

(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)



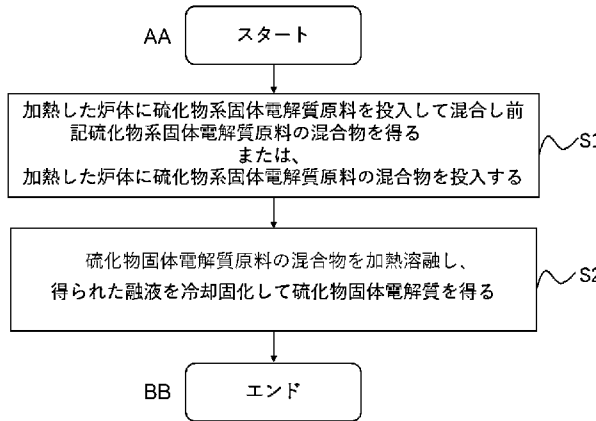
(10) 国際公開番号

WO 2025/023039 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01B 1/06 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
C01B 25/14 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)  
H01B 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/025074
- (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 2023-119362 2023年7月21日(21.07.2023) JP
- (71) 出願人: A G C 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 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).  
井本 祐司 (IMOTO Yuji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: MIXTURE OF SULFIDE SOLID ELECTROLYTE RAW MATERIALS AND METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質原料の混合物および硫化物固体電解質の製造方法



- S1 Charge sulfide-based solid electrolyte raw materials into heated furnace body and mix the sulfide-based solid electrolyte raw materials to obtain mixture of the sulfide-based solid electrolyte raw materials or charge mixture of sulfide-based solid electrolyte raw materials into heated furnace body
- S2 Heat and melt mixture of sulfide solid electrolyte raw materials and cool and solidify resulting melt to obtain sulfide solid electrolyte
- AA Start
- BB End

(57) Abstract: The present invention relates to a mixture of sulfide solid electrolyte raw materials that includes  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{P}_2\text{S}_5$ , wherein  $A < B$  is satisfied where A is the average particle diameter of the  $\text{Li}_2\text{S}$ , and B is the average particle diameter of the  $\text{P}_2\text{S}_5$ . The present invention also relates to a method for producing a sulfide solid electrolyte, said method comprising: charging sulfide solid electrolyte raw materials into a heated furnace body and mixing the sulfide solid electrolyte raw materials to obtain a mixture of the sulfide solid electrolyte raw

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))

materials or charging a mixture of sulfide solid electrolyte raw materials into the heated furnace body; and heating and melting the mixture of the sulfide solid electrolyte raw materials and cooling and solidifying a resulting melt to obtain a sulfide solid electrolyte, wherein the mixture of the sulfide solid electrolyte raw materials includes  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{P}_2\text{S}_5$ , and  $A < B$  is satisfied where A is the average particle diameter of the  $\text{Li}_2\text{S}$ , and B is the average particle diameter of the  $\text{P}_2\text{S}_5$ .

(57) 要約: 本発明は、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含む硫化物固体電解質原料の混合物であって、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  の平均粒径を A、前記  $\text{P}_2\text{S}_5$  の平均粒径を B とすると、 $A < B$  を満たす、硫化物固体電解質原料の混合物に関する。また本発明は、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得ること、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入すること、前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶解し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得ることを含む、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  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含み、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  の平均粒径を A、前記  $\text{P}_2\text{S}_5$  の平均粒径を B とすると、 $A < B$  を満たす、硫化物固体電解質の製造方法にも関する。

## 明 細 書

発明の名称：

硫化物固体電解質原料の混合物および硫化物固体電解質の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質原料の混合物および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、混合原料が加熱炉内で加熱されると、原料粒子同士の凝集が発生し得る。特に原料の一つである $P_2S_5$ は融点が低く、低温でも粒子同士が固着しやすいため、加熱炉への供給部において原料粒子同士が凝集することにより、当該供給部が閉塞してしまい、混合原料を安定して加熱炉へ供給できない問題がある。

[0004] これに対し、例えば特許文献1においては、リチウム、リンおよび硫黄を含有する複合化合物を事前に合成するものであり、当該複合化合物を原料として用いて加熱溶融を実施することで、原料による凝集閉塞を抑制する。

また、特許文献2においては、固体の原料を圧縮しながら加熱して溶融体にして、原材料の揮発を抑制することで、原料による凝集閉塞を抑制しつつ、硫化物固体電解質を合成する。

### 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。

また、特許文献2には、原料の低温凝集に関しては記載がなく、上記問題の解決には至らない。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、熔融法により硫化物固体電解質を製造するにあたり、原料による凝集閉塞を抑制しつつ、硫化物固体電解質を安定して製造できる硫化物固体電解質原料の混合物、およびそれを用いて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の混合物中の $Li_2S$ の平均粒径を $P_2S_5$ の平均粒径よりも小さくすることで、原料供給時の凝集閉塞を抑制し安定して生産できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明の一態様は、 $Li_2S$ 及び $P_2S_5$ を含む硫化物固体電解質原料の混合物であって、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、 $A < B$ を満たす、硫化物固体電解質原料の混合物に関する。

また、本発明の別の態様は、加熱した炉体に、硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得ること、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入すること、前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱熔融し、得られた融液を冷却固化して硫化物

固体電解質を得ることを含む、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  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含み、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  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  $\text{P}_2\text{S}_5$  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、 $A < B$  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、硫化物固体電解質原料の供給時の凝集閉塞を抑制でき、安定して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。

[図2A]図2Aは、例1における混合物の顕微鏡写真図である。

[図2B]図2Bは、例4における混合物の顕微鏡写真図である。

[図3]図3は、実施例において閉塞時の温度を測定するための装置の概略図である。

### 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] 《硫化物固体電解質原料の混合物》

本実施形態に係る硫化物固体電解質原料の混合物は、 $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含む硫化物固体電解質原料の混合物であって、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  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  $\text{P}_2\text{S}_5$  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、 $A < B$  を満たすことを特徴とする。

[0014]  $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物固体電解質原料の混合物

$\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、本混合物に含まれる $\text{Li}_2\text{S}$ 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 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、 $A < B$ を満たす。これにより、図2Aに示すように、本混合物中の $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子表面に多くの $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子を接触させること、あるいは、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子表面を $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子で被覆させることができる。これにより、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子同士の接触が抑えられるとともに、融点が比較的高い $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子同士が接触することになるため、原料粒子同士の凝集を抑制でき、ひいては供給部等の閉塞を抑制できると考えられる。

また、これは、 $\text{Li}_2\text{S}$ の粒子径を $\text{P}_2\text{S}_5$ の粒子径よりも小さくすることで、 $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子が $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子の周囲の隙間に入り込みやすくなり、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子表面に多くの $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子を接触させること、あるいは、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 粒子表面を $\text{Li}_2\text{S}$ 粒子で被覆させることができるためであると推測される。

[0015] また、 $\text{P}_2\text{S}_5$ の上記平均粒径を $\text{Li}_2\text{S}$ の平均粒径よりも大きくすることで、加熱炉に投入後の $\text{P}_2\text{S}_5$ の飛散を抑制できるため、 $\text{P}_2\text{S}_5$ が炉壁に接触し揮散するのを抑制できる。

[0016] 上記Aは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。また、上記Aは $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、上記Aは $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0017] 上記Bは、 $50 \mu\text{m}$ 以上（ $B \geq 50 \mu\text{m}$ ）が好ましく、 $75 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $100 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、 $150 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、上記Bは $2000 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1750 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $1500 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、上記Bは、 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ であってもよい。

[0018] また、上記Aと上記Bの比率（ $A/B$ ）は、 $0.5$ 以下（ $A/B \leq 0.5$ ）

)が好ましい。また、上記A/Bは0.4以下がさらに好ましく、0.3以下が特に好ましい。また、A/Bは0.0025以上がより好ましく、0.005以上がさらに好ましく、0.0075以上が特に好ましい。また、上記A/Bは、0.0025~0.5であってもよい。

[0019]  $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ 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は、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。

[0020] 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、 $\text{Li}_2\text{S}$ の粉末と、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、0.1~2000 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、上記平均粒径は0.1 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、1 $\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、2 $\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、上記平均粒径は2000 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、1750 $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、1500 $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0021] 本原料としては、上述した $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む限りにおいて、その他の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。

[0022] 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。

- [0023]  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  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。
- [0024] 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。
- [0025] 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  $\text{Li}_2\text{S}$  を含み、これはリチウム元素 (Li) 源となり得る。
- [0026] 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 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) の他に、例えば、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) 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。
- [0027] 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 ( $\text{LiHa}$ 、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。
- [0028] 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を含み、これらは硫黄元素（S）源となり得る。また、 $\text{Li}_2\text{S}$ 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、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。

[0029] 硫黄元素（S）を含む物質としては、五硫化二リン（ $\text{P}_2\text{S}_5$ ）の他に、例えば、三硫化二リン（ $\text{P}_2\text{S}_3$ ）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、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、硫化鉄（ $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ など）、硫化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ）、硫化銅（ $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1-x}\text{S}$ など）が挙げられる。

[0030] 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 $\text{P}_2\text{S}_5$ を含み、これはリン元素（P）源となり得る。

[0031] リン元素（P）を含む物質としては、上述した五硫化二リン（ $\text{P}_2\text{S}_5$ ）の他に、例えば、三硫化二リン（ $\text{P}_2\text{S}_3$ ）等の硫化リン、リン酸ナトリウム（ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ）等のリン化合物および単体リン等が挙げられる。

[0032] 本原料の混合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 $\text{S}/\text{R}$ 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。

[0033] 本混合物は、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。

[0034] 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、ピンミルや粉体攪拌機、气流混合の様なメディアレス混合等が挙げられる。

[0035] 本原料を混合する際の、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、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ と $\text{LiHa}$ との組み合わせ等が挙げられる。

[0036]  $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ との組み合わせにおいて、 $\text{Li}$ と $\text{P}$ のモル比 $\text{Li}/\text{P}$ は $40/60\sim 88/12$ が好ましく、 $50/50\sim 88/12$ がより好ましい。  $\text{P}_2\text{S}_5$ が $\text{Li}_2\text{S}$ 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、 $\text{Li}_2\text{S}$ の融点に対し $\text{P}_2\text{S}_5$ 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。

[0037] 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 $\text{Li}$ を含む物質として、金属リチウム、ハロゲン化リチウム ( $\text{LiHa}$ )、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) 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用いてもよい。

[0038] 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、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ または $\text{I}$ 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 ( $\text{Ha}$ ) 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。

[0039] ハロゲン元素を含む化合物としてはフッ化リチウム ( $\text{LiF}$ )、塩化リチウム ( $\text{LiCl}$ )、臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ )、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ ) 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、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ がより好ましく、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ がさらに好ましい。こ

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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 本混合物を用いて得ようとす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<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、GeS<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>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。

[0043] 本混合物を用いて得ようとす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<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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。

[0044] 上記硫化物及び酸化物の含有量は、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、上記含有量は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。

[0045] 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もよい。

[0046] また、本実施形態は、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の融点が低く、低温でも粒子同士が固着しや

すいことに起因する凝集閉塞を抑制することを課題とするが、 $P_2S_5$ 以外の融点の低い化合物に起因する凝集閉塞についても抑制効果を奏する。 $P_2S_5$ 以外の融点の低い化合物としては、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、上記融点の低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、本混合物は有効である。

[0047] 《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、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得ること、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入すること、前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶解し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得ることを含む、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、 $A < B$ を満たすことを特徴とする。

[0048] 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) 加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得る工程、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入する工程

(ステップS2) 硫化物固体電解質原料の混合物を加熱溶解し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得る工程

以下、各ステップについて説明する。

[0049] 〈ステップS1：加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得る工程、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入する工程〉

本実施形態に係る製造方法は、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料または硫化物固体電解質原料の混合物を投入する。ここで、加熱した炉体に硫化

物固体電解質原料または硫化物固体電解質原料の混合物を投入するとは、炉体を加熱した状態で硫化物固体電解質原料または硫化物固体電解質原料の混合物の投入を開始してもよいし、硫化物固体電解質原料または硫化物固体電解質原料の混合物の投入の途中で、炉体の加熱を開始してもよい。

[0050] 加熱した炉体の温度は、例えば、500～1000℃が好ましい。また、加熱した炉体の温度は、500℃以上が好ましく、550℃以上がさらに好ましく、600℃以上が特に好ましく、また、1000℃以下が好ましく、950℃以下がさらに好ましく、900℃以下が特に好ましい。

[0051] 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。

[0052] ステップS1においては、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し硫化物固体電解質原料の混合物を得てもよいし、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入してもよい。ここで、硫化物固体電解質原料および硫化物固体電解質原料の混合物とは、《硫化物固体電解質原料の混合物》で上述した硫化物固体電解質原料および硫化物固体電解質原料の混合物を意味する。

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、本混合物の状態に加熱炉に投入して、後述する加熱溶融することが好ましい。

[0053] 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、後述する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。また、本原料を混合した本混合物を加熱炉に投入してから、後述する加熱溶融する場合、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。

[0054] 〈ステップS2：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工程〉

[0055] ・加熱溶融

本実施形態におけるステップS2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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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（ $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{S}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ など）、硫化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ）、硫化銅（ $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_{1-x}\text{S}$ 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。

[0062] 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 $200\sim 450^\circ\text{C}$ で加熱し、硫黄蒸気を発生させ、 $\text{N}_2$ 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] ・冷却固化

つづいて、上記加熱溶融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。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。

[0066] 炉体に供えられた排出口から、上記加熱溶融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。

[0067] 冷却速度は、得られた融液の組成を維持する観点から、 $0.01^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以

上が好ましく、 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上がより好ましく、 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 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 $1000000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下である。

[0068] 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 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上が好ましく、 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上がより好ましく、 $500^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上がさらに好ましく、 $700^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 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 $1000000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下である。

[0069] 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 $0.01\sim 500^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が好ましく、 $0.05\sim 450^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ がより好ましい。また、 $0.01\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ でもよく、 $0.05\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ でもよい。

ここで、上記冷却速度は $0.01^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上が好ましく、 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上がより好ましく、また、 $500^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下が好ましく、 $450^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下がより好ましい。また、冷却速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下でもよく、 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 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。

[0070] 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 $1.0\times 10^{-4}\text{ S}/\text{cm}$ 超の結晶が好ましく、上記リチウムイオン伝導率は $1.0\times 10^{-3}\text{ S}/\text{cm}$ 超がより好ましい。

[0071] 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、上記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解されている融液に直接添加する方法等が挙

げられる。

[0072] 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、ハロゲン化合物等が挙げられる。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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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、0.8~1.2 atm程度である。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 連続的なプロセスにおいて、より好ましい態様としては、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。

[0081] 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。

## [0082] 〈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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等のLGPS型結晶構造を有する硫化物固体電解質、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ および $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ 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 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等のLPS結晶化ガラス等が挙げられる。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上が好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上がさらに好ましく、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 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／ガルバナスタット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。

[0086] 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、Hはイオンクロマトグラフィ測定により測定できる。

[0087] 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。

[0088] 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.  $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物固体電解質原料の混合物であって、前記 $\text{Li}_2\text{S}$ 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 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、 $A < B$ を満たす、硫化物固体電解質原料の混合物。
2.  $A/B \leq 0.5$ を満たす、上記1に記載の硫化物固体電解質原料の混合物。
3.  $B \geq 50 \mu\text{m}$ を満たす、上記1または2に記載の硫化物固体電解質原料の混合物。
4. 加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得ること、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入することと、

前記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ことを含む、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 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ を含み、前記 $\text{Li}_2\text{S}$ 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 $\text{P}_2\text{S}_5$ 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、 $A < B$ を満たす、硫化物固体電解質の製造方法。

5.  $A/B \leq 0.5$  を満たす、上記4に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
6.  $B \geq 50 \mu\text{m}$  を満たす、上記4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
7. 加熱した炉体に前記硫化物固体電解質原料または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4～6のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。
8. 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4～7のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。
9. 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4～8のいずれかに記載の硫化物固体電解質の製造方法。
10. 前記硫化物固体電解質原料の混合物を  $600^\circ\text{C}$  以上で加熱溶融する、上記4～9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

[0089] 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。

[0090] 〈閉塞時の温度〉

炉体供給部から加熱した炉体内へ各例の混合原料を投入する場合を模擬すべく、図3に示すように、まず、金属配管1をホットプレート2上に垂直に立て、端部がホットプレート加熱面に接触するように保持した。つづいて、金属配管1の上部から各例の混合原料3を投入し、ホットプレート2を加熱した。金属配管1の下方先端部に熱電対4を設置し、下方先端部の温度を測定した。加熱後、上部から0.1MPaに調圧した窒素ガスを供給し、窒素ガス流通が不可となる際の、金属配管1の下方先端部の温度を計測した。

[0091] 〈例1〉

( $\text{Li}_2\text{S}$  粉砕)

まず、 $\text{Li}_2\text{S}$ を小径化すべく、 $\text{Li}_2\text{S}$ 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 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、 $12\mu\text{m}$ であった。

(原料混合)

露点 $-50^\circ\text{C}$ 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 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}$ 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、例1の硫化物固体電解質原料の混合物を得た。

なお、上記で用いた $\text{P}_2\text{S}_5$ につい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、 $230\mu\text{m}$ であった。

[0092] 〈例2〉

$\text{Li}_2\text{S}$ 原料を $100\mu\text{m}$ 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 $70\mu\text{m}$ の $\text{Li}_2\text{S}$ 原料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原料の混合物を得た。

[0093] 〈例3〉

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 $720\mu\text{m}$ の $\text{Li}_2\text{S}$ 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原料の混合物を得た。

## [0094] 〈例4〉

Li<sub>2</sub>S原料及びP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>原料を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、それぞれ365μm、150μmのLi<sub>2</sub>S原料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。

[0095] 各例の閉塞時の温度等をまとめたものを表1に示す。

## [0096] [表1]

表1

	Li <sub>2</sub> S粒径(D50)	P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 粒径(D50)	閉塞時温度
例1	12μm	230μm	220°C
例2	70μm	230μm	160°C
例3	720μm	230μm	70°C
例4	365μm	150μm	70°C

[0097] 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<sub>2</sub>SのD50がP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のD50よりも小さいため、閉塞時の温度が高かった。これは、原料による凝集閉塞を抑制しつつ、硫化物固体電解質を合成できることを示している。すなわち、図2Aに示すように、本混合物中のP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>粒子表面に多くのLi<sub>2</sub>S粒子を接触させること、あるいは、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>粒子表面をLi<sub>2</sub>S粒子で被覆させることができ、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>粒子同士の接触が抑えられるとともに、融点が比較的高いLi<sub>2</sub>S粒子同士が接触することになるため、原料粒子同士の凝集を抑制でき、ひいては供給部等の閉塞を抑制できると考えられる。

一方、例3および例4は、原料粉末の混合物中のLi<sub>2</sub>SのD50がP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>のD50よりも大きいため、閉塞時の温度が低かった。これは、原料による凝集閉塞を十分に抑制できていないことを示している。すなわち、図2Bに示すように、Li<sub>2</sub>S粒子の粒径が大きいことで、本混合物中のP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>粒子表面にLi<sub>2</sub>S粒子を十分に接触させること、あるいは、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>粒子表面をLi

<sub>2</sub>S粒子で被覆させることができないため、原料粒子同士の凝集を十分に抑制できないと考えられる。

[0098] 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。

[0099] なお、本出願は、2023年7月21日出願の日本特許出願（特願2023-119362）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]  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含む硫化物固体電解質原料の混合物であって、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  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  $\text{P}_2\text{S}_5$  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、 $A < B$  を満たす、硫化物固体電解質原料の混合物。
- [請求項2]  $A / B \leq 0.5$  を満たす、請求項1に記載の硫化物固体電解質原料の混合物。
- [請求項3]  $B \geq 50 \mu\text{m}$  を満たす、請求項1または2に記載の硫化物固体電解質原料の混合物。
- [請求項4] 加熱した炉体に硫化物固体電解質原料を投入して混合し前記硫化物固体電解質原料の混合物を得ること、または、加熱した炉体に硫化物固体電解質原料の混合物を投入することと、  
前記硫化物固体電解質原料の混合物を加熱熔融し、得られた融液を冷却固化して硫化物固体電解質を得ることを含む、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  $\text{Li}_2\text{S}$  及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  を含み、前記  $\text{Li}_2\text{S}$  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  $\text{P}_2\text{S}_5$  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、 $A < B$  を満たす、硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項5]  $A / B \leq 0.5$  を満たす、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]  $B \geq 50 \mu\text{m}$  を満たす、請求項4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項7] 加熱した炉体に前記硫化物固体電解質原料または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熔融するとともに、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

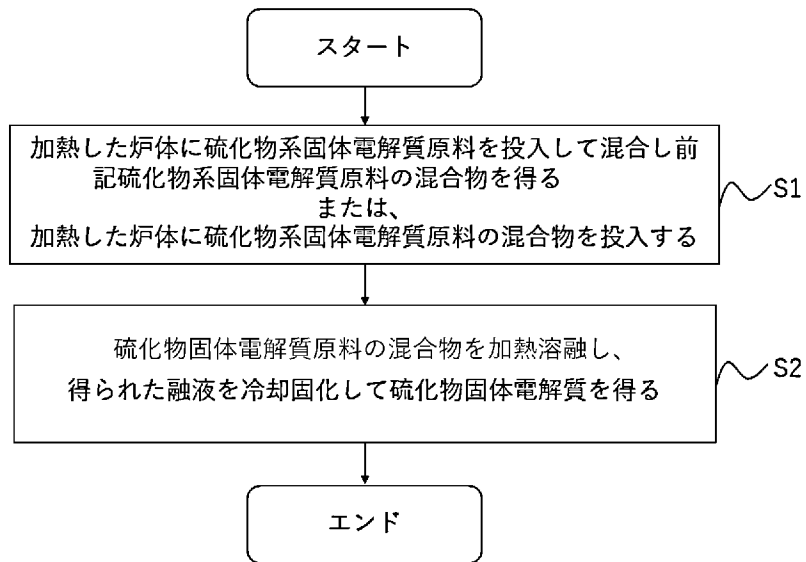
求項4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項8] 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4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

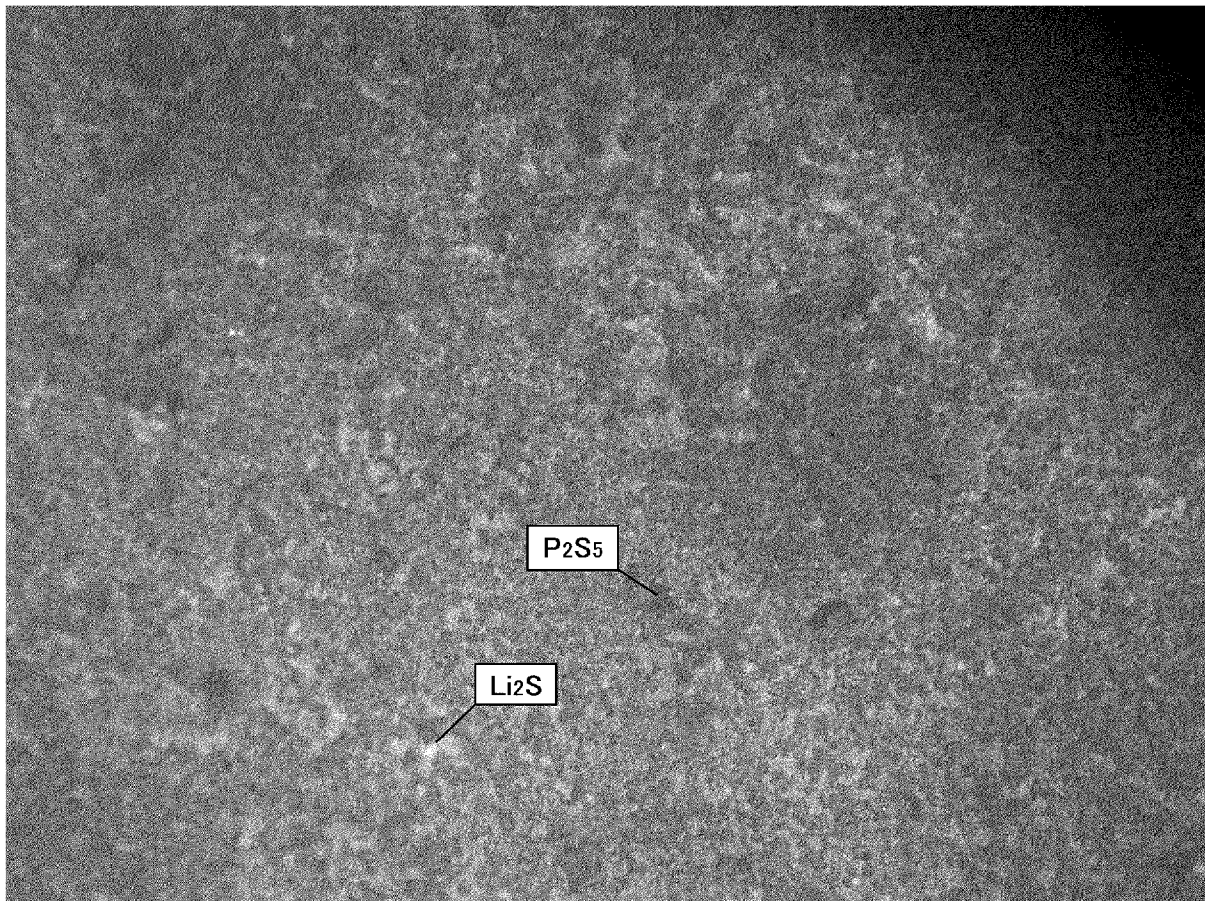
[請求項9] 前記硫化物固体電解質原料の混合物中に硫黄源を含有させた後に加熱溶融する、請求項4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

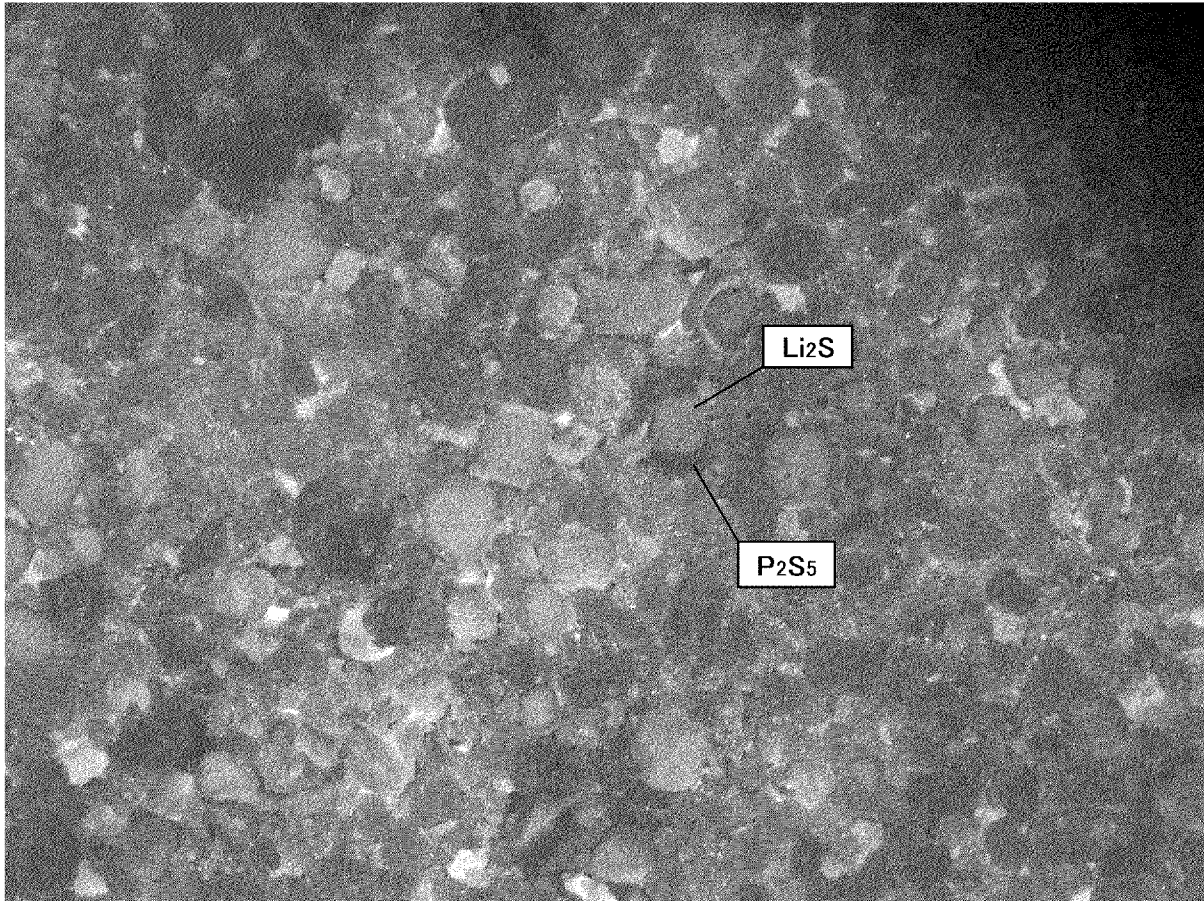
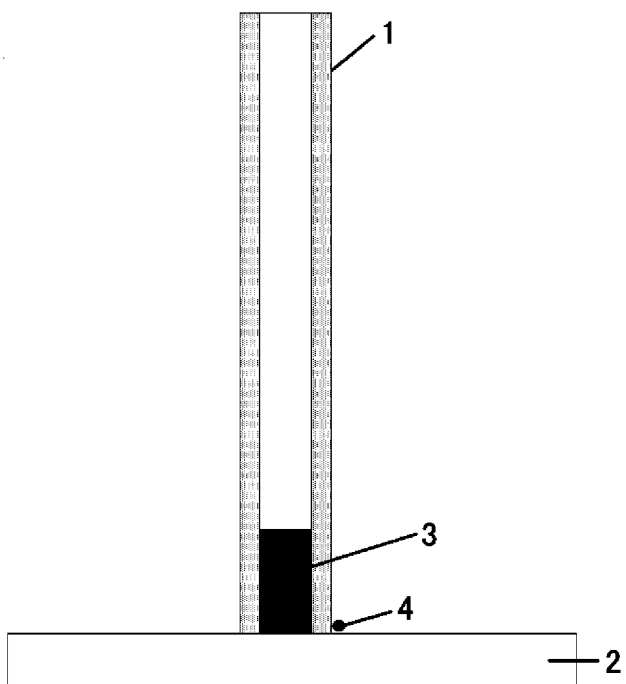
[請求項10] 前記硫化物固体電解質原料の混合物を600℃以上で加熱溶融する、請求項4または5に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[図1]



[図2A]



[2B][3]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/025074**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01B 1/06</b> (2006.01)i; <b>C01B 25/14</b> (2006.01)i; <b>H01B 1/10</b> (2006.01)i; <b>H01B 13/00</b> (2006.01)i; <b>H01M 10/0562</b> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; C01B25/14; H01B1/10; H01M10/0562; H01B13/00 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B1/06; C01B25/14; H01B1/10; H01B13/00; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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]	1-2
Y		3-10
Y	JP 2015-2053 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 05 January 2015 (2015-01-05) paragraphs [0035]-[0037], [0079], [0118]	3, 6
Y	JP 2014-127387 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 07 July 2014 (2014-07-07) paragraph [0040]	4-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>27 August 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 September 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/025074</b>
-----------------------------------------------------------

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	
-----					
JP	2015-2053	A	05 January 2015	(Family: none)	
-----					
JP	2014-127387	A	07 July 2014	(Family: none)	
-----					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  H01B 1/06(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i;                  H01M 10/0562(2010.01)i                  FI: H01B1/06 A; C01B25/14; H01B1/10; H01M10/0562; H01B13/00 Z</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  H01B1/06; C01B25/14; H01B1/10; H01B13/00; H01M10/0562</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table>			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
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									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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]	1-2								
Y		3-10								
Y	JP 2015-2053 A (出光興産株式会社) 05.01.2015 (2015 - 01 - 05) 段落[0035]-[0037], [0079], [0118]	3, 6								
Y	JP 2014-127387 A (トヨタ自動車株式会社) 07.07.2014 (2014 - 07 - 07) 段落[0040]	4-10								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの                  “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</p>										
<p>国際調査を完了した日 27.08.2024</p>		<p>国際調査報告の発送日 10.09.2024</p>								
<p>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</p>		<p>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</p>								

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/025074

引用文献			公表日	特許ファミリー文献			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	
-----							
JP	2015-2053	A	05.01.2015	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2014-127387	A	07.07.2014	(ファミリーなし)			
-----							