(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
2025年1月30日(30.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/023041 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 1/10* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/025078

(22) 国際出願日： 2024年7月11日(11.07.2024)

(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 2023-119363 2023年7月21日(21.07.2023) JP

(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

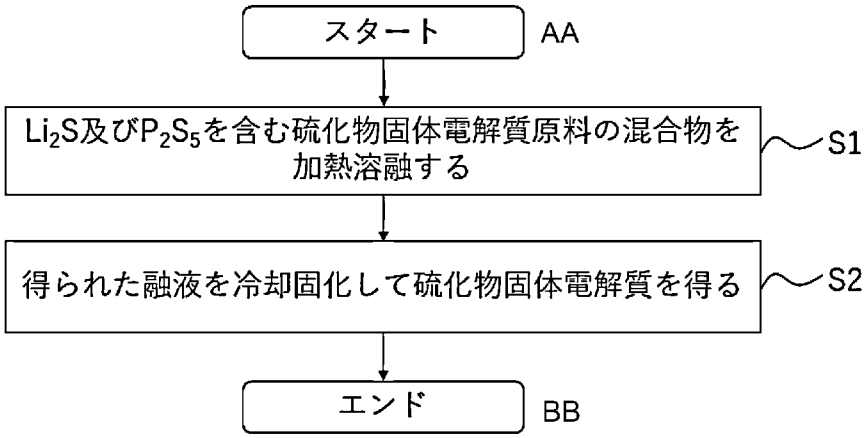
(72) 発明者: 大森 則史 (**OMORI Norifumi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 直樹 (**FUJII Naoki**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 関 秀悦 (**SEKI Hidenobu**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (**EIKOH, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０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,

(54) **Title:** SULFIDE SOLID ELECTROLYTE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 硫化物固体電解質の製造方法



S1 Heat and melt mixture of sulfide solid electrolyte starting materials containing Li_2S and P_2S_5

S2 Cool and solidify resultant melt to thereby obtain sulfide solid electrolyte

AA Start

BB End

(57) **Abstract:** The present invention relates to a sulfide solid electrolyte production method for heating and melting a mixture of sulfide solid electrolyte starting materials, and cooling and solidifying the resultant melt to thereby obtain a sulfide solid electrolyte, wherein: the mixture of sulfide solid electrolyte starting materials contains Li_2S and P_2S_5; and, when A denotes the volume-based average particle diameter of the Li_2S as measured by using a laser-diffraction particle size distribution measurement method and B denotes the volume-based average particle diameter of the P_2S_5 as measured by using the laser-diffraction particle size distribution

WO 2025/023041 A1

［続葉有］

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

measurement method, A < 250 μm and B < 250 μm are satisfied.

(57) 要約:本発明は、硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る、硫化物固体電解質の製造方法であって、前記硫化物固体電解質原料の混合物はLi_2S及びP_2S_5を含み、前記Li_2Sのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をA、前記P_2S_5のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をBとすると、A＜２５０μm、及び、B＜２５０μmを満たす、硫化物固体電解質の製造方法に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 硫化物固体電解質の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、硫化物固体電解質の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノート型パソコン等の携帯型電子機器に広く用いられている。従来、リチウムイオン二次電池においては液体の電解質が使用されてきた。一方で、安全性の向上や高速充放電、ケースの小型化等が期待できる点から、近年、固体電解質をリチウムイオン二次電池の電解質として用いる全固体型リチウムイオン二次電池が注目されている。全固体型リチウムイオン二次電池に用いられる固体電解質として、例えば硫化物固体電解質が挙げられる。

[0003]　硫化物固体電解質を溶融法で製造する場合、硫化物固体電解質の混合原料を加熱する際に原料揮発が発生する。特に原料の一つのP_2S_5は、融点および沸点が低く揮発しやすいため、加熱溶融後に得られる硫化物固体電解質は、狙いとする組成からの乖離（以下、組成ズレともいう）が発生してしまう問題がある。

[0004]　これに対し、例えば特許文献１では、リチウム、リンおよび硫黄を含有する複合化合物を溶融してガラス化し、次いで上記溶融ガラスを急冷することにより、溶融時にP_2S_5成分のみが揮発することを防止する方法が開示されている。

　また、特許文献２には、固体の原料を圧縮しながら加熱して溶融体にすることで、原材料の揮発を抑制し、組成ズレを抑制する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開２０１２－０４３６５４号公報

特許文献2：日本国特許第５６４０６６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に開示された方法では、上記複合化合物を事前に合成する必要があるため、製造工程が複雑化する。さらには、溶融時における原料の揮発そのものの抑制はできない。

また、特許文献２に開示された方法では、原料を圧縮する必要があるため設備構造が非常に複雑となることから、多量に固体電解質を製造することは難しい。

[0007] 上記を鑑みて、本発明は、溶融法により硫化物固体電解質を製造するにあたり、複雑な設備を用いずとも、溶融時における原料の揮発を抑え、狙いとする組成を有する硫化物固体電解質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

[0008] 本発明者らは鋭意検討の結果、硫化物固体電解質原料として用いるＬｉ$_2$Ｓの平均粒径およびＰ$_2$Ｓ$_5$の平均粒径を所定値未満とすることで、溶融時における原料の揮発が抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る、硫化物固体電解質の製造方法であって、前記硫化物固体電解質原料の混合物はＬｉ$_2$Ｓ及びＰ$_2$Ｓ$_5$を含み、前記Ｌｉ$_2$Ｓのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＡ、前記Ｐ$_2$Ｓ$_5$のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＢとすると、Ａ＜２５０μｍ、及び、Ｂ＜２５０μｍを満たす、硫化物固体電解質の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、複雑な設備を用いずとも、溶融時における原料の揮発を抑え、狙いとする組成を有する硫化物固体電解質を製造できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本実施形態に係る硫化物固体電解質の製造方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。

数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0013] 《硫化物固体電解質の製造方法》

本実施形態に係る製造方法は、硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る、硫化物固体電解質の製造方法であって、前記硫化物固体電解質原料の混合物はLi_2S及びP_2S_5を含み、前記Li_2Sのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＡ、前記P_2S_5のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＢとすると、Ａ＜２５０μｍ、及び、Ｂ＜２５０μｍを満たすことを特徴とする。

[0014] 本実施形態に係る製造方法は、図１に示すように、以下の工程を含む。

（ステップＳ１）Li_2S及びP_2S_5を含む硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融する工程

（ステップＳ２）得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る工程

以下、各ステップについて説明する。

[0015] 〈ステップＳ１：Li_2S及びP_2S_5を含む硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融する工程〉

・Li_2S及びP_2S_5を含む硫化物固体電解質原料の混合物

Li_2S及びP_2S_5を含む硫化物固体電解質原料（以下、本原料ともいう）の混合物（以下、本混合物ともいう）は、少なくとも、本原料に含まれる原料の一つとしてのLi_2Sの粉末と、本原料に含まれる原料の一つとしてのＰ

$_2$Ｓ$_5$の粉末とを混合して得てもよい。本混合物の加熱溶融は、本原料を混合した混合物の状態として加熱炉に投入して行ってもよい。あるいは、本原料を加熱炉に投入してから混合して本混合物を得た後に、加熱溶融を行ってもよい。なかでも、得られる硫化物固体電解質の均質性を高める観点から、本混合物の状態で加熱炉に投入して加熱溶融することが好ましい。

[0016] 本実施形態に係る製造方法においては、本混合物に含まれるＬｉ$_2$Ｓのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＡ、本混合物に含まれるＰ$_2$Ｓ$_5$のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＢとすると、Ａ＜２５０μｍ、及び、Ｂ＜２５０μｍを満たす。これにより、溶融時における原料の揮発が抑えられ、狙いとする組成を有する硫化物固体電解質を製造できる。これは、以下のようなメカニズムによるものと推測される。

すなわち、硫化物固体電解質原料の混合物中のＬｉ$_2$ＳおよびＰ$_2$Ｓ$_5$の平均粒径を上記所定値未満に小さくすることで、Ｌｉ$_2$Ｓ粒子およびＰ$_2$Ｓ$_5$粒子の比表面積が大きくなり、相互の接触界面を拡大できる。硫化物固体電解質の合成反応は、まず粒子同士の接触界面で進行するため、未接触部では反応が進行せずに揮発してしまうところ、本混合物中のＰ$_2$Ｓ$_5$粒子およびＰ$_2$Ｓ$_5$粒子相互の接触界面が拡大することで、粒子同士の未接触部を減少できる。これにより、原料の揮発よりも先に原料同士の合成反応を促進でき、溶融時における原料の揮発を抑え、狙いとする組成を有する硫化物固体電解質が得られると考えられる。

なお、本実施形態に係る製造方法は、上記メカニズムに限定して解釈されるものではない。

[0017] また、Ｐ$_2$Ｓ$_5$およびＬｉ$_2$Ｓの上記平均粒径を上記所定値未満に小さくすることで、加熱炉に投入後のＰ$_2$Ｓ$_5$およびＬｉ$_2$Ｓの飛散を抑制できるため、Ｐ$_2$Ｓ$_5$およびＬｉ$_2$Ｓが炉壁に接触し揮散するのを抑制できる。

[0018] また、Ｐ$_2$Ｓ$_5$およびＬｉ$_2$Ｓの平均粒径を上記所定値未満に小さくすることで、未溶融の発生も低減でき、より均質な硫化物固体電解質を得ることがで

きる。

[0019] 本実施形態に係る製造方法において、上記Ａは、２５０μｍ未満（Ａ＜２５０μｍ）である。また、上記Ａは２００μｍ以下が好ましく、１５０μｍ以下がより好ましく、１００μｍ以下がさらに好ましい。また、上記Ａは１μｍ以上が好ましく、２μｍ以上がより好ましく、５μｍ以上がさらに好ましい。また、上記Ａは、１μｍ以上２５０μｍ未満（１μｍ≦Ａ＜２５０μｍ）が好ましい。

[0020] 本実施形態に係る製造方法において、上記Ｂは、２５０μｍ未満（Ｂ＜２５０μｍ）である。また、上記Ｂは２００μｍ以下が好ましく、１５０μｍ以下がより好ましく、１００μｍ以下がさらに好ましい。また、上記Ｂは１μｍ以上が好ましく、２μｍ以上がより好ましく、５μｍ以上がさらに好ましい。また、上記Ｂは、１μｍ以上２５０μｍ未満（１μｍ≦Ｂ＜２５０μｍ）が好ましい。

[0021] また、上記Ａと上記Ｂの比率（Ａ／Ｂ）は、特に制限されないが、１／２５０～２５０／１の範囲であってよい。

[0022] 本混合物におけるＬｉ$_2$Ｓ、Ｐ$_2$Ｓ$_5$のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径とは、混合前に測定される、原料の一つとしてのＬｉ$_2$Ｓの粉末やＰ$_2$Ｓ$_5$の粉末における平均粒径を意味し、例えば、ＭＴ３０００ＩＩ（Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ社製）を用いて測定できる。上記平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の粒子径分布のＤ５０を意味する。

[0023] また、本混合物は、後述するようにハロゲン化リチウム（ＬｉＨａ）を含むのが好ましい。すなわち、本混合物は、Ｌｉ$_2$Ｓの粉末と、Ｐ$_2$Ｓ$_5$の粉末に加え、本原料に含まれる原料の一つとしてのＬｉＨａの粉末とを混合して得るのが好ましい。

この場合、上記ＬｉＨａの粉末の、レーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径は、０．１～２０００μｍが好ましい。また、上記平均粒径は０．１μｍ以上が好ましく、１μｍ以上がさらに好まし

く、２μｍ以上が特に好ましい。また、上記平均粒径は２０００μｍ以下が好ましく、１７５０μｍ以下がさらに好ましく、１５００μｍ以下が特に好ましい。

[0024] 本原料としては、上述したＬｉ$_2$Ｓ及びＰ$_2$Ｓ$_5$を含む限りにおいて、その他種々の原料を一種または複数種使用でき、これらを用いて得られる硫化物固体電解質も、同様に種々の硫化物固体電解質であってよい。

[0025] 本原料に含まれる各原料は、それぞれ合成して得たものでも、市販のものを用いてもよい。各原料は粉末状であってもよく、また、各原料を含む本原料自体も粉末状であってよい。さらには、本原料は、それぞれ公知の前処理を施されたものであってもよい。すなわち、本実施形態に係る製造方法は、ステップＳ１の前に、本原料を準備する工程であるステップ０として、本原料を製造する工程、及び、本原料の少なくとも一部の原料に前処理を施す工程の少なくとも一方を適宜含んでもよい。

[0026] Ｌｉ$_2$Ｓ及びＰ$_2$Ｓ$_5$を含む硫化物固体電解質原料としては、得たい硫化物固体電解質の組成によって適宜決定すればよい。

[0027] 本原料に含まれる原料の一つは、例えばアルカリ金属元素（Ｒ）及び硫黄元素（Ｓ）等の物質を含む。アルカリ金属元素（Ｒ）としては、リチウム元素（Ｌｉ）、ナトリウム元素（Ｎａ）、及びカリウム元素（Ｋ）等の物質が挙げられる。硫化物固体電解質をリチウムイオン二次電池に適用する場合には、アルカリ金属元素（Ｒ）はリチウム元素（Ｌｉ）等の物質を含むのが好ましい。

[0028] アルカリ金属元素（Ｒ）源としては、アルカリ金属元素単体やアルカリ金属元素を含む化合物等のアルカリ金属元素を含む物質等を適宜組み合わせて使用できる。アルカリ金属元素（Ｒ）がリチウム元素（Ｌｉ）である場合、リチウム元素源としては、Ｌｉ単体やＬｉを含む化合物等のＬｉを含む物質等を適宜組み合わせて使用できる。上述したように、本原料は少なくともＬｉ$_2$Ｓを含み、これはリチウム元素（Ｌｉ）源となり得る。

[0029] リチウム元素（Ｌｉ）を含む物質としては、上述した硫化リチウム（Ｌｉ$_2$

Ｓ）の他に、例えば、ヨウ化リチウム（ＬｉＩ）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、硫酸リチウム（Li_2SO_4）、酸化リチウム（Li_2O）、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）等のリチウム化合物や、金属リチウム等が挙げられる。リチウム元素（Ｌｉ）を含む物質は１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] リチウム元素（Ｌｉ）を含む物質は、硫化物材料を得る観点からも、硫化リチウムを用いることが好ましい。また、得られる硫化物固体電解質がハロゲン元素を含む場合には、リチウム元素（Ｌｉ）を含む物質として、ハロゲン化リチウム（ＬｉＨａ、Ｈａはハロゲン元素）を含むのも好ましい。ハロゲン化リチウムについては後述する。

[0031] 硫黄元素（Ｓ）源としては、Ｓ単体やＳを含む化合物等のＳを含む物質等を適宜組み合わせて使用できる。硫黄元素（Ｓ）を含む物質は１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。上述したように、本原料は少なくともLi_2S及びP_2S_5を含み、これらは硫黄元素（Ｓ）源となり得る。また、Li_2Sは硫黄元素（Ｓ）を含む物質と、上述したリチウム元素（Ｌｉ）を含む物質を兼ねる化合物である。また、P_2S_5は、硫黄元素（Ｓ）を含む物質と、後述するリン元素（Ｐ）を含む物質を兼ねる化合物である。

[0032] 硫黄元素（Ｓ）を含む物質としては、五硫化二リン（P_2S_5）の他に、例えば、三硫化二リン（P_2S_3）等の硫化リン、リンを含有するその他の硫黄化合物および単体硫黄、硫黄を含む化合物等が挙げられる。硫黄を含む化合物としては、H_2S、CS_2、硫化鉄（ＦｅＳ、Fe_2S_3、FeS_2、$Fe_{1-x}S$など）、硫化ビスマス（Bi_2S_3）、硫化銅（ＣｕＳ、Cu_2S、$Cu_{1-x}S$など）が挙げられる。

[0033] 本原料として、得られる硫化物固体電解質のイオン伝導率向上等の観点から、さらにリン元素（Ｐ）を含むことが好ましい。リン元素（Ｐ）源としては、Ｐ単体やＰを含む化合物等のＰを含む物質等を適宜組み合わせて使用できる。リン元素（Ｐ）を含む物質は１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、上述したように、本原料は少なくともP_2S_5を含み

、これはリン元素（Ｐ）源となり得る。

[0034] リン元素（Ｐ）を含む物質としては、上述した五硫化二リン（P_2S_5）の他に、例えば、三硫化二リン（P_2S_3）等の硫化リン、リン酸ナトリウム（Na_3PO_4）等のリン化合物および単体リン等が挙げられる。

[0035] 本原料を混合した本混合物を加熱炉に投入してから加熱溶融する場合、例えば、目的とする硫化物固体電解質の組成に応じて適宜本原料の混合比率を決定してもよい。また、本原料を加熱炉に投入してから混合して本混合物を得た後に加熱溶融を行う場合、例えば、目的とする硫化物固体電解質の組成に応じて、適宜本原料の投入比率を決定してもよい。

[0036] 本原料の混合比率又は投入比率は特に限定されない。例えば、本混合物中の、アルカリ金属元素（Ｒ）に対する硫黄元素（Ｓ）のモル比Ｓ／Ｒは、得られる硫化物固体電解質のイオン伝導率向上等の観点から、０．６５／０．３５以下が好ましく、０．５／０．５以下がより好ましい。

[0037] 本原料を混合した本混合物を加熱炉内に投入する場合、本原料に応じた所定の化学量論比で混合し、混合物を得ることが好ましい。

[0038] 本混合物を得るために本原料を混合する方法は特に限定されないが、例えば、乳鉢での混合、遊星ボールミルのようなメディアを用いた混合、ピンミルや粉体撹拌機、気流混合の様なメディアレス混合等が挙げられる。

[0039] 本原料を混合又は投入する際の、アルカリ金属元素を含む物質及び硫黄元素を含む物質の組み合わせとしては、Li_2SとP_2S_5との組み合わせの他、得られる硫化物固体電解質が構成元素としてハロゲン元素を有する場合には、Li_2SとP_2S_5とＬｉＨａとの組み合わせ等が挙げられる。

[0040] Li_2SとP_2S_5との組み合わせにおいて、ＬｉとＰのモル比Ｌｉ／Ｐは４０／６０～８８／１２が好ましく、５０／５０～８８／１２がより好ましい。P_2S_5がLi_2Sに対して比較的少なくなるように混合比率又は投入比率を調整することで、Li_2Sの融点に対しP_2S_5の沸点が小さいことによる、加熱処理時の硫黄成分とリン成分の揮発を抑制しやすくなる。

[0041] 一方で、硫化リチウムは高価であるため、硫化物固体電解質の製造コスト

を抑える観点からは、硫化リチウムに加え、硫化リチウム以外のリチウム化合物や、金属リチウム等を用いてもよい。

具体的にはこの場合、原料はＬｉを含む物質として、金属リチウム、ハロゲン化リチウム（ＬｉＨａ）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、硫酸リチウム（Li_2SO_4）、酸化リチウム（Li_2O）、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）等が挙げられる。これらは１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0042] 本原料は、目的とする硫化物固体電解質の組成に応じて、または添加剤等として、上記の物質の他にさらなる物質（化合物等）を含んでもよい。例えば、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒまたはＩなどのハロゲン元素を含む硫化物固体電解質を製造する場合、原料はハロゲン元素（Ｈａ）を含むことが好ましい。この場合、本原料として、ハロゲン元素を含む化合物を含むことが好ましい。

[0043] ハロゲン元素を含む化合物としてはフッ化リチウム（ＬｉＦ）、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、臭化リチウム（ＬｉＢｒ）、ヨウ化リチウム（ＬｉＩ）等のハロゲン化リチウム、ハロゲン化リン、ハロゲン化ホスホリル、ハロゲン化硫黄、ハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化ホウ素等が挙げられる。なかでも、反応性の観点からは、ハロゲン化リチウムが好ましく、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩがより好ましく、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒがさらに好ましい。これらの化合物は１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0044] なお、ハロゲン化リチウム等のハロゲン化アルカリ金属は、Ｌｉ等のアルカリ金属元素を含む化合物でもあるため、本原料におけるアルカリ金属元素（Ｒ）源ともなり得る。

[0045] 本混合物がハロゲン元素（Ｈａ）及びリン元素（Ｐ）を含む場合、本混合物中の、リン元素（Ｐ）に対するハロゲン元素（Ｈａ）のモル当量は０．２～４モル当量が好ましく、０．５～３モル当量がより好ましい。ここで、得られる硫化物固体電解質のイオン伝導率向上等の観点から、上記ハロゲン元素のモル当量は０．２モル当量以上が好ましく、０．５モル当量以上がより好ましい。また、得られる硫化物固体電解質の安定性の観点から、上記ハロ

ゲン元素のモル当量は４モル当量以下が好ましく、３モル当量以下がより好ましい。なお、上記粉末原料がハロゲン元素を２種以上含む場合には、その合計の含有量が、上記モル当量の範囲を満たすことが好ましい。

[0046] 本実施形態に係る製造方法により得られる硫化物固体電解質は、その目的に応じて、非晶質であってもよい。得られる硫化物固体電解質が非晶質相を含む場合、急冷時における急冷速度を低下させても、非晶質相を形成しやすく、設備負荷を低減できる観点から、本原料としてSiS_2、B_2S_3、GeS_2、Al_2S_3等の硫化物を含むことが好ましい。これらは１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] 得られる硫化物固体電解質へ耐湿性を付与する等の観点からは、本原料としてSiO_2、B_2O_3、GeO_2、Al_2O_3、P_2O_5等の酸化物を含むことが好ましい。これらは１種を用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] また、本混合物を加熱炉内に投入する場合、上記硫化物や酸化物は、共に上記混合物に含まれていてもよく、加熱時に別途添加してもよい。

[0049] 上記硫化物及び酸化物の添加量は、本原料の合計に対して０．１～５０質量％が好ましく、０．５～４０質量％がより好ましい。ここで、上記添加量は０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、また、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましい。

[0050] 本混合物は、後述する結晶核となる化合物をさらに含んでいてもよい。

[0051] また、本実施形態に係る製造方法は、P_2S_5が融点及び沸点が低く揮発しやすいことに起因する組成ズレを抑制することを課題とするが、P_2S_5以外の揮発性の高い化合物による組成ズレについても抑制効果を奏する。P_2S_5以外の揮発性の高い化合物としては、例えば、ＬｉＩ、B_2S_3、Ｓ、Ｓｅ、及びSb_2S_3等が挙げられる。そのため、P_2S_5と共に、上記揮発性の高い化合物を含む本原料を用いて、硫化物固体電解質を製造するにあたっても、上記ステップＳ１及びステップＳ２を含む製造方法は有効である。

[0052] ・加熱溶融

本実施形態におけるステップＳ１では、本原料または本混合物を加熱炉内に投入し、必要に応じて本原料を混合して本混合物を得た後、本混合物を加熱溶融する。

[0053] 加熱溶融に用いる加熱炉における炉体としては、加熱部を有する従来公知のものを適宜使用でき、炉体の材質や大きさも任意に選択できる。

[0054] 加熱溶融の温度は、本混合物が溶融するのであれば特に限定されないが、６００℃以上が好ましく、６００～１０００℃がより好ましく、６３０～９５０℃がさらに好ましく、６５０℃以上９００℃未満がよりさらに好ましく、６５０℃以上８５０℃未満が特に好ましい。ここで、短時間で融液を均質化する観点から、加熱溶融の温度は６００℃以上が好ましく、６３０℃以上がより好ましく、６５０℃以上がさらに好ましい。また、融液中の成分の劣化や分解を抑制する観点から、加熱溶融の温度は１０００℃以下が好ましく、９５０℃以下がより好ましく、９００℃未満がさらに好ましく、８５０℃未満が特に好ましい。

なお、加熱溶融の温度とは、炉体内で生成された融液の温度であり、炉体に設けられる加熱部により調整できる。

[0055] 加熱溶融の時間は、本混合物が溶融するのであれば特に制限されないが、例えば、０．５時間以上であってもよく、１時間以上であってもよく、２時間以上であってもよい。

[0056] 加熱溶融時の圧力は、本混合物が溶融するのであれば特に限定されないが、例えば常圧又は微加圧が好ましく、常圧がより好ましい。

[0057] 加熱溶融時、融液と水蒸気や酸素等との副反応を防ぐ観点から、炉体内の露点は－２０℃以下が好ましく、当該露点の下限は特に制限されないが、通常－８０℃以上である。また、炉体内の酸素濃度は１０００体積ｐｐｍ以下が好ましい。

[0058] 加熱溶融は、硫黄元素を含むガス雰囲気下で行うのが好ましい。硫黄元素を含むガス雰囲気下で本混合物を加熱溶融することで、得られる融液に硫黄が導入されるため、揮発に伴う硫黄の組成変化を抑制できる。上記硫黄元素

を含むガスとしては、例えば、硫黄ガス、硫化水素ガス、二硫化炭素ガス等、硫黄元素を含む化合物又は硫黄単体を含むガスが挙げられる。

[0059] 上記硫黄元素を含むガス雰囲気は、本混合物を加熱溶融して得られた融液中に硫黄源を供給し、硫黄源を加熱することで発生する硫黄元素を含むガスにより得てもよい。この場合、硫黄源は加熱により硫黄元素を含むガスが得られる単体硫黄または硫黄化合物であれば特に限定されないが、例えば、単体硫黄、硫化水素、二硫化炭素等の有機硫黄化合物、硫化鉄（ＦｅＳ、Fe_2S_3、FeS_2、$Fe_{1-x}S$など）、硫化ビスマス（Bi_2S_3）、硫化銅（ＣｕＳ、Cu_2S、$Cu_{1-x}S$など）、多硫化リチウム、多硫化ナトリウム等の多硫化物、ポリスルフィド、硫黄加硫処理を施されたゴム等が挙げられる。硫黄源として、好ましくは、硫黄粉末が挙げられる。

[0060] また、別の方法として、硫黄元素を含むガス雰囲気は、予め得られた硫黄蒸気を炉体内に導入することにより得てもよい。例えば、硫黄を２００～４５０℃で加熱し、硫黄蒸気を発生させ、N_2ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスをキャリアガスとして炉体内に搬送することで、硫黄元素を含むガス雰囲気が得られる。

[0061] また、別の方法として、硫黄元素を含むガス雰囲気は、本混合物中に硫黄源を含有させておくことにより得てもよい。これにより、本混合物を加熱溶融する際に、硫黄源も併せて加熱されるため、発生した硫黄元素を含むガス雰囲気下で本原料の加熱溶融を行うことができる。

[0062] 本製造方法において、上述した硫黄元素を含むガス雰囲気を得るための方法は、いずれか一の方法を採用してもよいし、複数の方法を組み合わせて採用してもよい。

[0063] 〈ステップＳ２：得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る工程〉

本実施形態に係る製造方法は、ステップＳ１により得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る工程を含む。融液を冷却することで、固体の硫化物固体電解質が得られる。

[0064] ステップＳ２では、炉体に供えられた排出口から、ステップＳ１により得られた融液を任意のタイミングで排出し、冷却固化する工程に移行する。融液の冷却は公知の方法を採用でき、特に限定されない。例えば、冷却速度を高める観点からは、一般的に急冷速度が最も速いと言われる双ローラーを用いた冷却が好ましい。

[0065] 冷却速度は、ステップＳ１により得られた融液の組成を維持する観点から、０．０１℃／秒以上が好ましく、０．０５℃／秒以上がより好ましく、０．１℃／秒以上がさらに好ましい。また、冷却速度の上限値は特に限定されないが、双ローラーの冷却速度は、例えば１０００００００℃／秒以下である。

[0066] 非晶質の硫化物固体電解質を得たい場合には、上記冷却速度を速めて急冷することが好ましい。急冷時の冷却速度は１０℃／秒以上が好ましく、１００℃／秒以上がより好ましく、５００℃／秒以上がさらに好ましく、７００℃／秒以上が特に好ましい。また、急冷時の冷却速度の上限値は特に限定されないが、双ローラーの冷却速度は、例えば１０００００００℃／秒以下である。

[0067] 一方で、冷却固化工程時に徐冷することにより、結晶相を有する硫化物固体電解質を得てもよい。また、結晶相と非晶質相とを有する硫化物固体電解質としてもよい。

徐冷する場合の冷却速度は０．０１～５００℃／秒が好ましく、０．０５～４５０℃／秒がより好ましい。また、０．０１～１０℃／秒でもよく、０．０５～５℃／秒でもよい。

ここで、上記冷却速度は０．０１℃／秒以上が好ましく、０．０５℃／秒以上がより好ましく、また、５００℃／秒以下が好ましく、４５０℃／秒以下がより好ましい。また、冷却速度は１０℃／秒以下でもよく、５℃／秒以下でもよい。結晶化の条件に応じて適宜冷却速度を調節してもよい。

[0068] 硫化物固体電解質の結晶は、イオン伝導性結晶が好ましい。イオン伝導性結晶とは、具体的には、キャリアがリチウムイオンである場合、リチウムイ

オン伝導率が１．０×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ超の結晶が好ましく、上記リチウムイオン伝導率は１．０×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ超がより好ましい。

[0069] 結晶相を含む硫化物固体電解質を得たい場合には、結晶を析出させやすくするために、ステップＳ１により得られる融液に結晶核となる化合物を含有させることが好ましい。

融液に結晶核となる化合物を含有させる方法は特に限定されないが、例えばステップＳ１における本混合物に結晶核となる化合物を添加する方法、上記結晶核となる化合物を加熱溶融されている融液に直接添加する方法等が挙げられる。

[0070] 結晶核となる化合物としては、酸化物、酸窒化物、窒化物、炭化物、他のカルコゲン化合物、ハロゲン化物等が挙げられる。結晶核となる化合物は、融液とある程度の相溶性を有する化合物が好ましい。なお、融液と全く相溶しない化合物は結晶核とはなり得ない。

[0071] 融液に対する結晶核となる化合物の添加量は０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。ここで、得られる硫化物固体電解質中に結晶相を好適に形成する観点から、上記添加量は０．０１質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましく、１質量％以上がさらに好ましい。また、リチウムイオン伝導率の低下を抑制する観点から、上記添加量は２０質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。

[0072] なお、非晶質相が多い硫化物固体電解質を得たい場合には、融液に対して、結晶核となる化合物を添加しないか、または、添加する場合であっても、その添加量は１質量％以下が好ましく、０．１質量％以下がより好ましい。また、上記添加量は０．０１質量％以下でもよい。

[0073] 冷却固化は常圧下で行うことが好ましい。常圧下とは、冷却に際し圧力を制御しないことを意味する。具体的には、０．８～１．２ａｔｍ程度である。

[0074] 本実施形態に係る製造方法においては、ステップＳ２により得られた硫化

物固体電解質に対し、再度加熱して熱処理を行ってもよい。上記硫化物固体電解質が非晶質である場合、または、非晶質相を含む場合には、特に上記熱処理をしてもよい。

また、上記熱処理により、結晶構造内のイオンを再配列させてリチウムイオン伝導率を高めてもよい。

[0075] 上記熱処理とは、得られた固体を結晶化するための加熱処理、及び、結晶構造内のイオンを再配列させるための加熱処理、の少なくとも一方をいう。すなわち、非晶質の硫化物固体電解質または非晶質相を含む硫化物固体電解質の加熱による結晶化処理も、上記熱処理に含まれる。

[0076] 本実施形態に係る製造方法において、上記ステップＳ１とステップＳ２とを連続的なプロセスとして行うことが好ましい。すなわち、炉体に本原料または本混合物を連続的に投入して、必要に応じて本原料の混合をして本混合物を得てから加熱溶融するとともに、得られる融液を連続的に排出して冷却固化する工程に移行させることで、連続的に硫化物固体電解質を得るのが好ましい。このように、硫化物固体電解質を連続的に製造することが好ましい。

[0077] 硫化物固体電解質を連続的に製造することで、本混合物の加熱溶融、融液の排出・冷却固化という一連の工程が連続的になされ、硫化物固体電解質をより効率的に短時間で多量に製造できる。

[0078] 連続的なプロセスにおいて、より好ましい態様としては、上記ステップＳ１において、まず、本混合物の加熱溶融により得られる融液が炉体内で少なくとも融液面を形成できる程度の量の本混合物を加熱溶融する。ここで、融液面とは炉体の底面の全面を覆う融液によって形成される液面を意味する。一旦炉体内に融液面が形成されると、その後追加で融液に投入される本原料または本混合物は、その温度が急激に上昇して瞬間的に溶融する。そのため、本原料または本混合物を追加するのに応じて、次々と連続的に融液が生成され、それを連続的に排出し、冷却固化工程を経ることによって、短時間で硫化物固体電解質が連続的に得られる。

このような連続的な硫化物固体電解質の製造により、多量の硫化物固体電解質を短い時間で製造できる。また、製造工程の短時間化に伴い、製造工程における原料の揮発も抑制できる。

[0079] また、本実施形態に係る製造方法においては、上記ステップＳ１とステップＳ２のプロセスをバッチ式により行ってもよい。バッチ式とは、炉体に硫化物固体電解質原料またはその混合物を投入した後で、加熱溶融し全量排出する方法であり、本実施形態に係る製造方法の実施の度に、炉体の内容物を全て入れ替える方式を意味する。

[0080] 〈硫化物固体電解質〉

本実施形態に係る製造方法で得られる硫化物固体電解質としては、Ｌｉ、Ｐ及びＳの元素を有する硫化物固体電解質が挙げられ、例えば$Li_{10}GeP_2S_{12}$等のＬＧＰＳ型結晶構造を有する硫化物固体電解質、Li_6PS_5Cl、$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}$および$Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$等のアルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質、Ｌｉ－Ｐ－Ｓ－Ｈａ系（Ｈａはハロゲン元素から選ばれる少なくとも一つの元素を表す）の結晶化ガラス、ならびに$Li_7P_3S_{11}$等のＬＰＳ結晶化ガラス等が挙げられる。

[0081] 硫化物固体電解質は、その目的に応じて、非晶質の硫化物固体電解質でもよく、特定の結晶構造を有する硫化物固体電解質でもよく、結晶相と非晶質相とを含む硫化物固体電解質でもよい。リチウムイオン伝導率の観点からは、結晶相はアルジロダイト型結晶相がより好ましい。

[0082] リチウムイオン伝導率の観点からは、Ｌｉ、Ｐ、Ｓ及びＨａの元素を有する硫化物固体電解質が好ましく、結晶相を有することがより好ましい。また、上記Ｈａ元素は、塩化リチウム、臭化リチウムおよびヨウ化リチウムからなる群から選ばれる１以上に由来することが好ましい。

[0083] 硫化物固体電解質のリチウムイオン伝導率は、リチウムイオン二次電池に用いた際の電池特性の観点から1.0×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上が好ましく、5.0×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上がより好ましく、1.0×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上がさらに好ましく、5.0×10^{-3}Ｓ／ｃｍ以上が特に好ましい。

なお、本明細書におけるリチウムイオン伝導率は、交流インピーダンス測定装置（例えば、Ｂｉｏ－Ｌｏｇｉｃ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、ポテンショスタット／ガルバノスタット　ＶＳＰ）を用い、測定周波数：１００Ｈｚ～１ＭＨｚ、測定電圧：１００ｍＶ、測定温度：２５℃の条件で測定される値である。

[0084] 得られた硫化物固体電解質は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定による結晶構造の解析や、ＩＣＰ発光分析測定、原子吸光測定およびイオンクロマトグラフィ測定等種々の方法を用いた元素組成の分析により同定できる。例えば、ＰとＳはＩＣＰ発光分析測定により、Ｌｉは原子吸光測定により、Ｈａはイオンクロマトグラフィ測定により測定できる。

[0085] なお、本発明は上記各実施形態に限定されることはなく、本発明の範囲内において種々の変形例を採用できる。例えば、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、適宜、変形、及び改良等が可能である。その他、上述した実施形態における各構成要素の材質、形状、寸法、数、及び配置箇所等は本発明を達成できるものであれば任意であり、限定されない。

[0086] 以上説明したように、本明細書には次の事項が開示されている。

１．硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る、硫化物固体電解質の製造方法であって、

前記硫化物固体電解質原料の混合物はLi_2S及びP_2S_5を含み、前記Li_2Sのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＡ、前記P_2S_5のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をＢとすると、Ａ＜２５０μｍ、及び、Ｂ＜２５０μｍを満たす、硫化物固体電解質の製造方法。

２．１μｍ≦Ａ＜２５０μｍ、及び、１μｍ≦Ｂ＜２５０μｍを満たす、上記１に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

３．前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融して得られた融液中に硫黄源を供給する、上記１または２に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

４．前記硫化物固体電解質原料の混合物中に硫黄源を含有させた後に加熱溶

融する、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．前記硫化物固体電解質原料の混合物を６００℃以上で加熱溶融する、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．炉体に前記硫化物固体電解質原料または前記硫化物固体電解質原料の混合物を連続的に投入して加熱溶融するとともに、得られる融液を連続的に排出することで、連続的に硫化物固体電解質を得る、上記１～５のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。

実施例

[0087] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。例１、２は実施例であり、例３、４は比較例である。

[0088] 〈リチウムイオン伝導率評価〉

各例で得られた硫化物固体電解質を更に乳鉢で砕いて、１００μｍのメッシュの篩に通し、レーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準粒度分布によるＤ５０が１０μｍの硫化物固体電解質粉末を得て、当該粉末を３８０ＭＰａの圧力で圧粉体として測定サンプルとし、交流インピーダンス測定装置（Ｂｉｏ－Ｌｏｇｉｃ　Ｓｃｉｅｎｃｅｓ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、ポテンショスタット／ガルバノスタット　ＶＳＰ）を用いてリチウムイオン伝導率を測定し、以下の基準で評価した。

測定条件は、測定周波数：１００Ｈｚ～１ＭＨｚ、測定電圧：１００ｍＶ、測定温度：２５℃とした。

[0089] 〈ＩＣＰ発光分析測定、イオンクロマトグラフィ測定〉

各例で得られた硫化物固体電解質について、Ｐ元素量についてはＩＣＰ発光分析測定により、Ｃｌ元素についてはイオンクロマトグラフィ測定により、Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比を測定した。Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）が狙いとする組成となっているか否かについて、下記基準により評価した。

〇：Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比が、投入時のモル比率に対し５％差未満

×：Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比が、投入時のモル比率に対し５％差以上

[0090] 〈例１〉

（Li_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌ粉砕）

まず、Li_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌを小径化すべく、Li_2S原料、P_2S_5原料、ＬｉＣｌ原料を、ＷＡＲＩＮＧ社製ＭＸ１１００ＸＴＭを用いて、２４０００ｒｐｍの回転速度で３００ｓｅｃの条件で粉砕した。粉砕したLi_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌに対して測定溶媒としてジブチルエーテルを用い、粒子屈折率１．８１、溶媒屈折率１．３５３として、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃｋ社製ＭＴ３０００ＩＩを用いたレーザー回折式粒度分布測定方法により、体積基準の粒子径分布のＤ５０を測定したところ、それぞれ１２μｍ、１６．５μｍ、１０μｍであった。

（原料混合）

露点－５０℃の窒素雰囲気環境下に調整したグローブボックス中にて、上記で粉砕したLi_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌの各原料粉末を、順に１．９：０．５：１．６（ｍｏｌ比）になるように調合し、十分に攪拌混合して混合物を得た。上記各原料粉末の比率は、Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比が０．５９３７５±０．０００５９の範囲内となるように設計したものである。

得られた混合物を、露点－５０℃以下の窒素雰囲気に置換したカーボン製の容器に２００ｇ投入した。

（加熱溶融）

上記で得た混合物の全体重量に対して１０質量％の硫黄粉末を添加し、混合物とともに加熱し７００℃で１時間保持した。

（排出・冷却固化）

容器の排出口から融液を流出させ、水冷冷却したカーボン製の容器にて回収し、非晶質相とアルジロダイト型結晶相とを含有する固体の硫化物固体電解質を得た。

[0091] 〈例２〉

例１と同様の条件でLi_2SおよびP_2S_5のみ粉砕し、測定溶媒としてジブチルエーテルを用い、粒子屈折率１．８１、溶媒屈折率１．３５３として、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃｋ社製ＭＴ３０００ＩＩを用いたレーザー回折式粒度分

布測定方法により測定される体積基準の粒子径分布のＤ５０を１２μｍとしたＬｉ$_2$Ｓ原料、Ｄ５０を１６．５μｍとしたＰ$_2$Ｓ$_5$原料を用い、かつＬｉＣｌ原料は粉砕せずＤ５０が３８０μｍのものを用いたことを除いては例１と同様にして、例２の硫化物固体電解質を得た。

[0092] 〈例３〉

原料の粉砕を行わず、測定溶媒としてジブチルエーテルを用い、粒子屈折率１．８１、溶媒屈折率１．３５３として、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃｋ社製ＭＴ３０００ＩＩを用いたレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の粒子径分布のＤ５０が７２０μｍのＬｉ$_2$Ｓ原料、Ｄ５０が９００μｍのＰ$_2$Ｓ$_5$原料、Ｄ５０が３８０μｍのＬｉＣｌ原料を用いたことを除いては例１と同様にして、例３の硫化物固体電解質を得た。

[0093] 〈例４〉

原料の粉砕を行わず、Ｌｉ$_2$Ｓ原料のみ５００μｍメッシュの篩に通し、測定溶媒としてジブチルエーテルを用い、粒子屈折率１．８１、溶媒屈折率１．３５３として、Ｍｉｃｒｏｔｒａｃｋ社製ＭＴ３０００ＩＩを用いたレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の粒子径分布のＤ５０が３００μｍのＬｉ$_2$Ｓ原料を用い、かつ、Ｐ$_2$Ｓ$_5$原料はＤ５０が３００μｍのものを、ＬｉＣｌ原料はＤ５０が３８０μｍのものを用いたことを除いては例１と同様にして、例４の硫化物固体電解質を得た。

[0094] 各例の組成（Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比）およびリチウムイオン伝導率等をまとめたものを表１に示す。

[0095] [表1]

表１

	Li_2S粒径(D50)	P_2S_5粒径(D50)	LiCl粒径(D50)	組成(P/Ha)	狙い組成評価	Liイオン伝導率
例1	12μm	16.5μm	10μm	0.59375	○	5mS/cm
例2	12μm	16.5μm	380μm	0.59375	○	5mS/cm
例3	720μm	900μm	380μm	0.53125	×	1mS/cm
例4	300μm	300μm	380μm	0.54375	×	2mS/cm

[0096] 表１に示す結果からわかるように、例１および例２は、原料粉末の混合物

中のLi_2SおよびP_2S_5のＤ５０が２５０μｍ未満であるため、Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比が狙い組成の範囲内となった。また、リチウムイオン伝導率も良好な結果であった。

一方、例３および例４は、原料粉末の混合物中のLi_2SおよびP_2S_5のＤ５０がいずれも２５０μｍを超えたため、Ｐ／Ｈａ（Ｃｌ）モル比が狙い組成から外れる結果となった。また、リチウムイオン伝導率も劣る結果であった。

[0097] 以上、各種の実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。また、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、上記実施の形態における各構成要素を任意に組み合わせてもよい。

[0098] なお、本出願は、２０２３年７月２１日出願の日本特許出願（特願２０２３－１１９３６３）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

請求の範囲

[請求項1] 硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る、硫化物固体電解質の製造方法であって、

前記硫化物固体電解質原料の混合物はLi_2S及びP_2S_5を含み、前記Li_2Sのレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をA、前記P_2S_5のレーザー回折式粒度分布測定方法により測定される体積基準の平均粒径をBとすると、A＜２５０μm、及び、B＜２５０μmを満たす、硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項2] １μm≦A＜２５０μm、及び、１μm≦B＜２５０μmを満たす、請求項１に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

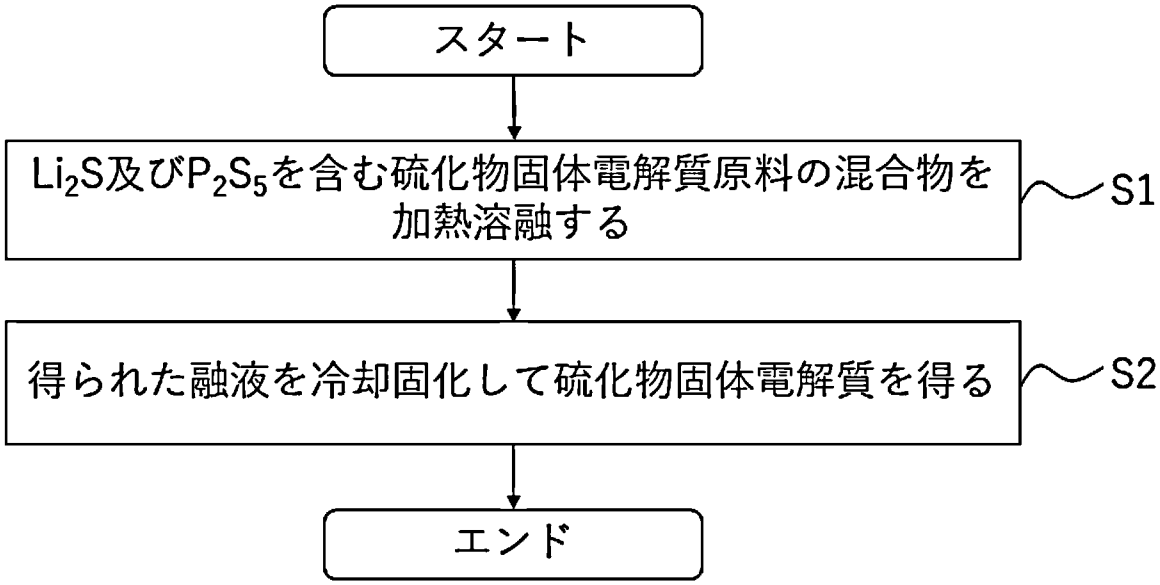
[請求項3] 前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融して得られた融液中に硫黄源を供給する、請求項１または２に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項4] 前記硫化物固体電解質原料の混合物中に硫黄源を含有させた後に加熱溶融する、請求項１または２に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項5] 前記硫化物固体電解質原料の混合物を６００℃以上で加熱溶融する、請求項１または２に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項6] 炉体に前記硫化物固体電解質原料または前記硫化物固体電解質原料の混合物を連続的に投入して加熱溶融するとともに、得られる融液を連続的に排出することで、連続的に硫化物固体電解質を得る、請求項１または２に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[図1]


スタート
Li_2S及びP_2S_5を含む硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶融する
S1
得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る
S2
エンド

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/025078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00(2006.01)i; ***H01B 1/06***(2006.01)i; ***H01B 1/10***(2006.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; H01B1/06 A; H01B1/10; H01M10/0562

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; H01B1/06; H01B1/10; H01M10/0562

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	WO 2022/025268 A1 (AGC INC.) 03 February 2022 (2022-02-03) paragraphs [0039], [0061], [0088]-[0089]	1-6

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
27 August 2024	**10 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/025078

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/025268 A1	03 February 2022	US 2023/0178799 A1 paragraphs [0070], [0095], [0128]-[0135] EP 4190743 A1 CN 116171260 A KR 10-2023-0044203 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/025078

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; H01B1/06 A; H01B1/10; H01M10/0562

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））

H01B13/00; H01B1/06; H01B1/10; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
X	WO 2022/025268 A1 (ＡＧＣ株式会社) 03.02.2022 (2022-02-03) 段落[0039],[0061],[0088]-[0089]	1-6

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
27.08.2024	10.09.2024

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）
神田　太郎 5G 3780
電話番号 03-3581-1101 内線 3524

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/JP2024/025078

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/025268 A1	03.02.2022	US 2023/0178799 A1 段落[0070],[0095],[0128]-[0135] EP 4190743 A1 CN 116171260 A KR 10-2023-0044203 A	