

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/167302 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C03C 10/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061952
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 13 日(13.04.2016)
- (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 2015-085342 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 油谷 亮 (ABURATANI, Ryo); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 岩原昌宏 (IWAHARA, Masahiro); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 山川 文雄 (YAMAKAWA, Fumio); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 柳 拓男 (YANAGI, Takuo); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 田中 拓海 (TANAKA, Takumi); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

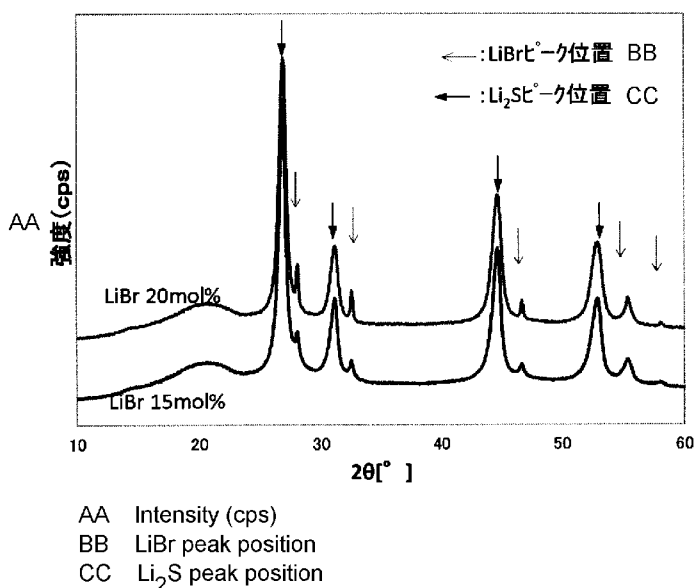
- (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE AND SULFUR-BASED MATERIAL

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質の製造方法及び硫黄系材料

[図2]



(57) Abstract: Provided are: a method for producing a sulfide solid electrolyte having high Li ion conductivity, which is capable of considerably reducing the production time; and a sulfur-based material which is able to be used in this method for producing a sulfide solid electrolyte. The present invention relates to: a method for producing a sulfide solid electrolyte containing elemental lithium, elemental sulfur, elemental phosphorus, elemental iodine and elemental bromine, which comprises mixing and pulverization of lithium sulfide and lithium bromide, subsequent addition of phosphorus sulfide and lithium iodide and reaction of these components; and a sulfur-based material.

(57) 要約: 製造時間を大幅に短縮することができる Li イオン伝導度の高い硫化物固体電解質の製造方法及び当該硫化物固体電解質の製造方法に用いることができる硫黄系材料を提供する。本発明は、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させることを

含む、リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法、並びに硫黄系材料に関する。

WO 2016/167302 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 硫化物固体電解質の製造方法及び硫黄系材料

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質の製造方法及び硫黄系材料に関する。

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、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。該電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付け及び短絡防止のための構造、並びに材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト及び生産性に優れると考えられている。更に、このような固体電解質層に用いられる固体電解質として、硫化物固体電解質が知られている。

[0004] 硫化物固体電解質は、 Li イオン伝導度が高いため、電池の高出力化を図る上で有用であり、従来から種々の研究がなされている。

例えば、特許文献 1 には、原料である硫化リチウム、五硫化二リン、及びヨウ化リチウムを同時に混合して製造された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 系の硫化物固体電解質が開示されている。また、特許文献 2 には、硫化リチウムと五硫化二リンとを混合、粉碎して得られた反応物に、ヨウ化リチウムを加えて製造された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 系の硫化物固体電解質が開示されており、特許文献 3 には、硫化リチウムと五硫化二リンとを混合、粉碎して得られた反応物に、臭化リチウムを加えて製造された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 系の硫化物固体電解質が開示されている。また、特許文献 2 には、原料を混合する順番は特に限定されないことも記載されている。更に、非特許文献 1

には、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合し、得られた混合物に、五硫化ニリンを加えて製造された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 系の硫化物固体電解質も開示されている。

[0005] また、特許文献4及び特許文献5には、原料である硫化リチウム、五硫化ニリン、ヨウ化リチウム、及び臭化リチウムを同時に混合して製造された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 系の硫化物固体電解質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-048971号公報
特許文献2：特開2013-201110号公報
特許文献3：WO2014/010169号公報
特許文献4：WO2014/208180号公報
特許文献5：WO2014/208239号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Mater Renew Sustain Energy (2014)

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の実施例で使用する製造装置を示す図である。
[図2]参考例1及び参考例2で得られた混合粉砕物のX線回折スペクトルである。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1～3、及び非特許文献1に記載された硫化物固体電解質では、 Li イオン伝導度が十分なものではなかった。

一方、特許文献4及び特許文献5に記載された $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 系の硫化物固体電解質により、従来よりもイオン伝導度を向上させることができたが、本系の硫化物固体電解質は、製造に長時間を要するとい

う問題があった。

[0010] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、製造時間を大幅に短縮することができる $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 系の硫化物固体電解質の製造方法、及び当該硫化物固体電解質の製造方法に用いることができる硫黄系材料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

[0011] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、五硫化ニリン及びヨウ化リチウムを加えて反応させることにより、リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造時間を大幅に短縮させることができることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0012] すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]を提供する。

[1] 硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させることを含む、リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法。

[2] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物の、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折において、該臭化リチウム由来の回折ピークが観測されない、上記[1]に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[3] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物の、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折において、該硫化リチウム由来の回折ピークが観測される、上記[1]又は[2]に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[4] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物が、該硫化リチウムと該臭化リチウムとの固溶体を含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[5] 前記粉碎と前記反応とを、同一の有機溶媒中で行なう、上記[1]～

〔４〕のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。

〔６〕リチウム元素と、硫黄元素と、臭素元素とを含み、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、硫化リチウム由来の回折ピークが観測され、臭化リチウム由来の回折ピークが観測されない、硫黄系材料。

〔７〕前記硫化リチウム由来の回折ピークの他に、回折ピークが観測されない、上記〔６〕に記載の硫黄系材料。

〔８〕上記〔６〕又は〔７〕に記載の硫黄系材料と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させることを含む、リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法。

発明の効果

〔0013〕 本発明によれば、製造時間を大幅に短縮することができるＬｉイオン伝導度の高い硫化物固体電解質の製造方法及び当該硫化物固体電解質の製造方法に用いることができる硫黄系材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0014〕〔硫化物固体電解質の製造方法〕

本発明のリチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法は、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させること（工程）を含む。

ここで、本発明における各工程の中には、本明細書中で説明した以外の工程が含まれていてもよく、それらを排除するものではない。

また、本発明では、X線回折測定においてX線回折パターンが実質的に原料由来のピーク以外のピークを示さないハローパターンである硫化物固体電解質を「硫化物ガラス」と呼ぶものとする。一方、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を、「硫化物ガラスセラミックス」と呼ぶものとする。なお、これらにおいて原料由来のピークの有無は問わないものとする。

以下、本発明について詳細に説明する。

[0015] 本発明の硫化物固体電解質の製造方法では、まず、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎する。

上記硫化リチウム (Li_2S) は、特に制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、特開平 7-330312 号公報、特開平 9-283156 号公報、特開 2010-163356 号公報、特願 2009-238952 (特開 2011-84438 号公報) に記載の方法により製造することができる。

具体的には、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる (特開 2010-163356 号公報)。

また、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で反応させて、水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成できる (特願 2009-238952 (特開 2011-84438 号公報))。

[0016] 上記硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が 0.15 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 質量%以下であり、かつ、N-メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が 0.15 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.1 質量%以下である。硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が 0.15 質量%以下であると、該硫化リチウムを原料として得られる硫化物ガラスは、ガラス状電解質 (完全非晶質) となる。一方、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が 0.15 質量%を越えると、該硫化リチウムを原料として得られる硫化物ガラスは、最初から結晶化物となるおそれがある。

また、硫化リチウム中に含まれる N-メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が 0.15 質量%以下であると、N-メチルアミノ酪酸リチウムの劣化物による、該硫化リチウムを用いて製造したリチウムイオン電池のサイクル性能の低下を抑えることができる。

このように不純物が低減された硫化リチウムを用いると、高 Li^+ イオン伝導性の硫化物固体電解質を得ることができる。

[0017] 上述した特開平7-330312号公報及び特開平9-283156号公報に基づいて硫化リチウムを製造した場合、硫化リチウムが硫黄酸化物のリチウム塩等を含むため、精製することが好ましい。

一方、特開2010-163356号公報に記載の硫化リチウムの製造方法により製造した硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩等の含有量が非常に少ないため、精製せずに用いてもよい。

好ましい精製法としては、例えば、国際公開WO2005/40039号パンフレットに記載された精製法等が挙げられる。具体的には、上記のようにして得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用い、 100°C 以上の温度で洗浄する。

[0018] 上記硫化リチウムには、原料の水酸化リチウムが残留していてもよいが、残留量は少ないことが好ましい。上記硫化リチウム中に含まれる水酸化リチウムの含有量は、好ましくは 0.5 重量%以下、より好ましくは 0.3 重量%以下、更に好ましくは 0.1 重量%以下である。 0.5 重量%以下とすることにより、得られる硫化物固体電解質の Li^+ イオン伝導度を向上させることができる。

なお、上記硫化リチウム中に含まれる水酸化リチウム含有量の下限值については、特に制限はないが、例えば、 0.001 重量%程度であればよい。

[0019] 上記硫化リチウムの比表面積は、好ましくは $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $12.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積の上限は特に制限されないが、通常 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

上記硫化リチウムの比表面積は、例えばガス吸着装置（AUTOSORB 6、シスメックス株式会社製）を用いてBET法で測定できる。また、BET法は窒素ガスを用いてもよく（窒素法）、クリプトンガスを用いてもよい（クリプトン法）。なお、比表面積が小さい場合は、通常クリプトン法により測定する。

また、上記硫化リチウムの細孔容積は比表面積と同じ装置で測定でき、相対圧 P/P_0 が 0.99 以上の測定点から、0.99 に内挿して求めたものを使用できる。装置の測定下限は 0.001 ml/g である。上記硫化リチウムの細孔容積は、好ましくは 0.01 ml/g 以上である。細孔容積の上限は特に限定されないが、通常 1.0 ml/g 以下である。

なお、上記硫化リチウムの純度は、例えば、電位差滴定法により測定することができる。

[0020] 上記臭化リチウムは、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0021] 上記硫化リチウム (Li_2S) 及び上記臭化リチウム (LiBr) の合計に対する LiBr の割合 ($\text{LiBr}/(\text{Li}_2\text{S} + \text{LiBr})$) は、特に限定されるものではなく、任意の割合を採用することができるが、高 Li イオン伝導度を有する硫化物固体電解質を得る観点から、上記 LiBr の割合は、好ましくは $10 \text{ mol}\%$ ~ $40 \text{ mol}\%$ 、より好ましくは $15 \text{ mol}\%$ ~ $30 \text{ mol}\%$ 、更に好ましくは $20 \text{ mol}\%$ ~ $25 \text{ mol}\%$ である。

[0022] 上記硫化リチウムと上記臭化リチウムとを混合、粉砕した混合粉砕物は、当該硫化リチウムと当該臭化リチウムとから形成された、硫化リチウムと臭化リチウムとの固溶体を含むことが好ましい。

ここで、固溶体とは、一般的に 2 種類以上の金属元素が互いに溶け合い、全体が均一の固相となっているものをいう。

[0023] また、上記硫化リチウムと上記臭化リチウムとを混合、粉砕した混合粉砕物の、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折において、当該臭化リチウム由来の回折ピークが観測されないことが好ましい。

一方、上記硫化リチウムと上記臭化リチウムとを混合、粉砕した混合粉砕物の、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折において、当該硫化リチウム由来の回折ピークは観測されてもよい。

なお、上記臭化リチウム由来の回折ピークは、 $2\theta = 28.1^\circ$ 、 32.5° 、 46.7° 、 55.4° 付近に現れ、上記硫化リチウム由来の回折ピ

ークは、 $2\theta = 26.8^\circ$ 、 31.0° 、 44.6° 、 52.8° 付近に現れる。

[0024] 上記硫化リチウム (Li_2S) と上記臭化リチウム (LiBr) とを混合、粉砕する方法は特に限定されないが、後述するメカニカルミリング法（以下、メカニカルミリングを「MM」、メカニカルミリング法を「MM法」ともいう）、及びスラリー法のうち、ビーズミル等の粉砕槽と攪拌槽（反応槽ともいう）との間で循環させる方法を用いることが好ましい。

具体的には、 Li_2S 及び LiBr を、有機溶媒中で粉砕しつつ反応させるステップと、 Li_2S 及び LiBr を、有機溶媒中で必要に応じて攪拌して反応させるステップとを交互に行う。

例えば、粉砕機中で、 Li_2S 及び LiBr を有機溶媒中で粉砕しつつ反応させて混合粉砕物を合成し、別途、反応槽中で、 Li_2S 及び LiBr を有機溶媒中で必要に応じて攪拌して反応させて混合粉砕物を合成し、反応中の Li_2S 及び LiBr を、粉砕機と反応槽との間を循環させる。

[0025] 上記粉砕に要する時間は、好ましくは50時間以内とすることができ、より好ましくは20時間以内とすることができ、更に好ましくは10時間以内とすることができる。

[0026] 本工程においては、次に、上記の Li_2S 、及び LiBr の混合粉砕物に、硫化リン (P_2S_5) と、ヨウ化リチウム (LiI) とを加え、反応させて硫化物ガラスを得る。

上記硫化リン、及び上記ヨウ化リチウムは、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0027] 上記各原料の全原料中の割合は特に限定されるものではない。 Li_2S 及び P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、 $68\text{mol}\%$ ～ $82\text{mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $72\text{mol}\%$ ～ $78\text{mol}\%$ の範囲内であることがより好ましく、 $74\text{mol}\%$ ～ $76\text{mol}\%$ の範囲内であることが更に好ましい。後述するオルト組成近傍の組成を採用することで、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。

[0028] また、 LiI 及び LiBr の全原料中の合計割合は、所望の硫化物固体電解質を得ることができる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、 $5\text{mol}\%$ ～ $40\text{mol}\%$ の範囲内であることが好ましく、 $10\text{mol}\%$ ～ $35\text{mol}\%$ の範囲内であることがより好ましく、 $15\text{mol}\%$ ～ $25\text{mol}\%$ の範囲内であることが更に好ましい。

[0029] また、 LiI 及び LiBr の合計に対する LiBr の割合 ($\text{LiBr}/(\text{LiI} + \text{LiBr})$) は、特に限定されるものではなく、任意の割合を採用することができる。上記 LiBr の割合は特に限定されるものではないが、 LiBr を LiI に置換した組成にしたこと以外は同様にして作製した硫化物固体電解質（比較対象としての硫化物固体電解質）に対して、同程度以上の Li イオン伝導度が得られる割合であることが好ましく、比較対象としての硫化物固体電解質よりも高い Li イオン伝導度が得られる割合であることがより好ましい。上記 LiBr の割合は、例えば、 $1\text{mol}\%$ ～ $99\text{mol}\%$ の範囲内であり、 $5\text{mol}\%$ ～ $75\text{mol}\%$ の範囲内であることが好ましい。

[0030] また、本発明においては、全原料に対する LiI の割合が、 $5\text{mol}\%$ より多く、且つ、 $15\text{mol}\%$ より少なく、全原料に対する LiBr の割合が、 $5\text{mol}\%$ 以上、且つ、 $20\text{mol}\%$ 以下であることが好ましい。また、 LiI の mol 数に対する LiBr の mol 数の割合は、例えば $1\sim 2$ の範囲内であることが好ましい。

[0031] なお、硫化物固体電解質が、 $a((1-b)\text{LiI} \cdot b\text{LiBr}) \cdot (1-a)(c\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-c)\text{P}_2\text{S}_5)$ の組成を有する場合、 a が上記 LiI 及び LiBr の合計の割合に該当し、 b が上記 LiBr の割合に該当し、 c が上記 Li_2S の割合に該当する。

[0032] 上記 Li_2S 、及び LiBr の混合粉碎物と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させる方法としては、例えば、溶融急冷法、メカニカルミリング法（MM法）、スラリー法等が挙げられるが、中でも、上記 Li_2S と上記 LiBr とを混合、粉碎する方法で説明したMM法、及びスラリー法のうち、ビーズミル等の粉碎槽と攪拌槽との間で循環させる方法が好ましい。

以下、これらの方法を説明する。

[0033] (I) 熔融急冷法

熔融急冷法は、例えば、特開平6-279049号公報、国際公開WO2005/119706号パンフレットに記載されている。具体的には、原料を所定量乳鉢にて混合しペレット状にしたものを、カーボンコートした石英管に入れ真空封入する。所定の反応温度で反応させた後、水中に投入し急冷することにより、硫化物ガラスが得られる。

反応温度は、好ましくは400℃～1000℃、より好ましくは、800℃～900℃である。

反応時間は、好ましくは0.1時間～12時間、より好ましくは、1～12時間である。

上記反応物の急冷温度は、通常10℃以下、好ましくは0℃以下であり、その冷却速度は、通常1～10000K/sec程度、好ましくは10～10000K/secである。

[0034] (II) メカニカルミリング法 (MM法)

MM法は、例えば、特開平11-134937号公報、特開2004-348972号公報、特開2004-348973号公報に記載されている。

具体的には、原料を所定量乳鉢にて混合し、各種ボールミル等を使用して所定時間反応させることにより、硫化物ガラスが得られる。

上記原料を用いたMM法は、室温(25℃)で反応させることができる。そのため、原料の熱分解が起らず、仕込み組成の硫化物ガラスを得ることができるという利点がある。

また、MM法では硫化物ガラスの製造と同時に、微粉末化できるという利点もある。

[0035] MM法には、回転ボールミル、転動ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル等種々の形式のボールミルを用いることができる。

MM法の条件としては、例えば、遊星型ボールミル機を使用した場合、回転速度を数十～数百回転/分とし、0.5時間～100時間処理すればよい

。

また、特開 2010-90003 号公報に記載されているように、ボールミルのボールは異なる径のボールを混合して使用してもよい。特開 2009-110920 号公報、及び特開 2009-211950 号公報に記載されているように、原料に有機溶媒を添加してスラリー状にし、このスラリーを MM 処理してもよい。また、特開 2010-30889 号公報に記載のように MM 処理の際のミル内の温度を調整してもよい。MM 処理時の原料温度は、60℃以上 160℃以下になるようにすることが好ましい。

[0036] (111) スラリー法

スラリー法は、国際公開第 2004/093099 号パンフレット、国際公開第 2009/047977 号パンフレットに記載されている。

具体的には、所定量の原料を有機溶媒中で所定時間反応させることにより、硫化物ガラスが得られる。

ここで、特開 2010-140893 号公報に記載されているように、反応を進行させるため、原料を含むスラリーをビーズミルと反応容器との間で循環させながら反応させてもよい。

[0037] また、国際公開第 2009/047977 号パンフレットに記載されているように、原料の硫化リチウムを予め粉碎しておくことと効率的に反応を進行させることができる。また、特願 2010-270191（特開 2011-136899 号公報）に記載されているように、原料の硫化リチウムの比表面積を大きくするために溶解パラメーターが 9.0 以上の極性溶媒（例えば、メタノール、アセトニトリル）に所定時間浸漬してもよい。

反応温度は、好ましくは 20℃以上 80℃以下、より好ましくは 20℃以上 60℃以下である。反応時間は、好ましくは 1 時間以上 16 時間以下、より好ましくは 2 時間以上 14 時間以下である。

[0038] 有機溶媒の量は、原料が、有機溶媒の添加により溶液又はスラリー状になる程度であることが好ましい。通常、有機溶媒 1 リットルに対する原料（合計量）の添加量は、0.001 kg 以上 1 kg 以下程度である。好ましくは

0.005 kg 以上 0.5 kg 以下、より好ましくは 0.01 kg 以上 0.3 kg 以下である。

有機溶媒としては特に制限はないが、非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。非プロトン性有機溶媒としては、非プロトン性の非極性有機溶媒（例えば、炭化水素系有機溶媒）、非プロトン性の極性有機化合物（例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）等が挙げられ、中でも、非プロトン性の非極性有機溶媒が好ましく、特に炭化水素系有機溶媒が好ましい。これらは、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0039] 炭化水素系有機溶媒は、炭素原子と水素原子からなる溶媒であり、当該炭化水素系有機溶媒として、例えば、飽和炭化水素系有機溶媒、不飽和炭化水素系有機溶媒、芳香族炭化水素系有機溶媒等が挙げられる。

飽和炭化水素系有機溶媒としては、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、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられ、市販品としては、IPソルベント1016（（株）出光興産製）、IPソルベント1620（（株）出光興産製）等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

不飽和炭化水素系有機溶媒としては、例えば、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられる。

芳香族炭化水素系有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、デカリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン等が挙げられ、市販品としては、イプゾール100（（株）出光興産製）、イプゾール150（（株）出光興産製）等が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 炭化水素系有機溶媒は、好ましくは芳香族炭化水素系有機溶媒であり、さらに好ましくは下記一般式（1）で表わされる芳香族炭化水素系有機溶媒で

ある。



(式中、Phは、芳香族炭化水素基であり、Rは炭素数1～3のアルキル基である。nは1～5から選択される整数である。)

[0041] 上記Phの芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の環形成炭素数が6～30である芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ナфтаセニル基等が挙げられ、中でも、フェニル基、ナфтаセニル基が好ましい。置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

上記Rの炭素数1～3のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

また、nは1～5から選択される整数であり、好ましくは1又は2である。

[0042] 上記一般式(1)で表わされる芳香族炭化水素系有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられ、好ましくはトルエンである。

炭化水素系有機溶媒中の水分量は、原料及び得られる硫化物固体電解質との反応を考慮して、50ppm(重量)以下であることが好ましい。水分は反応により硫化物固体電解質の変性を引き起こし、当該硫化物固体電解質の性能を悪化させる。そのため、水分量は低いほど好ましく、炭化水素系溶媒中の水分量は、より好ましくは30ppm以下であり、さらに好ましくは20ppm以下である。

[0043] なお、必要に応じて炭化水素系有機溶媒に他の溶媒を添加してもよい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類等、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0044] 上記溶融急冷法、MM法、及びスラリー法の温度条件、処理時間、仕込み量等の製造条件は、使用設備等に合わせて適宜調整することができる。

また、上記 Li_2S 、及び LiBr の混合粉砕物と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させる方法としては、低コストの観点から、MM法、スラリー法が好ましい。中でも、上述したビーズミル等の粉砕槽と攪拌槽との間で循環させる方法を用いることが、より好ましい。

[0045] 上記混合粉砕物に、上記硫化リン、及び上記ヨウ化リチウムを加える順序は特に限定されず、上記硫化リン、及び上記ヨウ化リチウムを同時に加えてもよいし、上記硫化リンを加えてから上記ヨウ化リチウムを加えてもよいし、上記ヨウ化リチウムを加えてから上記硫化リンを加えてもよい。

[0046] 本工程によれば、上記硫化リチウム及び上記臭化リチウムの混合粉砕物と、上記硫化リンと、上記ヨウ化リチウムとの反応に要する時間は、好ましくは50時間以内とすることができ、より好ましくは20時間以内とすることができ、更に好ましくは10時間以内とすることができる。

[0047] また、前記粉砕と前記反応とを、同一の有機溶媒中で行なうことが好ましい。

[0048] 本発明の硫化物固体電解質の製造方法は、上記硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉砕し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させる工程の後に、当該工程で得られた硫化物ガラスに150℃以上の温度で熱処理を施す工程を有することが、好ましい。

熱処理工程における熱処理温度は、通常、150℃以上である。中でも、熱処理温度は、170℃以上であることが好ましく、190℃以上であることがより好ましい。一方、熱処理温度の上限値は特に限定されるものではないが、300℃以下であることが好ましく、280℃以下であることがより好ましい。

[0049] なお、熱処理時間は、所望の硫化物固体電解質が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、1分間～24時間の範囲内であり、中でも、1分間～10時間の範囲内であることが好ましい。また、熱処理は

、不活性ガス雰囲気（例えば、Arガス雰囲気）または減圧雰囲気（特に真空中）で行なうことが好ましい。硫化物固体電解質の劣化（例えば、酸化）を防止できるからである。熱処理の方法は、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。

[0050] また、本発明の硫化物固体電解質の製造方法の別の態様によれば、後述する硫黄系材料と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させること（工程）を含む、硫化物固体電解質の製造方法が提供される。

上記硫黄系材料と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させる方法は、硫化リチウム及び臭化リチウムの混合粉砕物と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させる方法で説明した方法を採用することができる。

[0051] 上記工程によれば、上記硫黄系材料と、上記硫化リンと、上記ヨウ化リチウムとの反応時間を好ましくは50時間以内とすることができ、より好ましくは20時間以内とすることができ、更に好ましくは10時間以内とすることができる。

[0052] [硫黄系材料]

本発明の硫黄系材料は、リチウム元素と、硫黄元素と、臭素元素とを含む。当該硫黄系材料を構成する元素の種類は、例えば、ICP発光分析装置により確認できる。

上記硫黄系材料の原料としては、リチウム元素、硫黄元素、及び臭素元素を含む化合物であれば特に限定されないが、硫化リチウム、及び臭化リチウムを好ましく用いることができる。上記硫化リチウム、及び上記臭化リチウムについては、「硫化物固体電解質の製造方法」の項で説明したとおりである。

[0053] 本発明の硫黄系材料は、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、硫化リチウム由来の回折ピークが観測され、臭化リチウム由来の回折ピークが観測されない。本発明の硫黄系材料を用いると、硫化物固体電解質の製造時間を大幅に短縮することができる。

また、上記硫黄系材料は、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、硫

化リチウム由来の回折ピークの他に、回折ピークが観測されないことが、本発明の効果を得る観点から好ましい。

[0054] 本発明の硫黄系材料は、例えば、硫化リチウム及び臭化リチウムを、有機溶媒中で粉砕しつつ反応させるステップと、硫化リチウム及び臭化リチウムを、有機溶媒中で反応させるステップとを交互に行うことにより得ることができる。具体的には、粉砕機中で、硫化リチウム及び臭化リチウムを有機溶媒中で粉砕しつつ反応させて混合粉砕物を合成し、別途、反応槽中で、硫化リチウム及び臭化リチウムを有機溶媒中で反応させて混合粉砕物を合成し、反応中の硫化リチウム及び臭化リチウムを、粉砕機と反応槽との間を循環させる。なお、反応槽において、反応を促進させるために、攪拌を行ってもよい。

[0055] [硫化物固体電解質]

次に、本発明により得られる硫化物固体電解質について説明する。

本発明により得られる硫化物固体電解質は、リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む。上記硫化物固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ICP発光分析装置により確認できる。

[0056] リチウム元素、硫黄元素、リン元素を含む硫化物固体電解質の結晶構造としては、例えば、 Li_3PS_4 結晶構造、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造、 Li_7PS_6 結晶構造、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II、 $0 < x < 1$) 型結晶構造、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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等が挙げられる。CuK α 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 $2\theta = 17.5^\circ$ 、 18.3° 、 26.1° 、 27.3° 、 30.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 16.9^\circ$ 、 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 $2\theta = 15.3^\circ$ 、 25.2° 、 29.6° 、 31.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造の回折ピークは、例えば2

$\theta = 17.8^\circ$ 、 18.5° 、 19.7° 、 21.8° 、 23.7° 、 25.9° 、 29.6° 、 30.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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 $2\theta = 20.1^\circ$ 、 23.9° 、 29.5° 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.6° 付近に現れる。

[0057] 本発明により得られる硫化物固体電解質は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.6° にピークを有することが好ましい。すなわち、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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を有することが好ましい。なお、この結晶相を高Liイオン伝導相と称する場合がある。ここで、 $2\theta = 20.2^\circ$ のピークとは、厳密な $2\theta = 20.2^\circ$ のピークのみならず、 $2\theta = 20.2^\circ \pm 0.5^\circ$ の範囲内にあるピークをいう。結晶の状態によって、ピークの位置が多少前後する可能性があるため、上記のように定義する。同様に、 $2\theta = 23.6^\circ$ のピークとは、厳密な $2\theta = 23.6^\circ$ のピークのみならず、 $2\theta = 23.6^\circ \pm 0.5^\circ$ の範囲内にあるピークをいう。また、高Liイオン伝導相は、 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.6° の他に、通常、 $2\theta = 29.4^\circ$ 、 37.8° 、 41.1° 、 47.0° にピークを有する。これらのピーク位置についても、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後していてもよい。また、特に硫化物固体電解質は、高Liイオン伝導相のピークのみを有すること、すなわち、高Liイオン伝導相を単相として有することが好ましい。Liイオン伝導性が高い硫化物固体電解質とすることができるからである。

[0058] また、本発明により得られる硫化物固体電解質は、硫化物ガラスと硫化物ガラスセラミックスとを含むが、硫化物ガラスセラミックスであることが好ましい。硫化物ガラスセラミックスは、硫化物ガラスを結晶化した材料である。硫化物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。

[0059] また、本発明により得られる硫化物固体電解質は、 Li 、 P 、及び S を有するイオン伝導体と、 LiI と、 LiBr とから構成されていることが好ましい。上記イオン伝導体は、 Li 、 P 、及び S を有するものであれば特に限定されるものではないが、中でも、オルト組成を有することが好ましい。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。本発明においては、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。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では Li_3PS_4 がオルト組成に該当する。なお、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の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。

[0060] また、本発明において、「オルト組成を有する」とは、厳密なオルト組成のみならず、その近傍の組成をも含むものである。具体的には、オルト組成のアニオン構造(PS_4^{3-} 構造)を主体とすることをいう。オルト組成のアニオン構造の割合は、イオン伝導体における全アニオン構造に対して、60mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であることがより好ましく、80mol%以上であることが更に好ましく、90mol%以上であることが特に好ましい。なお、オルト組成のアニオン構造の割合は、ラマン分光法、NMR、XPS等により決定することができる。

[0061] また、本発明により得られる硫化物固体電解質は、 Li_2S を実質的に含有しないことが好ましい。硫化水素発生量の少ない硫化物固体電解質とすることができるからである。 Li_2S は水と反応することで、硫化水素が発生する。例えば、全原料における Li_2S の割合が大きいと、 Li_2S が残存しやすい。「 Li_2S を実質的に含有しない」ことは、X線回折により確認することができる。具体的には、 Li_2S のピーク($2\theta=27.0^\circ$ 、 31.2° 、 44.8° 、 53.1°)を有しない場合は、 Li_2S を実質的に含有しないと判断することができる。

[0062] また、本発明により得られる硫化物固体電解質は、架橋硫黄を実質的に含有しないことが好ましい。硫化水素発生量の少ない硫化物固体電解質とすることができるからである。「架橋硫黄」とは、 Li_2S と P_2S_5 とが反応してなる化合物における架橋硫黄をいう。例えば、 Li_2S 及び P_2S_5 が反応してなる $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造の架橋硫黄が該当する。このような架橋硫黄は、水と反応しやすく、硫化水素が発生しやすい。例えば、全原料における Li_2S の割合が少ないと、架橋硫黄が生じやすい。「架橋硫黄を実質的に含有しない」ことは、ラマン分光スペクトルの測定により、確認することができる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の硫化物固体電解質の場合、 $\text{S}_3\text{P}-\text{S}-\text{PS}_3$ 構造のピークが、通常 402 cm^{-1} に現れる。そのため、このピークが検出されないことが好ましい。また、 PS_4^{3-} 構造のピークは、通常 417 cm^{-1} に現れる。本発明においては、 402 cm^{-1} における強度 I_{402} が、 417 cm^{-1} における強度 I_{417} よりも小さいことが好ましい。より具体的には、強度 I_{417} に対して、強度 I_{402} は、例えば、70%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、35%以下であることが更に好ましい。

[0063] 本発明により得られる硫化物固体電解質の形状としては、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の硫化物固体電解質の平均粒径(D_{50})は、例えば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。ここで、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、上記硫化物固体電解質は、 Li イオン伝導性が高いことが好ましく、常温における Li イオン伝導度は、 $1.0\times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1.2\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上であることが更に好ましい。

[0064] 本発明により得られる硫化物固体電解質は、 Li イオン伝導性を必要とす

る任意の用途に用いることができる。中でも、上記硫化物固体電解質は、電池に用いられることが好ましい。上記硫化物固体電解質は、正極層に用いてもよく、負極層に用いてもよく、電解質層に用いてもよい。なお、各層は、公知の方法により製造することができる。

[0065] 正極層は、正極活物質と本発明により得られる硫化物固体電解質と導電助剤とを含むことが好ましい。また、バインダーを含んでもよい。

上記正極活物質としては、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質、電池分野において正極活物質として公知のものが使用できる。

例えば、 V_2O_5 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ （ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ）、 $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$ 、 $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$ 、 $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ （ここで、 $0 \leq Y < 1$ ）、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ （ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ ）、 $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ 、 $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ （ここで、 $0 < Z < 2$ ）、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）、鉛酸ビスマス（ $Bi_2Pb_2O_5$ ）、酸化銅（ CuO ）、酸化バナジウム（ V_6O_{13} ）、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xFePO_4 、 Li_xCoPO_4 、 $Li_xMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 、 $Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O_2$ （ここで、 $0 < x$ ）等の酸化物が挙げられる。それ以外の正極活物質としては、例えば、硫化物系では、単体硫黄（S）、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 ）及び硫化ニッケル（ Ni_3S_2 ）、硫化リチウム（ Li_2S ）、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物、硫黄等が使用できる。好ましくは、高い理論容量を有するS、 Li_2S が使用できる。

[0066] 上記導電助剤は、導電性を有していればよく、例えば、導電率は、好ましくは $1 \times 10^3 S/cm$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^5 S/cm$ 以上である。

導電助剤としては、炭素材料、金属粉末及び金属化合物から選択される物

質、及びこれらの混合物が挙げられる。

導電助剤の具体例としては、炭素、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む物質が挙げられ、これらが好ましい。より好ましくは、導電性が高い炭素単体、炭素、ニッケル、銅、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、ルテニウム、金、白金、ニオブ、オスニウム又はロジウムを含む金属単体、混合物又は化合物である。

[0067] 炭素材料の具体例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。これらは単独でも2種以上でも併用可能である。

中でも、電子伝導性が高いアセチレンブラック、デンカブラック、ケッチェンブラックが好適である。

[0068] 上記バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンマー（EPDM）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系、スチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

[0069] また、正極層において、正極活物質、硫化物固体電解質、導電助剤等の割合は、特に制限はなく公知の割合を用いることができる。

正極層の厚さは、0.01mm以上10mm以下であることが好ましい。

また、正極層は、公知の方法により製造することができる。例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

[0070] 負極層は、負極活物質、本発明により得られる硫化物固体電解質、及び導電助剤を含むことが好ましい。また、バインダーを含んでもよい。

上記負極活物質としては、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質、電池分野において負極活物質として公知のものが使用できる。

例えば、炭素材料、具体的には、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛、及び難黒鉛化性炭素等が挙げられ、また、これらの混合物でもよい。好ましくは、人造黒鉛である。

[0071] また、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミ、金属ケイ素等の金属自体、及びこれらの金属と他の元素、化合物と組合わせた合金等を、負極材として用いることができる。中でも、高い理論容量を有するケイ素、スズ、リチウム金属が好ましい。

[0072] 上記導電助剤、及びバインダーは、上記正極層で挙げたものと同じものを挙げることができる。

なお、負極層の形成法、及び厚さは正極層の場合と同様である。

[0073] 電解質層は、本発明により得られる硫化物固体電解質を含み、バインダーを含有していてもよく、更に、他の電解質を含有していてもよい。バインダーは、上記正極層で挙げたものと同じものを挙げるができる。

他の電解質としては、ポリマー系固体電解質、酸化物系固体電解質等が挙げられる。

ポリマー系固体電解質は、特に制限はない。例えば、特開2010-262860号公報に開示されているように、フッ素樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、及びこれらの誘導体、共重合体等のポリマー電解質として用いられる材料が挙げられる。

フッ素樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデン（VdF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、テトラフルオロエチレン（TFE）、及びこれらの誘導体等を構成単位として含むものが挙げられる。具体的には、ポリフ

ッ化ビニリデン（P V d F）、ポリヘキサフルオロプロピレン（P H F P）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等のホモポリマー、V d FとH F Pとの共重合体等の2元共重合体及び3元共重合体等が挙げられる。

酸化物系固体電解質には、L i N、L I S I C O N類、T h i o - L I S I C O N類、 $L a_{0.55} L i_{0.35} T i O_3$ 等のペロブスカイト構造を有する結晶、N A S I C O N型構造を有する $L i T i_2 P_3 O_{12}$ 、さらにこれら結晶化させた電解質等を用いることができる。

[0074] 上記電解質層は、例えば、本発明により得られる硫化物固体電解質、バインダー及び溶媒を含むスラリーを塗布して製造してもよく、また、粒状の硫化物固体電解質を用いて静電スクリーン印刷法により製造してもよい。

[0075] 上記電解質層の硫化物固体電解質は、融着していることが好ましい。ここで、融着とは、硫化物固体電解質粒子の一部が溶解し、溶解した部分が他の硫化物固体電解質粒子と一体化することを意味する。

また、電解質層は、硫化物固体電解質の板状体であってもよい。なお、硫化物固体電解質粒子の一部又は全部が溶解し、板状体になっている場合も含む。

電解質層の厚さは、0.001 mm以上1 mm以下であることが好ましい。

[0076] 上記電池は、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い。集電体は公知のものを用いることができる。例えば、A u、P t、A l、T i、又は、C u等のように、上記硫化物固体電解質と反応するものをA u等で被覆した層が使用できる。

実施例

[0077] 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限定されるものではない。

なお、実施例で得られた硫化物固体電解質のL i イオン伝導度は、以下の方法により測定した値である。

[0078] [L i イオン伝導度（ σ ）の測定]

実施例で得られた硫化物固体電解質を断面 $10\text{ mm } \phi$ (断面積 $S = 0.785\text{ cm}^2$)、高さ (L) $0.1 \sim 0.3\text{ cm}$ の形状に成形し、試料片を作成した。該試料片の上下から電極端子を取り、交流インピーダンス法により測定し (周波数範囲: $5\text{ MHz} \sim 0.5\text{ Hz}$ 、振幅: 10 mV)、 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、下記式に従い、 Li イオン伝導度 σ (mS/cm) を計算した。

$$R = \rho (L / S)$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

本願ではリードの距離を約 60 cm として測定した。

[0079] (製造例 1 : トルエン法による硫化リチウム (Li_2S) の合成)

600 ml セパラブルフラスコに、窒素気流下でトルエン (広島和光 (株) 製試薬) 270 g を加え、続いて無水水酸化リチウム (本荘ケミカル (株) 製) 30 g を投入し、フルゾーン攪拌翼 300 rpm で攪拌しながら、 95°C に保持した。

上記反応により得られたスラリー溶液中に、硫化水素 ((株) 巴商会製) を供給速度 300 ml/分 で吹き込みながら 104°C まで昇温した。上記セパラブルフラスコからは、水とトルエンと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、上記スラリー溶液の量を一定に保持した。

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後 6 時間で水の留出は認められなくなった (水分量は総量で 22 ml であった)。なお、反応の間は、トルエン中に固体が分散して攪拌された状態であり、トルエンから分層した水分はなかった。

この後、硫化水素を窒素に切り替え 300 ml/分 で 1 時間流通した。

次いで、上記スラリー溶液をろ過処理した。ろ過後、 200°C で真空乾燥

を行い、硫化リチウムを得た。

得られた硫化リチウムの純度は97.7重量%、比表面積は13.2 m²/g、細孔容積は0.137 ml/gであった。

なお、上記硫化リチウムの純度は電位差滴定により測定し、比表面積は窒素吸着法（BET法）により測定し、細孔容積は窒素吸着法（BET法）により測定した。

[0080]（実施例1）

（Li₂SとLiBrとの混合粉砕）

図1に示す装置を用いた。製造装置1は、原料を粉砕しつつ反応させるビーズミル10と、原料を反応させる反応槽20とを備える。反応槽20は容器22と攪拌翼24からなる。攪拌翼24はモータ（M）により駆動される。

ビーズミル10には、ミル10の周りに温水を通すことのできるヒータ30が設けられている。反応槽20は、オイルバス40に入っている。オイルバス40は容器22内の原料と溶媒を所定温度に加熱する。反応槽20には気化した溶媒を冷却して液化する冷却管26が設けられる。

ビーズミル10と反応槽20とは、第1の連結管50と第2の連結管52とで連結されている。第1の連結管50は、ビーズミル10内の原料と溶媒を反応槽20に移動させ、第2の連結管52は、反応槽20内の原料及び溶媒をビーズミル10内に移動させる。原料等を連結管50、52を通して循環させるために、ポンプ54（例えばダイヤフラムポンプ）が、第2の連結管52に設けられている。

ビーズミルとして、アシザワ・ファインテック（株）製ビーズミルLMZ015を用い、直径0.5 mmのジルコニアボール456 gを仕込んだ。反応槽として、攪拌機付き1.5リットルガラス製反応器を使用した。上記ビーズミルには、一端から他端に、反応器を経由する循環経路を設けてある。

製造例1で製造した硫化リチウム29.7 g、無水臭化リチウム（アルドリッチ社製）15.0 gをシュレンク瓶にそれぞれ秤量し、さらに脱水トル

エン 1200 ml を追加して、窒素シールしたまま、これを図 1 に記載の装置の反応槽とビーズミルに投入した。

ビーズミルに投入したスラリーを、ポンプを用いて 400 ml / 分の流量で循環させ、ビーズミルの運転を開始した後、脱水ジブチルエーテル 7.2 ml を添加した。ビーズミル本体は、液温が 60℃ に保持できるよう外部循環により温水を通水し、周速 8 m / s の条件で 6 時間運転して混合粉碎し、スラリーを得た。

得られたスラリーの一部を抽出し、真空乾燥を行い、乾燥粉末を回収した。回収物の XRD スペクトルを確認したところ、硫化リチウムの回折ピークは残存していたが、臭化リチウムの回折ピークは消失していた。

[0081] (Li₂S 及び LiBr の混合粉碎物を用いた硫化物ガラスの調製)

上記で得られたスラリーに、ヨウ化リチウム（アルドリッチ社製）15.4 g、五硫化二リン（アルドリッチ社製）47.9 g を加えた。その後、内容物をポンプを用いて 400 ml / 分の流量で循環させ、ビーズミルの運転を開始した。ビーズミル本体は、液温が 60℃ に保持できるよう外部循環により温水を通水し、周速 8 m / s の条件で運転した。運転中、数時間毎にスラリーの一部につきサンプリングを行い、X線回折（XRD）装置（Smart Lab 装置、（株）リガク製）を用いて粉末 X線回折を行なった。原料の XRD スペクトルを確認したところ、いずれの回折ピークも観測されず、原料が消失していることを確認した。反応は 8 時間で終了した。

[0082] (Li₂S - P₂S₅ - LiI - LiBr 系の硫化物固体電解質の製造)

上記反応終了後の粉末 2 g を窒素下、採取し、200℃、2 時間、真空下、加熱処理を行い、硫化物ガラスセラミックスである Li₂S - P₂S₅ - LiI - LiBr 系の硫化物固体電解質を得た。また、得られた硫化物固体電解質のイオン伝導度は、 $1.45 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

[0083] (比較例 1)

製造例 1 で製造した硫化リチウム 29.7 g、臭化リチウム（アルドリッチ社製）15.0 g、ヨウ化リチウム（アルドリッチ社製）15.4 g、五

硫化リチウム（アルドリッチ社製）47.9 g、及び脱水トルエン1200 mlをシュレンク瓶内に投入し、一括して図1の装置に投入した。ビーズの充填量、循環経路は実施例1と同様である。

ビーズミルに投入したスラリーを、ポンプを用いて400 ml／分の流量で循環させ、ビーズミルの運転を開始した後、脱水ジブチルエーテル7.2 mlを添加した。ビーズミル本体は、液温が60℃に保持できるよう外部循環により温水を通水し、周速8 m／sの条件で運転した。

運転中、数時間毎にスラリーの一部につきサンプリングし、粉末X線回折を行ない、原料のXRDスペクトルを確認したところ、いずれの回折ピークも確認されず、原料が消失していることを確認した。反応終了に25時間を要した。

[0084]（参考例1）

製造例1で製造した硫化リチウム1.19 g、臭化リチウム（アルドリッチ社製）0.81 gをアルゴン雰囲気下において45 ccのジルコニア製ポットに秤取った。さらに4 mmφジルコニアボール500ヶ（約100 g）を同じポットに入れ、密閉した。したがって、ポット内の雰囲気は窒素である。上記ポットを遊星ボールミル（フリッチュ社製：型番P-7）に取付け500 rpmで10時間粉碎を実施し、白色粉末を回収した。回収物のXRDスペクトルを確認したところ、図2に示すように、硫化リチウム、臭化リチウムともに原料の回折ピークが残存していた。

[0085]（参考例2）

硫化リチウムを1.35 g、臭化リチウムを0.65 gとした以外は参考例1と同様に粉碎を実施した。回収物のXRDスペクトルを確認したところ、図2に示すように、硫化リチウム、臭化リチウムともに原料の回折ピークが残存していた。

[0086] 以上説明したように、各原料を一括投入し反応させた比較例1では、当該反応に25時間要したのに対し、硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させた実施例1

では、当該反応時間は8時間であり、反応に要する時間を大幅に短縮することができた。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明により得られる硫化物固体電解質は、固体電解質層等、電池の構成材料として好適である。

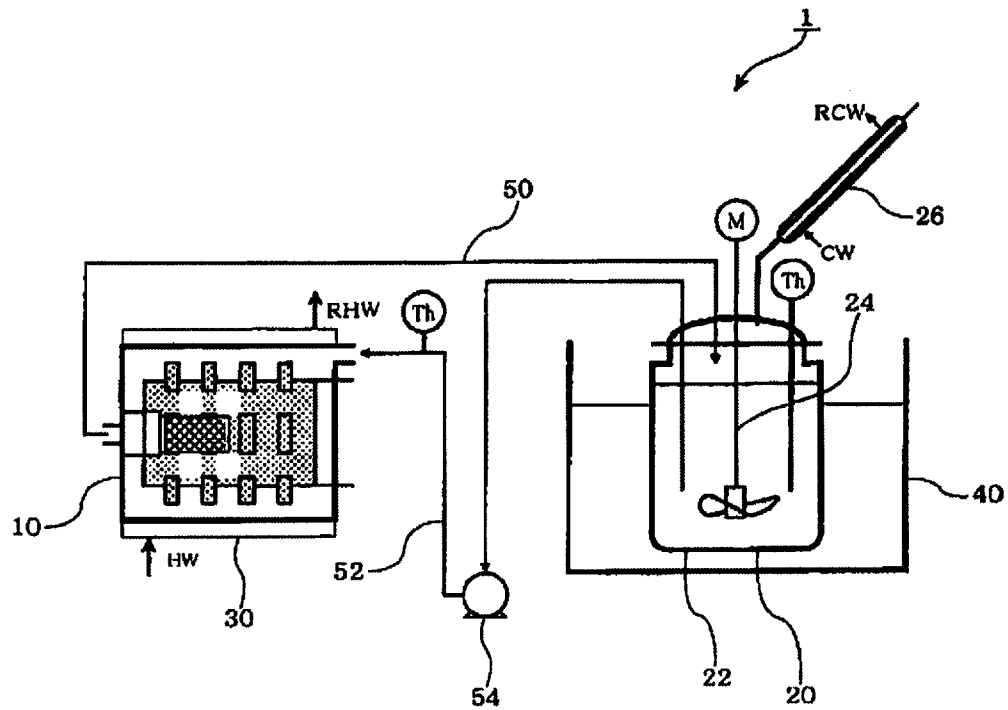
符号の説明

- [0088] 1 製造装置
- 1 0 ビーズミル
 - 2 0 反応槽
 - 2 2 容器
 - 2 4 攪拌翼
 - 2 6 冷却管
 - 3 0 ヒータ
 - 4 0 オイルバス
 - 5 0 第1の連結管
 - 5 2 第2の連結管
 - 5 4 ポンプ

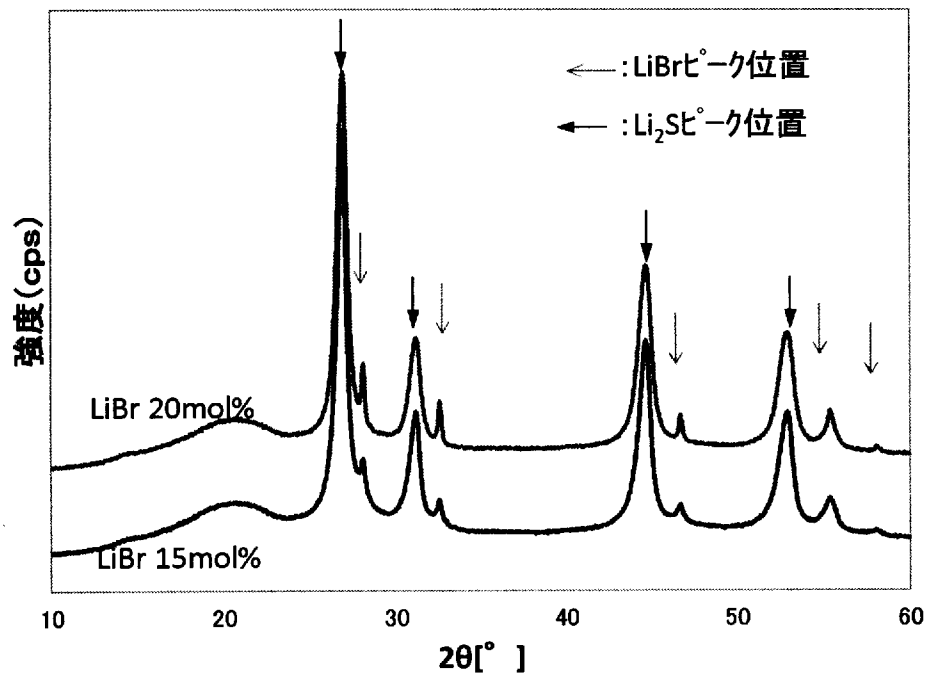
請求の範囲

- [請求項1] 硫化リチウムと臭化リチウムとを混合、粉碎し、次いで、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを加え、反応させることを含む、
- リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項2] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物の、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、該臭化リチウム由来の回折ピークが観測されない、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] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物の、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、該硫化リチウム由来の回折ピークが観測される、請求項1又は2に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項4] 前記硫化リチウムと前記臭化リチウムとを混合、粉碎した混合粉碎物が、該硫化リチウムと該臭化リチウムとの固溶体を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記粉碎と前記反応とを、同一の有機溶媒中で行なう、請求項1～4のいずれか一項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項6] リチウム元素と、硫黄元素と、臭素元素とを含み、CuK α 線を用いた粉末X線回折において、硫化リチウム由来の回折ピークが観測され、臭化リチウム由来の回折ピークが観測されない、硫黄系材料。
- [請求項7] 前記硫化リチウム由来の回折ピークの他に、回折ピークが観測されない、請求項6に記載の硫黄系材料。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載の硫黄系材料と、硫化リンと、ヨウ化リチウムとを反応させることを含む、
- リチウム元素、硫黄元素、リン元素、ヨウ素元素、及び臭素元素を含む硫化物固体電解質の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, C03C10/16(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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)

H01B13/00, C03C10/16, H01M10/0562

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/208180 A1 (Toyota Motor Corp.), 31 December 2014 (31.12.2014), claims; paragraph [0050]; fig. 1 & JP 2015-11898 A & DE 112014002991 T5 & CN 105324821 A & KR 10-2016-0005775 A	6 1-5, 7-8
A	WO 2009/047977 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), paragraphs [0012], [0015] & JP 2013-232418 A & US 2010/0200795 A1 paragraphs [0020], [0024] & EP 2211415 A1 & CN 101821894 A & KR 10-2010-0081296 A & TW 200923972 A	1-8

☐ 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
28 April 2016 (28.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, C03C10/16(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01B13/00, C03C10/16, H01M10/0562

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
X A	WO 2014/208180 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2014. 12. 31, 特許請求 の範囲、段落[0050]、[図1] & JP 2015-11898 A & DE 112014002991 T5 & CN 105324821 A & KR 10-2016-0005775 A	6 1-5, 7-8
A	WO 2009/047977 A1 (出光興産株式会社) 2009. 04. 16, 段落[001 2]、[0015] & JP 2013-232418 A & US 2010/0200795 A1, pars[0020], [0024] & EP 2211415 A1 & CN 101821894 A & KR 10-2010-0081296 A & TW 200923972 A	1-8

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矛盾するものではなく、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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 財太

5 G

9 4 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 2 6