

(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
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/192309 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01B 17/22 (2006.01) *H01B 1/10* (2006.01)
C03B 8/02 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002872
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)
- (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 2013-115223 2013 年 5 月 31 日(31.05.2013) JP
特願 2014-006012 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014) 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).
- (72) 発明者: 佐藤 光一 (SATO, Koichi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 千賀実 (SENGA, Minoru); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 清野 美勝 (SEINO, Yoshikatsu); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

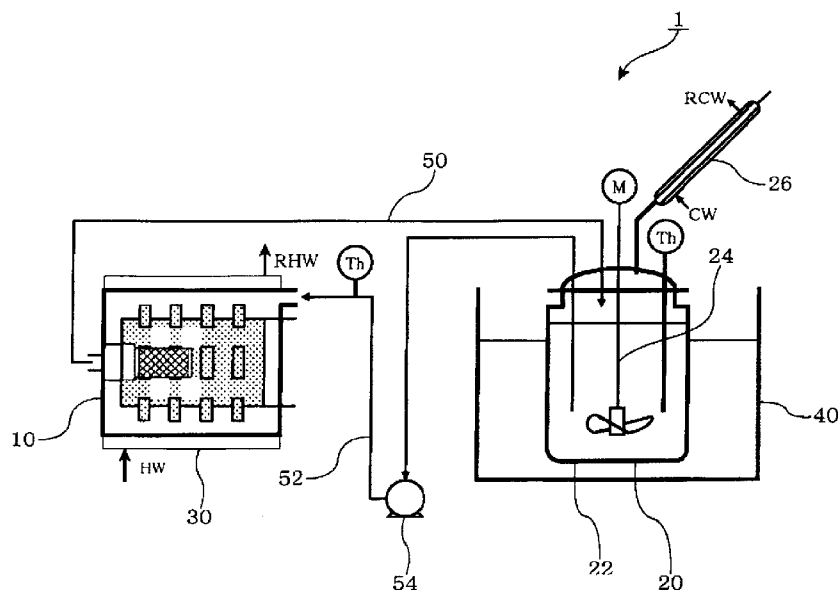
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD OF SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 固体電解質の製造方法

【図1】



(57) Abstract: This production method of a sulfide-based solid electrolyte involves a step for bringing an alkali metal sulfide and a sulfur compound into contact in a mixed solvent of a hydrocarbon solvent and a polar aprotic solvent.

(57) 要約: 炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を接触させる工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法。

WO 2014/192309 A1

明 細 書

発明の名称： 固体電解質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられるリチウムイオン二次電池の需要が増加している。

リチウムイオン二次電池の安全性を確保する方法として、有機系電解液に代えて無機固体電解質を用いた全固体二次電池が研究されている。

[0003] 全固体二次電池の固体電解質として、例えば、原料に硫化物を使用した硫化物系固体電解質が検討されている。硫化物系固体電解質の製造方法について、例えば、特許文献1及び2には、原料をN-メチルー2-ピロリドン又は炭化水素中で反応させて固体電解質を製造することが記載されている。また、非特許文献1には、原料をテトラヒドロフラン中で反応させて固体電解質を製造することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2004/093099号

特許文献2：国際公開第2009/047977号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 975-978「Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β -Li₃PS₄」

発明の概要

[0006] 本発明の目的は、反応を容易に進行させることができ、且つその反応過程の安全性が高い、硫化物系固体電解質の製造方法を提供することである。

[0007] 硫化物系固体電解質の製造において、溶媒に炭化水素溶媒を使用した場合、室温において反応が容易に進行しない場合がある問題があった。同様に、硫化物系固体電解質の製造において、溶媒にテトラヒドロフランを使用した場合、引火点及び発火点が低く、かつ爆発限界も広範囲であることから、反応過程の安全性に問題があった。

本発明者らは鋭意研究した結果、硫化物系固体電解質の製造に炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒を用いることで、溶媒が炭化水素系溶媒のみに比べて反応を容易に進行させることができ、溶媒が極性非プロトン性溶媒のみに比べて安全性が高いことを見出した。

[0008] 本発明の一態様によれば、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を接触させる工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法が提供される。

[0009] 本発明によれば、反応を容易に進行させることができ、且つその反応過程の安全性の高い、硫化物系固体電解質の製造方法が提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る製造方法に用いることのできる装置の一例を示す図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る製造方法に用いることのできる装置の他の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法は、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を接触させる工程を含む。

硫化物系固体電解質の製造に炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒を用いることで、溶媒が炭化水素系溶媒のみに比べて反応を容易に進行させることができ、溶媒が極性非プロトン性溶媒のみに比べて高い安全性が得られる。

[0012] 上記の他、本発明の一形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法では、得

られた硫化物系固体電解質の乾燥時において、例えば炭化水素系溶媒がトルエンであって、極性非プロトン性溶媒がTHFである場合、トルエンが残存した状態で先にTHFが除去されるので、爆発・発火の危険性を低減できるという効果が得られる。

また、例えばアルカリ金属硫化物である Li_2S は、炭化水素系溶媒であるトルエン中で製造できるが、この場合、トルエンを完全に除去して別の溶媒で置換することなく、単に極性非プロトン性溶媒を添加するだけで硫化物系固体電解質の製造が実施でき、製造工程の短縮が可能となる。

[0013] 本発明の一形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法は、従来法のようにミル、又は加熱溶融後の急冷を必要としない。

メカニカルミリングすると、ミル内部の壁部とボール部に存在する粒子で、得られる固体電解質の表面状態が不均質になる可能性がある。また、加熱溶融後に急冷して固体電解質を急激に形成させ、得られた固体電解質を粉砕して固体電解質粒子を得ると、固体電解質粒子表面が均質な状態になり難くなる。本発明の一形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法は、これら問題を解消することができる。

[0014] [溶媒]

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

飽和炭化水素溶媒としては、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、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。飽和炭化水素溶媒は、上述の溶媒からなる群から選択される1以上を使用できる。

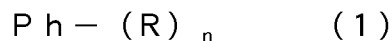
不飽和炭化水素としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、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、また、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。

炭化水素系溶媒は、1種単独でも、2種以上を使用してもよい。

[0015] 炭化水素系溶媒は、好ましくは芳香族炭化水素系溶媒であり、さらに好ましくは下記式（1）で表わされる芳香族炭化水素系溶媒である。



（式中、Phは、芳香族炭化水素基であり、Rはアルキル基である。

nは1～5から選択される整数である（好ましくは1又は2の整数））

[0016] 式（1）において、Phの芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフタセニル基が挙げられる。

式（1）において、Rのアルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。

式（1）で表わされる芳香族炭化水素系溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼンが挙げられ、好ましくはトルエンである。

[0017] 炭化水素系溶媒中の水分量は、原料及び得られる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系固体電解質の変性を引き起こし、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。

[0018] 極性非プロトン性溶媒とは、極性基を少なくとも1つ有するプロトン供与性を持たない溶媒である。

極性非プロトン性溶媒としては、アニソール、アセトニトリル、プロピオニトリル、マロニトリル、スクシニトリル、フマロニトリル、トリメチルシリルシアニド、N-メチルピロリドン、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ニトロメタン、二硫化炭素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル

、フェニルメチルエーテル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトアルデヒド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、メチレンクロライド、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、イソブチロニトリル、ジオキサン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。極性非プロトン性溶媒は、上述の溶媒からなる群から選択される1以上を使用できる。

[0019] 極性非プロトン性溶媒は、好ましくはエーテル系溶媒及びニトリル系溶媒である。エーテル系溶媒としては、環状エーテル系溶媒が挙げられる。

上記エーテル系溶媒としては、アニソール、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらのうち環状エーテルは、テトラヒドロフランである。

上記ニトリル系溶媒としては、イソブチロニトリル、アセトニトリルが挙げられる。

極性非プロトン性溶媒は、1種単独、又は2種以上を使用してもよい。

[0020] 炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒において、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合比は、好ましくは95：5～5：95（体積比）である。例えば、90：10～10：90、80：20～20：80、70：30～30：70である。

[0021] 尚、必要に応じて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、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。

[0022] 混合溶媒の量は、アルカリ金属硫化物及び硫黄化合物を含む原料が、溶媒の添加により溶液又はスラリー状になる程度であればよい。通常、混合溶媒

1 リットルに対する原料（合計量）の添加量は、0.001～1 kg 程度であり、好ましくは0.005～0.5 kg であり、特に好ましくは、0.01～0.3 kg である。

[0023] [アルカリ金属硫化物]

アルカリ金属硫化物としては、 Li_2S （硫化リチウム）、 Na_2S （硫化ナトリウム）が挙げられ、硫化リチウムが好ましい。尚、アルカリ金属硫化物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上の混合物を用いてもよい。

硫化リチウムは、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、特開2011-084438号公報、特開2011-136899号公報に記載の方法により製造することができる。

[0024] 具体的に、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℃～300℃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℃～100℃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2011-084438号公報）。

[0025] 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、熔融急冷法やメカニカルミリング法で得られる固体電解質は、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、得られる電解質は、最初から結晶化物となるおそれがある。

[0026] また、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がリチウムイオン電池のサイクル性能を低下させることがない。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、高イオン伝導性電解質が得られる。

[0027] 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法で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、国際公開第2005/40039号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℃以上の温度で洗浄する。

また、特開2011-136899号公報に記載の硫化リチウムを用いるのが好ましい。極性溶媒を含む溶媒を用いて硫化リチウムを改質することで、比表面積が大きい硫化リチウムを調整することができる。

[0028] また、原料として用いるアルカリ金属硫化物粒子の粒径は100 μ m以下であることが好ましく、80 μ m以下であることがより好ましく、50 μ m以下であることがさらに好ましい。

アルカリ金属硫化物粒子の粒径の測定は、LASER回析法によりMALVERN社Mastersizer2000を用いて測定し、体積基準平均粒径から算出する。当該測定は、乾燥状態を経由せず、直接スラリー状態で測定することが望ましい。一旦、乾燥を行うと、乾燥時に粒子の凝集が発生し、みかけ上大きな粒径となるおそれがあるためである。また、アルカリ金属硫化物粒子は、細孔容積が0.01ml/g以上であることが好ましい。細孔容積が0.01ml/g以上であれば、アルカリ金属硫化物粒子以外の原料と反応しやすくなると共に、アルカリ金属硫化物粒子が粉碎し易くなり、より反応しやすくなる。

[0029] [硫黄化合物]

硫黄化合物としては、 P_2S_3 （三硫化二リン）、 P_2S_5 （五硫化二リン）等の硫化リン； SiS_2 （硫化珪素）、 Al_2S_3 （硫化アルミニウム）、 GeS_2 （硫化ゲルマニウム）、 B_2S_3 （三硫化二硼素）等を用いることができる。好ましくは硫化リンであり、特に P_2S_5 が好ましい。尚、硫黄化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いてもよい。

P_2S_5 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。

[0030] アルカリ金属硫化物及び硫黄化合物の配合割合について、アルカリ金属硫化物：硫黄化合物のモル比は、例えば60：40～90：10であり、好ましくはアルカリ金属硫化物：硫黄化合物＝68：32～80：20（モル比）であり、より好ましくはアルカリ金属硫化物：硫黄化合物＝74：26～76：24（モル比）である。この範囲において、高イオン伝導性で、耐加水分解性のものが得られやすくなる。

最も好ましくは、アルカリ金属硫化物が硫化リチウムであり、硫黄化合物が五硫化二リンである。

[0031] [その他原料]

硫化物系固体電解質原料は、上記アルカリ金属硫化物及び硫黄化合物の他に、例えばハロゲン化合物を使用することができる。

ハロゲン化合物としては、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 、 AlF_3 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $AlCl_3$ 、 SiF_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiCl_3$ 、 Si_2Cl_6 、 $SiBr_4$ 、 $SiBrCl_3$ 、 $SiBr_2Cl_2$ 、 SiI_4 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PI_3 、 P_2Cl_4 、 P_2I_4 、 SF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 S_2F_{10} 、 SCl_2 、 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 、 GeF_4 、 $GeCl_4$ 、 $GeBr_4$ 、 GeI_4 、 GeF_2 、 $GeCl_2$ 、 $GeBr_2$ 、 GeI_2 、 AsF_3 、 $AsCl_3$ 、 $AsBr_3$ 、 AsI_3 、 AsF_5 、 SeF_4 、 SeF_6 、 $SeCl_2$ 、 $SeCl_4$ 、 Se_2Br_2 、 $SeBr_4$ 、 SnF_4 、 $SnCl_4$ 、 $SnBr_4$ 、 SnI_4 、 SnF_2 、 $SnCl_2$ 、 $SnBr_2$

、 SnI_2 、 SbF_3 、 SbCl_3 、 SbBr_3 、 SbI_3 、 SbF_5 、 SbCl_5 、 PbF_4 、 PbCl_4 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 、 BiF_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 、 BiI_3 、 TeF_4 、 Te_2F_{10} 、 TeF_6 、 TeCl_2 、 TeCl_4 、 TeBr_2 、 TeBr_4 、 TeI_4 、 NaI 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 等が挙げられる。好ましくはリチウム又はリンの化合物である。また、臭素化合物が好ましい。具体的には、好ましくは LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 PCl_5 、 PCl_3 、 PBr_5 及び PBr_3 であり、より好ましくは LiCl 、 LiBr 、 LiI 及び PBr_3 であり、特に、 LiBr 及び PBr_3 が好ましい。

[0032] 上記の他、硫化物系固体電解質の原料として、ガラス転移温度を低減する化合物（ガラス化促進剤）を使用してもよい。当該ガラス化促進剤としては、例えば Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_3AlO_3 、 Li_3CaO_3 、 Li_3InO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_4SiO_4 、 Na_4GeO_4 、 Na_3BO_3 、 Na_3AlO_3 、 Na_3CaO_3 、 Na_3InO_3 等の無機化合物が挙げられる。

[0033] 上記の他、単体リン（P）、単体の硫黄（S）、シリコン（Si）、 LiBO_2 （メタホウ酸リチウム）、 NaBO_2 （メタホウ酸ナトリウム）、 POCl_3 、 POBr_3 等も用いることができる。

[0034] 原料として、上記ハロゲン化合物を使用する場合、当該ハロゲン化合物の使用量は、好ましくは〔（アルカリ金属硫化物＋硫黄化合物）：ハロゲン化合物〕＝50：50～99：1（モル比）であり、より好ましくは70：30～98：2（モル比）であり、さらに好ましくは85：15～98：2（モル比）であり、特に好ましくは90：10～98：2（モル比）である。

[0035] 原料として、上記ガラス化促進剤を使用する場合、当該ガラス化促進剤の使用量は、好ましくはガラス化促進剤／（アルカリ金属硫化物＋硫黄化合物＋ハロゲン化合物）＝1～10モル％であり、より好ましくは1～5モル％である。

[0036] [接触方法及び接触条件]

炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒を含む混合溶媒中で、原料を接触する際の温度は、通常、 $60\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。また、通常、時間は5分～50時間、好ましくは、10分～40時間である。

また、接触時は攪拌することが好ましい。窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。不活性ガスの露点は -20°C 以下が好ましく、特に好ましくは -40°C 以下である。圧力は、通常、常圧～ 100MPa であり、好ましくは常圧～ 20MPa である。

[0037] この方法では、通常の反応槽やオートクレーブ等の汎用設備で固体電解質を製造することができる。即ち、高温に耐える設備等の特殊な設備が不要である。また、炭化水素系溶媒を使用することで、固体電解質に残留する溶媒量を低減できる。

[0038] 接触方法は特に制限はなく、例えば、攪拌器付き反応容器等、公知の装置を使用できる。尚、本発明の一実施形態に係る製造方法では、ビーズミル等の特殊な混合粉碎装置を使用しなくとも、固体電解質を効率よく製造できるが、必要に応じて、後述する装置を使用してもよい。

[0039] 本発明の一形態に係る硫化物系固体電解質の製造方法は、例えばアルカリ金属硫化物及び硫黄化合物を含む原料を、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で粉碎しつつ反応させる工程、及びアルカリ金属硫化物及び硫黄化合物を含む原料を含む原料を、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で反応させる工程を交互に含む。

[0040] 上記の硫化物系固体電解質の製造方法は、例えば粉碎機中で、原料を炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で粉碎しつつ反応させて硫化物系固体電解質を合成し、別途、反応槽中で、原料を炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で反応させて硫化物系固体電解質を合成し、反応中の原料を、粉碎機と反応槽との間を循環させることで実施できる。

[0041] 図1は、上記製造方法に用いることのできる装置の一例を示す。

この装置 1 において、炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒と、アルカリ金属硫化物及び硫黄化合物を含む原料を、粉砕機 10 と反応槽 20 にそれぞれ供給する。ヒータ 30 には温水 (HW) が入り排出される (RHW)。ヒータ 30 により粉砕機 10 内の温度を保ちながら、原料を混合溶媒中で粉砕しつつ反応させて硫化物系固体電解質を合成する。オイルバス 40 により反応槽 20 内の温度を保ちながら、原料を混合溶媒中で反応させて硫化物系固体電解質を合成する。反応槽 20 内の温度は温度計 (Th) で測定する。このとき、攪拌翼 24 をモータ (M) により回転させて反応系を攪拌し、原料と溶媒からなるスラリーが沈殿しないようにする。冷却管 26 には冷却水 (CW) が入り排出される (RCW)。冷却管 26 は、容器 22 内の気化した溶媒を冷却して液化し、容器 22 内に戻す。粉砕機 10 と反応槽 20 で硫化物系固体電解質を合成する間、ポンプ 54 により、反応中の原料は連結管 50, 52 を通って、粉砕機 10 と反応槽 20 の間を循環する。粉砕機 10 に送り込まれる原料と混合溶媒の温度は、粉砕機 10 前の第 2 の連結管に設けられた温度計 (Th) で測定する。

[0042] 粉砕機 10 として例えば、回転ミル (転動ミル)、揺動ミル、振動ミル、ビーズミルを挙げることができる。

尚、粉砕機がボールを含むとき、ボールと容器とが磨耗することによる硫化物系固体電解質への混入を防止するため、ボールはジルコニウム製、強化アルミナ製、アルミナ製であることが好ましい。また、粉砕機 10 から反応槽 20 へのボールの混合を防ぐため、必要に応じて粉砕機 10 又は第 1 の連結管 50 にボールと原料及び混合溶媒を分離するフィルタを設けてもよい。

[0043] 粉砕機での粉砕温度は、好ましくは 20℃ 以上 90℃ 以下、より好ましくは 20℃ 以上 80℃ 以下である。

[0044] 容器 22 内の反応温度は好ましくは 60℃ ~ 300℃ である。80℃ ~ 200℃ がより好ましい。60℃ 未満ではガラス化反応に時間がかかり生産効率が十分ではない。300℃ を超えると、好ましくない結晶が析出する場合がある。

[0045] 反応は温度が高い領域で速いので高温にすることが好ましいが、粉碎機は高温にすると磨耗等の機械的な問題が発生する。従って、反応槽は反応温度を高め設定し、粉碎機は比較的低温に保つことが好ましい。

反応時間は通常5分～50時間、好ましくは10分～40時間である。

[0046] 図2に示すように、第2の連結部52に熱交換器60（熱交換手段）を設け、反応槽20から送り出される高温の原料と溶剤を冷却して、攪拌機10に送り込むようにしてもよい。

[0047] 反応生成物を乾燥し、溶媒を除去することにより、硫化物系固体電解質が得られる。

得られた硫化物系固体電解質を、さらに、通常200℃以上400℃以下、より好ましくは250～320℃で加熱処理することにより、硫化物系固体電解質のイオン伝導性を向上できる。これは、ガラスである硫化物系固体電解質を硫化物結晶化ガラス（ガラスセラミック）とすることができるためである。加熱処理の時間は、1～5時間が好ましく、特に1.5～3時間が好ましい。

尚、好ましい様態として、乾燥工程での加熱と結晶化工程の加熱を、別工程とするのではなく、1つの加熱工程としてもよい。

[0048] 上記反応生成物を乾燥し、溶媒を除去する過程において、例えば非特許文献1のようにTHF100%の溶媒を除去する場合には、過酸化物の濃縮等による爆発及び発火の危険があった。しかしながら、本発明であれば、例えばトルエンとTHFの混合溶媒を除去する場合には、THFの沸点よりもトルエンの沸点が高いことから、THFの除去するときにトルエンが残り過酸化物の濃縮を防ぐことができる。本発明には、上記のような効果も認められる。この効果に限れば、THF等の極性非プロトン性溶媒のみを用いて反応生成物を得た後、トルエン等の炭化水素系溶媒を添加し、次いで反応生成物を乾燥し、溶媒を除去するということが可能である。

実施例

[0049] 製造例1

[硫化リチウムの製造]

窒素気流下で非極性溶媒としてトルエン 270 g を 600 ml セパラブルフラスコに加え、水酸化リチウム（本荘ケミカル社）30 g を投入し、フルゾーン攪拌翼 300 rpm で攪拌しながら、95℃に保持した。スラリー中に硫化水素を 300 ml / 分の供給速度で吹き込みながら 104℃まで昇温した。セパラブルフラスコからは、水とトルエンの共沸ガスが連続的に排出された。この共沸ガスを、系外のコンデンサで凝縮させることにより脱水した。この間、留出するトルエンと同量のトルエンを連続的に供給し、反応液レベルを一定に保持した。

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後 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）。尚、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無かった。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。固形分をろ過・乾燥して白色粉末である硫化リチウムを得た。

[0050] 得られた粉末を塩酸滴定及び硝酸銀滴定で分析したところ、硫化リチウムの純度は 99.0% であった。また、X 線回折測定したところ、硫化リチウムの結晶パターン以外のピークが検出されないことを確認した。平均粒径は 450 μm （スラリー溶液）であった。

尚、硫化リチウムの粒子径は、LASER 回析法により MALVERN 社 Mastersizer 2000 を用いて測定し、体積基準平均粒径から算出した。

[0051] 得られた硫化リチウムの比表面積を窒素ガスによる BET 法で AUTOSORB 6（シスメックス株式会社製）を用いて測定したところ、14.8 m^2/g であった。細孔容積は、比表面積と同じ装置で測定し、相対圧（ P/P_0 ）0.99 以上の測定点から、0.99 に内挿して求めたところ、0.15 ml/g であった。

[0052] 実施例 1 [溶媒がトルエン及び THF の混合溶媒]

攪拌機付きのフラスコ内を窒素で置換し、製造例 1 の硫化リチウム 3.3

7 g（純度を考慮すると、このうち硫化リチウムに相当するのは3.27 g）、五硫化ニリン（アルドリッチ社）5.32 gに、水分含有量10 ppm以下の脱水トルエン60 ml及び水分含有量10 ppmのテトラヒドロフラン（THF：和光純薬工業株式会社）65 mlを仕込み、30℃（室温）にて24時間接触させた。

固体成分をろ過により分離し、120℃で40分間真空乾燥させ、固体電解質を製造した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、X線回折（CuK α ： $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）の結果、非晶質に由来するハローパターン以外にピークが観測されず、得られた固体電解質がガラスであることを確認した。

[0053] 尚、イオン伝導度は下記方法で測定した。

得られた固体電解質を錠剤成形機に充填し、10 MPaの圧力を加え成形体を得た。さらに、電極としてカーボンと得られた固体電解質を重量比1：1で混合した合材を成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、伝導度測定用の成形体（直径約10 mm、厚み約1 mm）を作製した。この成形体について交流インピーダンス測定によりイオン伝導度測定を実施した。伝導度の値は25℃における数値を採用した。

[0054] 実施例2 [溶媒がトルエン及びTHFの混合溶媒]

脱水トルエン及びTHFの混合溶媒の代わりに水分量10 ppm以下の脱水トルエン115 ml及び脱水THF10 mlの混合溶媒を用いた他は、実施例1と同様にして固体電解質を製造し、評価した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、X線回折（CuK α ： $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）の結果、非晶質に由来するハローパターン以外にピークが観測されず、得られた固体電解質がガラスであることを確認した。

[0055] 実施例3 [溶媒がトルエン及びTHFの混合溶媒]

硫化リチウム及び五硫化ニリンの他に、原料としてさらにLiBr（アル

ドリッチ社) 1.41 gを加えた他は、実施例1と同様にして固体電解質を製造し、評価した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $2.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0056] 実施例4 [トルエン+THF]

製造例1において、 Li_2S 合成後の乾燥を実施せず、得られた Li_2S スラリーをトルエンスラリー状態のままで34 gを採取した。スラリー中には Li_2S が3.37 g (純度を考慮すると、このうち硫化リチウムに相当するのは3.27 g)が含まれていた。

得られた Li_2S スラリーに、五硫化ニリン (アルドリッチ社) 5.32 g、 LiBr (アルドリッチ社) 1.41 gと、水分含有量を10 ppmとしたテトラヒドロフラン (THF: 和光純薬工業株式会社) 87 mlを仕込み、30°C (室温) にて24時間接触させた。当該接触反応における、トルエンとTHFの混合比率 (vol) は38:87となる。

得られた固体成分をろ過により分離し、120°Cで40分間真空乾燥させ、固体電解質を製造した。

[0057] 得られた固体電解質について実施例1と同様にして評価したところ、イオン伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha$: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、非晶質に由来するハローパターン以外にピークが観測されず、得られた固体電解質はガラスであることを確認した。

[0058] 比較例1 [溶媒がTHFのみ]

脱水トルエン及びTHFの混合溶媒の代わりにTHFのみを用いた他は実施例1と同様にして固体電解質を製造し、評価した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha$: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、 Li_2S 由来のピークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

[0059] 比較例2 [溶媒がトルエンのみ]

THFの代わりに脱水トルエンを用いた他は比較例1と同様にして固体電解質を製造し、評価した。

得られた固体電解質について、X線回折の結果、原料の Li_2S ピークが観察され、ほとんど反応は進行していなかったことが分かった。

[0060] 比較例3 [溶媒がトルエンのみ]

THFの代わりに脱水トルエン1250mlを用い、硫化リチウムの量を33.3g、五硫化二リンの量を53.2gとし、攪拌機付きのフラスコの代わりに図1に示す装置を用いて、スラリーを攪拌機付きのフラスコ及びビーズミルを循環させ、60℃、12hr粉砕反応を行った他は、比較例1と同様にして固体電解質を製造し、評価した。

得られた固体電解質の電導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、X線回折の結果、 Li_2S ピークは残留が見られなかった。

[0061] 溶媒に使用したTHFは、引火点：-14.5℃、発火点：321℃、及び爆発限界：2～11.8vol%である。一方、溶媒に使用したトルエンは、引火点：4℃、発火点：480℃、及び爆発限界：1.1～7.1vol%である。即ち、THFはトルエンと比べて、引火点及び発火点が低く、かつ爆発限界も広範囲である。

従って、THF及びトルエンの混合溶媒を使用した固体電解質の製造は、THFのみの溶媒を使用した固体電解質の製造と比べて、危険性が低いものである。上記実施例はいずれもTHF及びトルエンの混合溶媒で反応を行っていることから、THF100%溶媒と比べて、その反応過程の危険性が低いといえる。

[0062] 実施例5 [溶媒がトルエン及びTHFの混合溶媒]

図1に示す装置を用いて、製造例1の硫化リチウム33.2g、五硫化二リン（アルドリッチ社）53.2gに、水分含有量10ppm以下の脱水トルエン750ml及び水分含有量10ppmのテトラヒドロフラン（THF：和光純薬工業株式会社）500mlを仕込んで得られたスラリーを攪拌機付きのフラスコ及びビーズミルに循環させ、60℃にて2時間接触させた。

固体成分をろ過により分離し、120℃で40分間真空乾燥させ、固体電解質を製造した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、 Li_2S 由来のピークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

[0063] 実施例 6 [溶媒がトルエン及びジエトキシエタンの混合溶媒]

500 ml のテトラヒドロフランに代えて、水分含有量 10 ppm のジエトキシエタンを 500 ml 用いた以外は、実施例 5 と同様の方法で、固体電解質を製造した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、 Li_2S 由来のピークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

[0064] 実施例 7 [溶媒がトルエン及びイソブチロニトリルの混合溶媒]

500 ml のテトラヒドロフランに代えて、水分含有量 10 ppm のイソブチロニトリルを 500 ml 用いた以外は、実施例 5 と同様の方法で、固体電解質を製造した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、 Li_2S 由来のピークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

[0065] 実施例 8 [溶媒がトルエン及びイソブチロニトリルの混合溶媒]

図 1 に示す装置を用いて、製造例 1 の硫化リチウム 33.2 g、五硫化ニリン (アルドリッチ社) 53.2 g、及び LiBr (アルドリッチ社) 14.1 g に、水分含有量 10 ppm 以下の脱水トルエン 750 ml 及び水分含有量 10 ppm のイソブチロニトリル 500 ml を仕込んで得られたスラリーを攪拌機付きのフラスコ及びビーズミルに循環させ、60℃にて2時間接触させた。

固体成分をろ過により分離し、120℃で40分間真空乾燥させ、固体電解質を製造した。

得られた固体電解質のイオン伝導度は $3.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) の結果、 Li_2S 由来のピークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

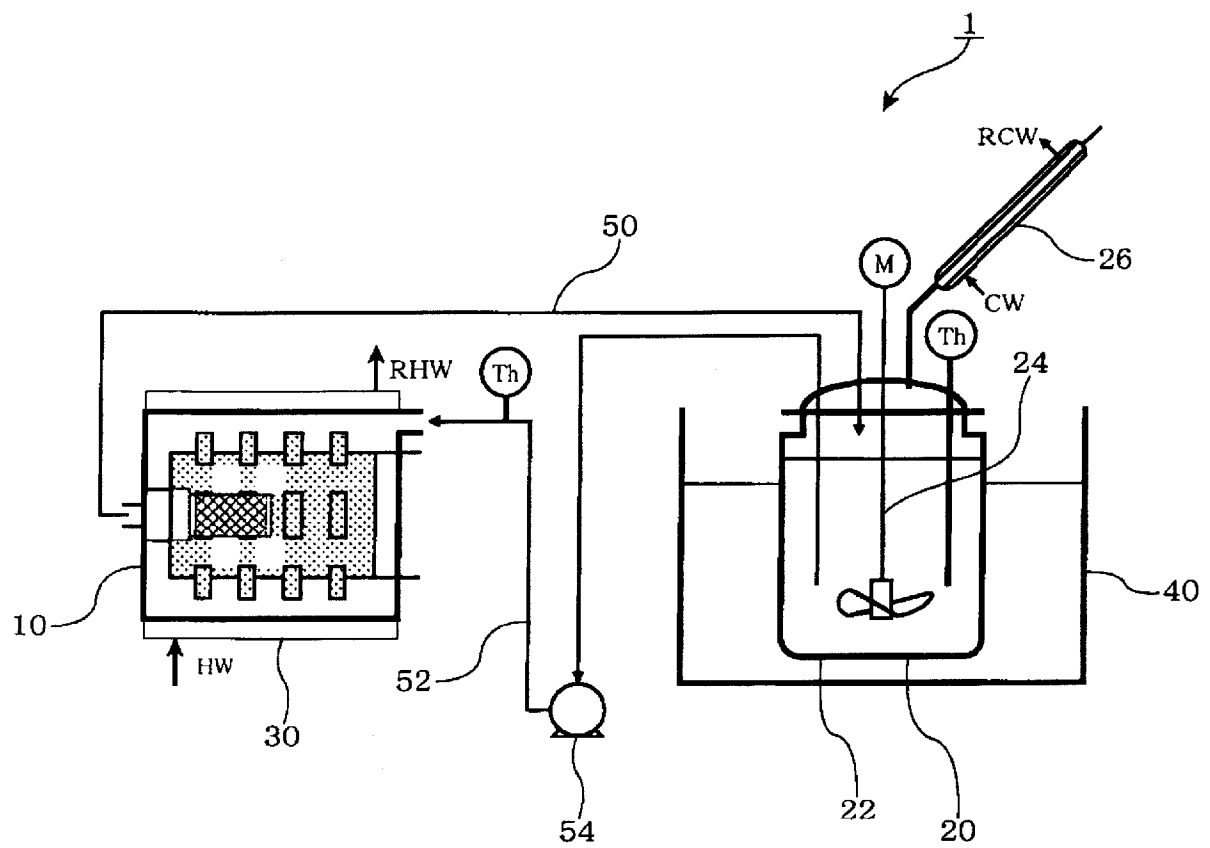
ークが観測されず Li_2S が消失していることを確認した。

[0066] 本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。
。

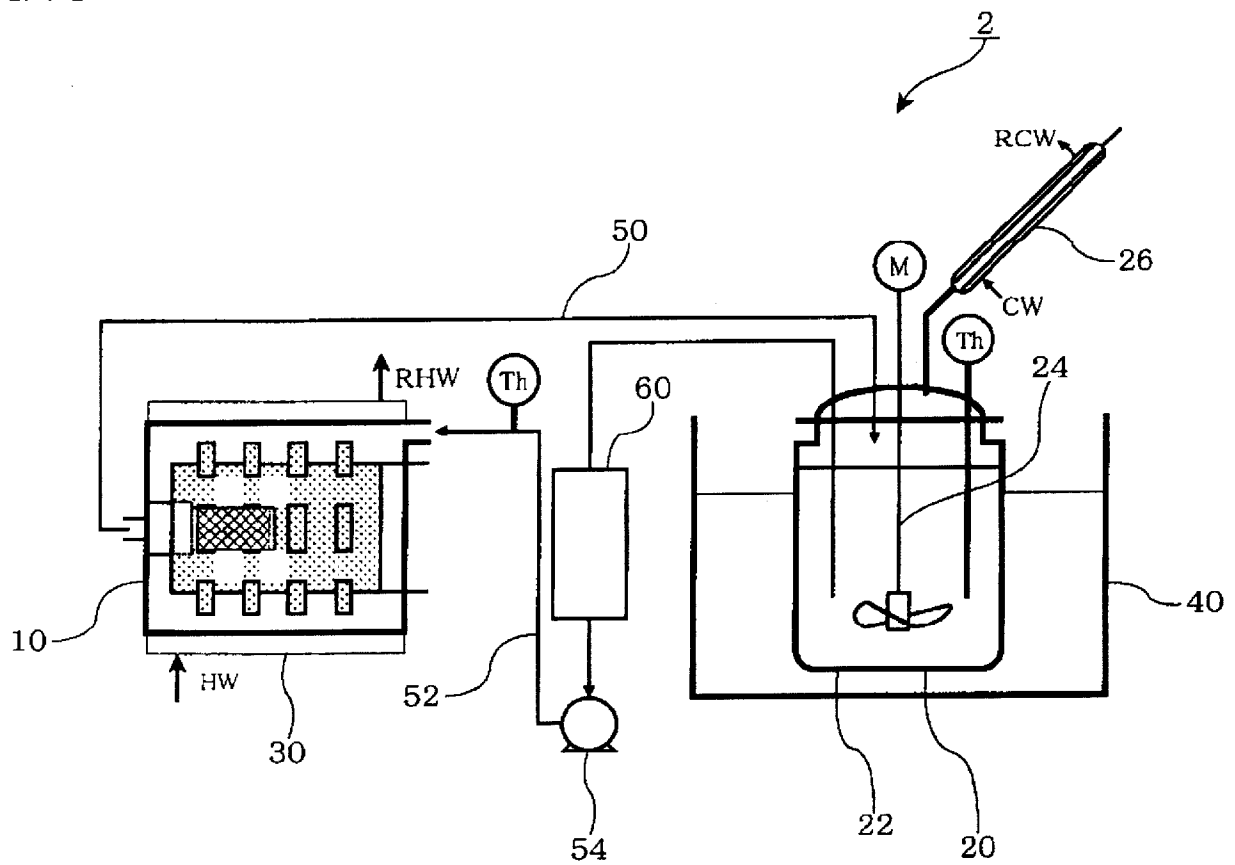
請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素系溶媒及び極性非プロトン性溶媒の混合溶媒中で、アルカリ金属硫化物と硫黄化合物を接触させる工程を含む硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項2] 前記炭化水素系溶媒が、芳香族炭化水素系溶媒である請求項1に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項3] 前記芳香族炭化水素系溶媒が、下記式(1)で表わされる芳香族炭化水素系溶媒である請求項2に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- $$\text{Ph} - (\text{R})_n \quad (1)$$
- (式中、Phは、芳香族炭化水素基であり、Rはアルキル基である。
nは、1～5から選択される整数である。)
- [請求項4] 前記芳香族炭化水素系溶媒がトルエンである請求項2又は3に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記極性非プロトン性溶媒がエーテル系溶媒である請求項1～4のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項6] 前記エーテル系溶媒が、環状エーテルである請求項5に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項7] 前記炭化水素系溶媒及び前記極性非プロトン性溶媒の体積比(炭化水素系溶媒：極性非プロトン性溶媒)が、95：5～5：95である請求項1～6のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項8] 前記アルカリ金属硫化物が、硫化リチウムである請求項1～7のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。
- [請求項9] 前記硫黄化合物が、五硫化ニリンである請求項1～8のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, C01B17/22(2006.01)i, C03B8/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(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, C01B17/22, C03B8/02, H01B1/06, H01B1/10, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	WO 2013/042371 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0001], [0029] to [0104]; fig. 4 to 5 & TW 201336797 A	1-4, 8-9 5-7
Y	JP 2010-53257 A (Central Glass Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0001], [0047] & WO 2010/024338 A1	5-6
Y	JP 2012-79467 A (Kaneka Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0001], [0029] (Family: none)	7

☒ 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
20 August, 2014 (20.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/002872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/008089 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraphs [0001], [0007] & JP 2013-20894 A & CN 103650062 A	1-9

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, C01B17/22(2006.01)i, C03B8/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i,
H01B1/10(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, C01B17/22, C03B8/02, 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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	WO 2013/042371 A1 (出光興産株式会社) 2013.03.28, 段落【0001】, 【0029】 - 【0104】, 図 4-5 & TW 201336797 A	1-4, 8-9 5-7
Y	JP 2010-53257 A (セントラル硝子株式会社) 2010.03.11, 段落 【0001】, 【0047】 & WO 2010/024338 A1	5-6
Y	JP 2012-79467 A (株式会社カネカ) 2012.04.19, 段落【0001】, 【0029】 (ファミリーなし)	7

☒ 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 0 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

南 正樹

5 N

3 7 8 5

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/008089 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 2013.01.17, 段落【0001】 , 【0007】 & JP 2013-20894 A & CN 103650062 A	1 — 9