0014】

本開示において、上記電解質原料が、少なくとも Li_2S と、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 及び Al_2S_3 から選択される1種以上の硫化物とを含み、上記合成工程の前に、上記硫化物に熱処理を施す熱処理工程を有することが好ましい。

【0015】

本開示において、上記電解質原料が、少なくとも Li_2S と P_2S_5 とを含むことが好ましい。

【0016】

本開示において、上記合成工程の後且つ上記ガスフロー加熱工程の前に、上記硫化物固体電解質材料を微粒化する微粒化工程を有することが好ましい。

【0017】

本開示の製造方法が有するガスフロー加熱工程において、上記硫化物固体電解質材料を、該硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱し、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得ることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本開示によれば、全固体電池の容量維持率を向上させることが可能な硫化物固体電解質の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本開示の一実施形態に係る製造方法S10を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本開示について説明する。なお、以下に示す形態は本開示の例示であり、本開示は以下に示す形態に限定されない。また、特に断らない限り、数値AおよびBについて「A～B」という表記は「A以上B以下」を意味するものとする。かかる表記において数値Bのみに単位を付した場合には、当該単位が数値Aにも適用されるものとする。

【0021】

図1は、本開示の一実施形態に係る製造方法(S10)を示すフローチャートである。図1に示した製造方法(S10)は、合成工程(S1)及びガスフロー加熱工程(S2)を有する。また、製造方法(S10)は、合成工程(S1)前に行われる熱処理工程(P1)、合成工程(S1)後且つガスフロー加熱工程(S2)前に行われる微粒化工程(P2)、及び、ガスフロー加熱工程(S2)後に行われる洗浄工程(P3)のうち、少なくとも1つの工程を有することが好ましい。

以下、本開示の一実施形態に係る製造方法(以下、単に「S10」ということがある。)が有する各工程について説明する。

【0022】

1. 合成工程(S1)

合成工程(以下、単に「S1」ということがある。)は、電解質原料から硫化物固体電解質材料を合成する工程である。

【0023】

(電解質原料)

10

20

30

40

50

本開示に用いる電解質原料は、硫化物固体電解質材料の原料となるものであれば特に限定されないが、少なくとも Li_2S と、 P_2S_3 、 P_2S_5 、 SiS_2 、 GeS_2 、 B_2S_3 及び Al_2S_3 から選択される1種以上の硫化物とを含むことが好ましく、少なくとも Li_2S と P_2S_5 とを含むことがより好ましい。また、電解質原料は、上記硫化物に加えて他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、後述する LiX (X はハロゲンである。)、 Li_2O 等が挙げられる。

【0024】

電解質原料が少なくとも Li_2S と P_2S_5 とを含む形態において、 Li_2S 及び P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、特に限定されるものではないが、例えば、70mol%～80mol%の範囲内であることが好ましく、72mol%～78mol%の範囲内であることがより好ましく、74mol%～76mol%の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成又はその近傍の組成を有する硫化物固体電解質とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本開示においては、硫化物で最も Li_2S が付加している結晶組成をオルト組成という。 Li_2S - P_2S_5 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。 Li_2S - P_2S_5 系硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得る Li_2S 及び P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5=75:25$ である。

10

【0025】

また、電解質原料は、 Li イオン伝導性の高い硫化物固体電解質を得る観点から、 LiX (X はハロゲンである。)をさらに含むことが好ましい。 Li イオン伝導性の高い硫化物固体電解質を得ることができるからである。 X としては、具体的には、 F 、 Cl 、 Br 、 I を挙げることができ、中でも Br 、 I が好ましい。電解質原料に含まれる LiX の割合は、特に限定されるものではないが、例えば1mol%～60mol%の範囲内であることが好ましく、5mol%～50mol%の範囲内であることがより好ましく、10mol%～30mol%の範囲内であることがさらに好ましい。

20

【0026】

(合成方法)

S1において、電解質原料から硫化物固体電解質材料を合成する方法は特に限定されないが、例えば、メカニカルミリング(湿式若しくは乾式)法又は溶融急冷法により、電解質原料を非晶質化することにより合成することができる。中でも、常温での処理が可能であることにより製造コストを低減しやすい等の観点から、メカニカルミリング法が好ましい。メカニカルミリング法は湿式で行っても乾式で行っても良い。湿式のメカニカルミリング法は、ボールミル機等の容器に電解質原料とともに液体を投入することにより行うことができる。

30

【0027】

メカニカルミリング法は、電解質原料に機械的エネルギーを付与しながら非晶質化する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に遊星型ボールミルが好ましい。所望の硫化物固体電解質材料を効率良く得ることができるからである。

40

【0028】

また、メカニカルミリング法の各種条件は、電解質原料を非晶質化し、硫化物固体電解質材料を得ることができるように設定する。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、容器に電解質原料及び粉碎用ボールを加え、所定の回転数及び時間で処理を行う。一般的に、回転数が多いほど、硫化物固体電解質材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、硫化物固体電解質材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm～500rpmの範囲内、中でも250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内、中でも1時間～50時間の範囲内であることが好ま

50

しい。また、ボールミルに用いられる容器及び粉碎用ボールの材料としては、例えば ZrO_2 及び Al_2O_3 等を挙げることができる。また、粉碎用ボールの径は、例えば 1 mm ~ 20 mm の範囲内である。

【0029】

2. ガスフロー加熱工程 (S2)

ガスフロー加熱工程 (以下、単に「S2」ということがある。) は、S1 後に、上記硫化物固体電解質材料を単体硫黄と化学結合可能なガス (以下、「S 反応性ガス」ということがある。) のフロー中で、上記単体硫黄の融点以上の温度で加熱する工程である。

【0030】

S2 において、硫化物固体電解質材料を S 反応性ガスのフロー中で、単体 S の融点以上の温度で加熱することにより、硫化物固体電解質材料に含まれる単体 S の大部分を除去し、硫化物固体電解質中に残留する単体 S 量を従来よりも低減することが可能となる。

10

そのメカニズムは以下の (1) ~ (4) のように考えられる。

(1) 硫化物固体電解質材料を単体 S の融点以上の温度で加熱することにより、硫化物固体電解質材料に含まれる単体 S が融解し、硫化物固体電解質材料の表面に溶出する。

(2) (1) において硫化物固体電解質材料の表面に溶出した液体の単体 S は、硫化物固体電解質材料の表面から揮発する。

(3) (1) において硫化物固体電解質材料の表面に溶出した液体の単体 S は、フロー中の S 反応性ガスと化学反応してガス状化合物を生成する。

(4) (2) において揮発した単体 S 及び (3) において生成したガス状化合物は、フローに乗ってフローの下流側に運ばれ、硫化物固体電解質材料から除去される。

20

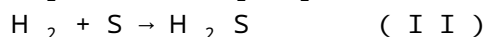
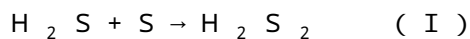
【0031】

S2 は、S 反応性ガスのフロー中で行うことを要する。上記メカニズム (3) に示した通り、硫化物固体電解質材料の表面に溶出した液体の単体 S と化学反応させるためである。また、上記メカニズム (4) に示した通り、揮発した単体 S、及び、単体 S と S 反応性ガスとが化学反応して生成したガス状化合物をフローの下流側へと運び、硫化物固体電解質材料から除去するためである。

【0032】

S 反応性ガスは、単体 S と化学結合可能なガスであれば特に限定されないが、硫化物固体電解質材料を酸化し、劣化させることを防止するため、還元性のガスであることが好ましい。単体 S と化学結合可能な還元性のガスとしては、例えば、 H_2S ガス、 H_2 ガス等が挙げられ、低還元性の観点から、 H_2S ガスが好ましい。S 反応性ガスが H_2S ガス、 H_2 ガスである場合、上記メカニズム (3) における化学反応として、それぞれ以下の式 (I)、(II) の反応が起き、ガス状化合物として、それぞれ H_2S_2 、 H_2S が生成すると考えられる。なお、式 (I) で生成する H_2S_2 は不安定な化合物であり、フローの下流側に運ばれて硫化物固体電解質材料から除去された後、すぐに H_2S と S とに分解すると考えられる。

30



【0033】

S2 において、S 反応性ガスを不活性ガスと混合してフローさせてもよい。不活性ガスとしては、例えば、Ar ガス、He ガス、 N_2 ガス等を挙げることができる。S2 において、S 反応性ガスと不活性ガスとを混合してフローさせる形態における S 反応性ガスの濃度は、例えば、0.1% ~ 100% が好ましい。

40

S2 においてフローさせるガスの流量 (S 反応性ガスと不活性ガスとを混合してフローさせる形態においては、混合ガスの総流量) は特に限定されないが、例えば、0.1 ml/min ~ 5000 ml/min が好ましい。

【0034】

S2 における加熱は、単体 S の融点以上の温度で行うことを要する。上記メカニズム (1) に示した通り、硫化物固体電解質材料に含まれる単体 S を融解し、硫化物固体電解質

50

材料の表面に溶出させるためである。また、上記メカニズム(2)に示した通り、溶出した液体の単体Sを、硫化物固体電解質材料の表面から揮発させるためである。なお、上記メカニズム(3)に示した単体SとS反応性ガスとの化学反応は、常温では起こりにくい、単体Sの融点以上の温度においては起こりやすくなっていると考えられる。

【0035】

本開示における「単体硫黄の融点」とは、硫化物固体電解質材料に含まれる単体Sの融点を意味し、融点の異なる複数の単体Sの同素体が含まれている場合には、最も融点の低い同素体の融点を意味する。単体硫黄には30以上の同素体が存在するが、融点を有する単体硫黄として、一般的には環状のS₈硫黄が知られている。S₈硫黄には、α硫黄(斜方硫黄、融点112.8)、β硫黄(単斜硫黄、融点119.6)、γ硫黄(単斜硫黄、106.8)の3つの結晶形が存在する。硫化物固体電解質材料に含まれる単体Sの同素体は、硫化物固体電解質材料の組成によっても異なると考えられるが、融点の異なる複数の単体Sの同素体が含まれている場合には、少なくとも、含まれる単体Sの最も低い融点以上の温度にS₂の加熱温度を設定する。含まれる単体Sの最も高い融点以上の温度にS₂の加熱温度を設定すると、よりS量を低減することができるので、より好ましい。なお、含まれる単体Sの同素体が不明である場合には、含まれる可能性のある最も高い同素体の融点以上、つまりβ硫黄の融点(119.6)以上の温度でS₂を行えば確実に本願の効果を達成することができる。

10

【0036】

S₂において、単体硫黄の融点以上の温度且つ硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱することにより、硫化物固体電解質材料を結晶化させ、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得ることができる。一般的に、硫化物固体電解質材料の結晶化温度は、単体硫黄の融点よりも高い温度である。よって、S₂において、単体硫黄の融点以上且つ硫化物固体電解質材料の結晶化温度未満の温度で加熱することにより、S₂後に非晶質の硫化物固体電解質を得ることができ、硫化物固体電解質材料の結晶化以上の温度で加熱することにより、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得ることができる。硫化物固体電解質がガラスセラミックスであるか否かは、例えば、X線回折法により確認することができる。

20

硫化物固体電解質材料の結晶化温度は、示差熱分析(DTA)により決定することができる。硫化物固体電解質材料の結晶化温度は、硫化物固体電解質材料の組成によって異なるが、例えば、130以上250以下の範囲内である。

30

【0037】

S₂における加熱の温度の上限は、特に限定されるものではないが、加熱の温度が高すぎると、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質にLiイオンの伝導性が低い結晶相(低Liイオン伝導相と称する。)が生成するため、低Liイオン伝導相の生成温度未満で加熱することが好ましい。低Liイオン伝導相の生成温度は、CuKα線を用いたX線回折測定により特定することができる。低Liイオン伝導相の生成温度は、硫化物固体電解質材料の組成によって異なるが、例えば、230以上500以下の範囲内である。

【0038】

S₂における加熱の時間は、単体硫黄の残留量を低減することが可能な時間であれば特に限定されず、例えば、5分以上5時間以下であることが好ましく、10分以上4.5時間以下であることがより好ましい。加熱の方法は特に限定されるものではないが、例えば、焼成炉を用いる方法を挙げることができる。

40

【0039】

S₂において、単体Sの残留量を低減するために必要な加熱の時間は、硫化物固体電解質材料を結晶化するために十分な時間である。よって、S₂において、硫化物固体電解質材料を、該硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱することにより、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得ることができる。

【0040】

本開示において、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得たい場合には、S₂

50

において硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱することにより、単体Sの除去と同時に、硫化物固体電解質材料の結晶化を行うことができる。よって、別途、硫化物固体電解質材料を結晶化する工程を行う必要がないため、簡易な工程で、単体硫黄の残留量が低減されたガラスセラミックスである硫化物固体電解質を製造することが可能である。

なお、単体Sの融点以上且つ硫化物固体電解質材料の結晶化温度未満の温度でS2を行った後、さらに、硫化物固体電解質材料の結晶化温度以上の温度で加熱を行い、ガラスセラミックスである硫化物固体電解質を得てもよい。また、例えば、S2の前半を単体硫黄の融点以上且つ硫化物固体電解質材料の結晶化温度未満の温度で行い、後半を硫化物固体電解質材料の結晶化温度未満の温度以上の温度で行う形態のように、S2の途中で加熱の温度を変更する形態としてもよい。

10

【0041】

3. 熱処理工程 (P1)

S10は、S1の前に、上記硫化物に熱処理を施す熱処理工程(以下、単に「P1」ということがある。)を有することが好ましい。

【0042】

上述の通り、電解質原料として用いられる硫化物は、保管時に劣化して一部が不純物に変化する(例えばP₂S₅は、P₄S₉、P₄S₇に変化する。)ことが知られている。P1を有する形態によれば、純度が低下した硫化物に熱処理を施すことにより、不純物を元の硫化物に戻し、原料として用いる硫化物の純度を高めることが可能である。また、P1により純度を高めた硫化物を原料としてS1及びS2を行うことにより、硫化物固体電解質中に残留する単体硫黄の量をさらに低減し、これにより該硫化物固体電解質を用いた全固体電池の容量維持率をさらに向上させることが可能である。

20

【0043】

P1において、熱処理を施す温度は、純度を高めたい硫化物の相図に基づいて決定することができる。具体的には、相図において、多硫化物の融点以上の温度範囲で熱処理を施すことが好ましい。例えば、H. Vincent, Bull. Soc. Chim. Fr., 12(1972)4517.等には、P-S相図が記載されている。例えば、P1において硫化物としてP₂S₅に熱処理を施す形態においては、P-S相図において、P₂S₅(P₄S₁₀)よりSが多い多硫化物の融点以上の温度範囲である80 ~ 320 で熱処理を施すことが好ましい。

30

【0044】

P1における熱処理は、不活性ガスの減圧下又は高真空下で行うことが好ましい。熱処理の雰囲気構成する不活性ガスは特に限定されないが、Arガス、Heガス、N₂ガス等を上げることができる。

【0045】

P1における熱処理の時間は、硫化物の純度を高めることが可能な時間であれば特に限定されず、例えば、30分以上24時間以下であることが好ましい。熱処理の方法は特に限定されるものではないが、例えば、真空熱処理炉等を用いる方法を挙げることができる。

【0046】

40

4. 微粒化工程 (P2)

S10は、S1後且つS2前に、硫化物固体電解質材料を微粒化する微粒化工程(以下、単に「P2」ということがある。)を有することが好ましい。

【0047】

P2を有する形態によれば、微粒化した硫化物固体電解質を得ることができるため、該硫化物固体電解質を用いた全固体電池の反応抵抗を低減することが可能となる。また、硫化物固体電解質材料を微粒化し、比表面積を増大させた後にS2に供することができるため、S2において硫化物固体電解質材料とS反応性ガスとの接触面積を増大させることができ、S2における単体Sの除去効果を高めることができる。よって、硫化物固体電解質中に残留する単体Sの量をさらに低減し、これにより該硫化物固体電解質を用いた全固体

50

電池の容量維持率をさらに向上させることが可能である。

【0048】

P2において、硫化物固体電解質材料を微粒化する方法は特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、ビーズミルやボールミル等のメディア型粉砕のほか、ジェット粉砕やキャピテーション粉砕等によって硫化物固体電解質材料を微粒化することができる。微粒化の条件（粉砕条件）は、硫化物固体電解質材料を所望の粒子径に粉砕することができるように設定する。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、硫化物固体電解質材料、溶媒、添加物、及び、粉砕用ボールを加え、所定の回転数及び時間で粉砕処理を行う。遊星型ボールミルを用いる場合、P2における粉砕用ボールのボール径（φ）は特に限定されない。粉砕用ボールのハンドリングを容易にする等の観点から、粉砕用ボールのボール径は0.05mm以上とすることができ、0.1mm以上とすることが好ましい。また、粉砕用ボールの材質は、不純物の少ない硫化物固体電解質が得られるものであれば特に限定されず、例えばZrO₂製やAl₂O₃製とすることができ、また、硫化物固体電解質材料を所望の粒子径に粉砕しやすい形態にする等の観点から、粉砕用ボールのボール径は5mm以下とすることができ、1mm以下とすることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数は、例えば、100rpm以上400rpm以下とすることが好ましく、150rpm以上300rpm以下とすることがより好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば、1時間以上100時間以下とすることができる。

10

【0049】

本開示の製造方法において、微粒子状の硫化物固体電解質を得やすい形態にする等の観点から、P2は、湿式のメディア型粉砕処理であることが好ましい。そして、下記式（1）で定義される、湿式のメディア型粉砕処理における硫化物固体電解質材料の単位重量当たりの総粉砕エネルギーEが、50kJ・sec/g以上4000kJ・sec/g以下であることが好ましく、400kJ・sec/g以上2000kJ・sec/g以下であることがより好ましく、450kJ・sec/g以上2000kJ・sec/g以下であることが特に好ましい。

$$E = 1 / 2 n m v^2 / s \cdot t \quad \dots \text{式 (1)}$$

式（1）において、nはメディアの数（個）、mはメディア1個当たりの重量（kg）、vはメディアの速度（m/s）、sは硫化物固体電解質材料の量（g）、tは処理時間（秒）である。式（1）は、メディア（例えばビーズ、ボール）の運動エネルギーが、全て硫化物固体電解質材料の粉砕に用いられたと仮定した場合の総粉砕エネルギーを示している。

20

30

なお、メディアの速度vは、メディア型粉砕処理の種類に応じて、適宜求めることができる。例えば遊星型ボールミルである場合、メディアの速度vは下記式（2）で求めることができる。

$$v = d \pi R \alpha / 1000 / 60 \quad \dots \text{式 (2)}$$

式（2）において、dはポット（容器）の直径（mm）、Rは台盤回転数（rpm）、αは自公転比である。

【0050】

一方、粉砕処理がキャピテーション粉砕である場合、回転数は、例えば1000rpm以上3000rpm以下にすることが好ましい。また、流量は、例えば1.0g/min以上3.0g/min以下にすることが好ましい。

40

【0051】

さらに、本開示の製造方法では、微粒子状の硫化物固体電解質のイオン伝導度を高めやすい形態にする等の観点から、湿式のメディア型粉砕処理に用いる溶媒、添加剤、及び、硫化物固体電解質材料の合計質量に占める硫化物固体電解質材料の質量の割合Xを、0.1 X 0.35とすることが好ましい。P2が湿式のメディア型粉砕処理である場合、S1において、硫化物固体電解質材料を合成する場合に使用可能な溶媒と同様の溶媒をP2で用いることができ、この溶媒が入った容器に添加剤（例えば、エーテル化合物、エス

50

テル化合物、ニトリル化合物等の、硫化物固体電解質材料の付着及び造粒を防止可能な化合物。)を加え、さらに、S 1 で準備した硫化物固体電解質材料及びメディアを入れた後、湿式のメディア型粉碎処理に供することができる。また、硫化水素の発生(硫化物固体電解質の劣化)を抑制しやすい形態にするため、上記溶媒は、水分量が少ないことが好ましい。

【0052】

P 2 後に得られる微粒子状の硫化物固体電解質材料の平均粒径(D_{50})は、特に限定されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。ここで、平均粒径(D_{50})としては、例えば、レーザー回折・散乱法に基づく粒子径分布測定装置によって測定した体積基準の粒子径分布において、微粒子側からの累積50体積%に相当するメジアン径を採用することができる。

10

【0053】

5. 洗浄工程(P 3)

S 10 は、S 2 後に得られる硫化物固体電解質を有機溶媒で洗浄する洗浄工程(以下、単に「P 3」ということがある。)を有することが好ましい。

【0054】

特許文献1に記載の技術では、硫化物固体電解質中に残留する単体S量が多い状態で洗浄しているため、有機溶媒の中に溶けた単体Sがまた硫化物固体電解質の表面に付着してしまい、硫化物固体電解質表面の単体S量は増加してしまう虞があった。一方、S 2 後にP 3を行う形態によれば、S 2により単体S量が十分に低減され、硫化物固体電解質中にほとんど単体Sが含まれない状態で洗浄をすることができるため、P 3により有機溶媒の中に溶けた単体Sがまた硫化物固体電解質の表面に付着し難く、硫化物固体電解質の単体S量をさらに低減し、容量維持率をさらに向上させることが可能となる。

20

【0055】

P 3における洗浄方法は特に限定されず、S 2後に得られる硫化物固体電解質と有機溶媒とを混合することにより行うことができる。また、硫化物固体電解質と有機溶媒の混合物を、公知の攪拌手段により攪拌してもよい。攪拌手段としては、例えば、振動方式、羽根攪拌方式、容器回転方式等が挙げられる。

【0056】

P 3に用いる有機溶媒としては、硫化物固体電解質から単体Sを抽出可能なものであれば特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、二硫化炭素等が好ましい。

30

【0057】

P 3における有機溶媒の使用量は、S 2後に硫化物固体電解質中に僅かに残留する単体Sを抽出することが可能な量であれば特に限定されない。例えば、有機溶媒及び硫化物固体電解質の合計質量に占める硫化物固体電解質の質量の割合Yが、 $0.01 \leq Y \leq 0.5$ となる量の有機溶媒を使用することが好ましい。

【0058】

P 3において洗浄を行う時間は、S 2後に硫化物固体電解質中に僅かに残留する単体Sを抽出することが可能な時間であれば特に限定されないが、例えば、10分~48時間が好ましい。

40

【0059】

P 3後には、有機溶媒と硫化物固体電解質との混合物から有機溶媒を除去する工程を行うことが好ましい。有機溶媒を除去する方法は特に限定されないが、ろ過、加熱乾燥等が挙げられる。なお、加熱乾燥により有機溶媒を除去する場合、低Liイオン伝導相の生成し、Liイオン伝導性が低下することを防止するため、低Liイオン伝導相の生成温度未満の温度で加熱することが好ましい。

【実施例】

【0060】

50

[硫化物固体電解質の作製]

< 実施例 1 >

(合成工程)

電解質原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業製、純度 99.9%。以下において同じ。)、五硫化二リン (P_2S_5 、Aldrich 製、純度 99.9%。以下において同じ。)、臭化リチウム (LiBr 、高純度化学研究所製、純度 99.9%。以下において同じ。)、及びヨウ化リチウム (LiI 、Aldrich 製、純度 99.9%。以下において同じ。)を用いた。これらの電解質原料を、モル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiBr} : \text{LiI} = 56.25 : 18.75 : 15 : 10$ となるように秤量した。秤量した電解質原料をトリデカンとともに、遊星型ボールミル機の容器 (45 ml、 ZrO_2 製) に投入し、さらに直径 5 mm の ZrO_2 ボールを容器へ投入し、容器を完全に密閉した。290 rpm で 20 時間に亘ってメカニカルミリングを行うことにより、電解質原料を非晶質化し、硫化物固体電解質材料 75 ($0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5$) $\cdot 15\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI}$ を合成した。メカニカルミリング終了後に、容器から 75 ($0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5$) $\cdot 15\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI}$ を回収し、80 で真空乾燥してトリデカンを除去することにより硫化物固体電解質材料 75 ($0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5$) $\cdot 15\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI}$ を得た。

10

【 0061 】

(微粒化工程)

合成工程後の容器から回収した硫化物固体電解質材料 75 g と、脱水ヘブタン (キシダ化学製) 120 g 及び脱水 n-ブチルエーテル (キシダ化学製) 80 g と、 ZrO_2 製粉砕メディア (粒径 $\Phi 0.3\text{ mm}$) 400 g とを ZrO_2 製ポットに投入し、ポットを完全に密閉した (Ar 雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (FRITSCHE 製 P-5) に取り付け、150 rpm で 22 時間に亘って湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物固体電解質材料を微粒化した。

20

【 0062 】

(乾燥工程)

微粒化後の材料から粉砕メディアを分離して得た硫化物固体電解質材料スラリーを、120 に設定したホットプレートで 3 時間乾燥し、平均粒径 (D_{50}) $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の硫化物固体電解質材料を得た。ここで、平均粒径 (D_{50}) としては、レーザー散乱・回折式粒度分布測定機 (日機装製マイクロトラック MT 3300EXII) で測定した体積基準の粒子径分布において、微粒子側からの累積 50 体積% に相当するメジアン径を採用した。

30

【 0063 】

(ガスフロー加熱工程)

乾燥した硫化物固体電解質材料 15 g を 2 口丸底フラスコに投入し、ガス ($\text{H}_2\text{S} : 150\text{ mL/min}$ 、 $\text{Ar} : 150\text{ mL/min}$ の混合ガス) を流通させながら、200 のオイルバスで 3 時間加熱し、実施例 1 に係る硫化物固体電解質を得た。

【 0064 】

< 実施例 2 >

40

ガスフロー加熱工程の後に、以下に示す洗浄工程及び乾燥工程を行った以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2 に係る硫化物固体電解質を得た。

(洗浄工程)

ガスフロー加熱工程の後に得られた硫化物固体電解質 15 g を、有機溶媒 (キシダ化学製脱水トルエン) 150 g / 回を用いて 3 回洗浄した。

(乾燥工程)

洗浄工程後に 12 時間静置した後、120 のホットプレートで 1 時間乾燥した。

【 0065 】

< 実施例 3 >

合成工程の前に、以下に示す熱処理工程を行った以外は実施例 2 と同様に、実施例 3 に

50

係る硫化物固体電解質を得た。

(熱処理工程)

硫化物固体電解質の原料である P_2S_5 50 g を密閉容器に投入し、圧力を full vacuum に設定し、200 の伝熱ヒータで10時間加熱した。

(純度測定)

熱処理工程の前後の P_2S_5 の純度を液体 $P-NMR$ により測定したところ、熱処理工程前に約50%であった純度が、熱処理工程後に約80%に向上していた。

【0066】

< 比較例 1 >

ガスフロー加熱工程に代えて、以下に示す減圧加熱工程を行った以外は実施例 1 と同様に、比較例 1 に係る硫化物固体電解質を得た。

(減圧加熱工程)

乾燥した硫化物固体電解質 15 g を密閉容器に投入し、圧力 500 Pa の減圧下、200 のオイルバスで3時間加熱した。

【0067】

< 比較例 2 >

比較例 1 の減圧熱処理工程の後に、実施例 2、3 で行った洗浄工程及び乾燥工程を行った以外は比較例 1 と同様に、比較例 2 に係る硫化物固体電解質を得た。

【0068】

[分析]

< 単体 S 残留量分析 (TPD - MS 分析) >

実施例 1 ~ 3、比較例 1、2 で作製した硫化物固体電解質中の単体 S 残留量を TPD - MS 分析によって測定した。使用した装置及び測定条件を以下に示す。結果を表 1 に示す。

島津製作所製 GC / MS QP5050A (4)

昇温速度 10 / min

温度 25 ~ 500 で

希釈ガス He 50 mL / min

【0069】

< 電池寿命評価 (圧粉コイン電池) >

(電池作製)

以下に示すように圧粉コイン電池 (全固体電池) を作製し、電池評価を行った。実施例 1 ~ 3、比較例 1、2 に係る硫化物固体電解質は、正極合剤層、負極合剤層にそれぞれ用いた。

正極活物質として $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 粒子 (活物質粒子) を、 $LiNbO_3$ (酸化物系固体電解質) により被覆した複合粒子を、硫化物固体電解質として実施例 1 ~ 3、比較例 1、2 のいずれかに係る硫化物固体電解質を、導電性材料として気相成長炭素繊維 (V G C F) を、結着剤として P V d F を、それぞれ準備した。これら正極活物質、硫化物固体電解質、導電性材料 (V G C F)、及び結着剤 (P V d F) を、正極活物質 : 硫化物固体電解質 : 導電性材料 : 結着剤 = 84 . 0 重量% : 13 . 4 重量% : 1 . 3 重量% : 1 . 3 重量% となるように混合し、正極合剤を調製した。

セパレータ層 (固体電解質層) の材料として、硫化物固体電解質材料 75 ($0.75 Li_2S \cdot 0.25 P_2S_5$) $\cdot 15 LiBr \cdot 10 LiI$ 粒子を準備した。

負極活物質として天然黒鉛を、硫化物固体電解質として実施例 1 ~ 3、比較例 1、2 のいずれかに係る硫化物固体電解質を、結着剤として P V d F を、それぞれ準備した。負極活物質、硫化物固体電解質、及び結着剤 (P V d F) を、負極活物質 : 硫化物固体電解質 : 結着剤 = 54 . 3 重量% : 44 . 9 重量% : 0 . 8 重量% となるように混合し、負極合剤を調製した。

まず、固体電解質層の材料である 75 ($0.75 Li_2S \cdot 0.25 P_2S_5$) $\cdot 15 LiBr \cdot 10 LiI$ 粒子の圧粉体を形成した。次に、当該圧粉体の一方の面に正極合剤

を、他方の面に負極合剤を、それぞれ配置し、プレス圧 $6 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ 、プレス時間 1 分間で平面プレスし、積層体を得た。このとき得られた積層体において、正極合剤層の厚さは $41 \mu\text{m}$ 、負極合剤層の厚さは $53 \mu\text{m}$ であり、セパレータ層の厚さは $15 \mu\text{m}$ であった。当該積層体を、積層方向に 15 MPa の圧力で拘束することにより、圧粉コイン電池を作製した。

【0070】

(電池評価：容量維持率測定)

正極からリチウムイオンを脱離(放出)させる過程を「充電」、正極にリチウムイオンを挿入(吸蔵)させる過程を「放電」とし、充放電試験装置(北斗電工社製、HJ-1001 SM8A)を使用して、充放電試験を行った。電流値を $1/3 \text{ C}$ (0.615 mA) とし、温度 25°C で、 3 V (放電) から 4.37 V (充電) の範囲で充電及び放電を繰り返し、3 サイクル目の放電容量を初期容量とした。その後、温度 60°C 、充電電位 4.1 V で 28 日間保存した後、初期と同様に保存後の放電容量を測定し、初期容量に対する保存後の容量の比を容量維持率とした。結果を表 1 に示す。

(容量維持率) = (保存後 CC 放電容量) / (初期 CC 放電容量) $\times 100$ (%)

【0071】

【表 1】

表 1 単体 S 量及び容量維持率の測定結果

	単体 S 量 [ppmw]	容量維持率 [%]
実施例 1	188	94.3
実施例 2	73	94.7
実施例 3	104	95.3
比較例 1	1149	92.9
比較例 2	830	92.4

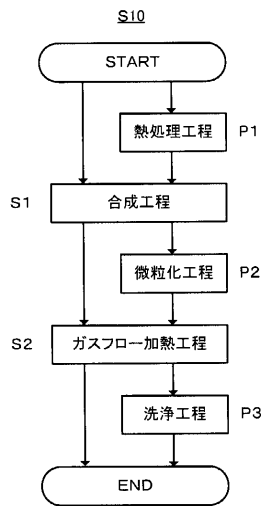
【0072】

[結果]

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 3 に係る硫化物固体電解質は、比較例 1、2 に係る硫化物固体電解質よりも単体 S 量が大幅に低減されており、容量維持率が向上していた。硫化物固体電解質中に含まれる単体 S は充電状態における負極活物質と反応すると考えられ、実施例 1 ~ 3 では比較例 1、2 よりも硫化物固体電解質に含まれる単体 S 量を低減することにより、単体 S と負極活物質との反応が抑制され、容量維持率が向上したと考えられる。

。

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ14 AM12 CJ02 CJ12 CJ28 HJ02 HJ14