

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6877648号
(P6877648)

(45) 発行日 令和3年5月26日(2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年4月30日(2021.4.30)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 B 1/10 (2006.01)	HO 1 B 1/10
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2020-531314 (P2020-531314)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区大手町一丁目2番1号
(86) (22) 出願日	令和1年7月16日(2019.7.16)	(74) 代理人	110002620 特許業務法人大谷特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/027932	(72) 発明者	菅原 孝宜 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87) 国際公開番号	W02020/017500	(72) 発明者	千賀 実 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(87) 国際公開日	令和2年1月23日(2020.1.23)	(72) 発明者	田村 裕之 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	令和3年3月5日(2021.3.5)	審査官	木村 励
(31) 優先権主張番号	特願2018-134421 (P2018-134421)		
(32) 優先日	平成30年7月17日(2018.7.17)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

黄リンと、リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物と、を含む原料を用いる、CuK 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.6 \pm 0.5^\circ$ にピークを有し、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含む固体電解質の製造方法。

【請求項2】

前記原料を、混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理をすることを含む請求項1に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項3】

前記混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理を、固体状態で行う請求項2に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項4】

前記原料を、混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理をして非晶質の固体電解質を得ること、及び該非晶質の固体電解質を熱処理して結晶質の固体電解質を得ることを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項5】

前記リチウム元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含む化合物が、硫化リチウム、単体硫黄、ハロゲン化リン、チオハロゲン化リン、ハロゲン化リチウム及び単体ハロゲンから選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質

の製造方法。

【請求項 6】

リン元素と、リチウム元素と、硫黄元素と、ハロゲン元素と、のモル比が、0.8以上1.2以下：2.5以上4.5以下：3.0以上5.0以下：0.1以上1.0以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 7】

リチウム元素と、リン元素と、のモル比が、3.0超3.5以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 8】

硫黄元素と、リン元素と、のモル比が、3.5以上4.5以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。 10

【請求項 9】

ハロゲン元素と、リン元素と、のモル比が0.10以上0.90以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 10】

溶媒を使用しない、請求項1～9のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質の製造方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

全固体電池の分野において、従来から、固体電解質が知られている。例えば、特許文献1には、硫化リチウムと硫化リンとを反応させて硫化物ガラスを製造し、この硫化物ガラスに熱処理を施すことで、高いイオン伝導度を有するガラスセラミクス電解質が得られることが報告されている（例えば、特許文献1参照）。また、ハロゲン化リチウムと硫化リチウムと硫化リンを反応させて硫化物ガラスを製造し、この硫化物ガラスに熱処理を施すことで、高いイオン伝導度を有するガラスセラミクス電解質が得られることが報告されている（例えば、特許文献2参照）。このガラスセラミクス電解質は、 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 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を有する固体電解質（以下、「RII固体電解質」と称することがある。）である。また、特許文献3には、 $Li_4P_2S_6$ から構成されるイオン伝導体と、 LiI とを含有する硫化物固体電解質ガラスが記載され、その実施例には単体リン（赤リン）が用いられていることが記載されている。また、非特許文献1には、五硫化二リンの合成に際して、工業的には黄リンを用いて高温（ ~ 490 ）で反応させた後、 $515 \sim 520$ で蒸留して精製すること、保管、運搬時に湿度等の影響を受けて劣化しやすく、更に市販品の五硫化二リンには、低位の硫化物（例えば、七硫化四リン（ P_4S_7 ）、九硫化四リン（ P_4S_9 ）等）が含まれることが記載されている。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【特許文献1】特開2005-228570号公報

【特許文献2】特開2016-207354号公報

【特許文献3】特開2014-035865号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】「有機化学合成」、第11巻第3号第6～7頁、1953年発行

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

上記特許文献1及び2のように、固体電解質の製造には硫化リンが広く用いられてきており、市販されており入手しやすいことから、中でも五硫化二リン(P_2S_5)が汎用されてきた。しかし、上記非特許文献1に記載されるように、市販品の五硫化二リンには、低位の硫化物(例えば、七硫化四リン(P_4S_7)、九硫化四リン(P_4S_9)等)が含まれることが知られており、低位の硫化物に起因した固体電解質の性能の低下が懸念されている。

また、特許文献3のように、硫化リン以外のリンを供給する物質として単体リン(赤リン)を用いることも検討されているが、得られる固体電解質は、イオン伝導度の低い硫化物ガラスに限られている。

【0006】

本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、硫化リン以外のリン元素供給物質を用いてR I I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】

【0007】

本発明者は、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、リン元素の供給物質として黄リンを用いて、反応させることにより、当該課題を解決できることを見出した。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

【図2】実施例1で得られた結晶性の固体電解質のX線解析スペクトルである。

【図3】比較例1で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

【図4】比較例1で得られた結晶性の固体電解質のX線解析スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態(以下、「本実施形態」と称することがある。)について説明する。なお、本明細書中において、数値範囲の記載に関する「以上」、「以下」及び「～」に係る数値は任意に組み合わせできる数値である。

【0011】

本実施形態の固体電解質の製造方法は、黄リンと、リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物と、を含む原料を用いる、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.6 \pm 0.5^\circ$ にピークを有し、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含む固体電解質を製造することを特徴とするものである。

【0012】

(黄リン)

本実施形態の製造方法では、リン元素供給物質として黄リンを用いることを要する。黄リンを用いないと、安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質は得られない。

黄リンは、分子式 P_4 で表される分子により構成されるリンの同素体の一つであり、白リンとも称されるものである。黄リンとしては、リン酸カルシウムを主成分とするリン鉱石、赤リン等を原料として製造される、市販品として入手できるものであれば特に制限なく用いることができ、例えば、その原料となるリン鉱石等に金属不純物として含まれるアンチモン、鉄、亜鉛、ヒ素等の金属元素を合計最大250質量ppm程度で含む粗黄リン、これより金属不純物を100質量ppm以下程度まで除去した高純度黄リン等が挙げられ、本実施形態では、いずれを用いてもよい。より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、黄リンに含まれる金属不純物は少ないほど好ましく、精製黄リンを用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0013】

本実施形態において、リン元素供給物質として、リンの同素体である、赤リン（上記黄リンに含まれる赤リンを除く。）、黒リン、紫リン、リンの二原子分子（二リン）等を黄リンとともに併用することも可能であるが、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、上記の他のリンの同素体は使用しないことが好ましい。黄リンと上記の他のリンの同素体とを併用する場合、黄リン100質量部に対する上記の他のリンの同素体の使用量は、好ましくは30質量部以下、より好ましくは15質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、より更に好ましくは3質量部以下であり、特に好ましくは0質量部、すなわち上記の他のリンの同素体を用いないことが特に好ましい。なお、黄リンは、上記の通り白リンの一部が赤リンになったものであり、黄リンには実質的に赤リンが含まれるが、上記の他のリンの同素体として例示する赤リンは、黄リンに含まれる赤リンとは別に、黄リンと併用するもののことである。

10

また、本実施形態において、三硫化二リン（ P_2S_3 ）、五硫化二リン（ P_2S_5 ）等の硫化リンを用いてもよいが、その使用量は極力少なく抑えることが好ましく、具体的には、黄リン100質量部に対して50質量部以下とすることが好ましく、30質量部以下とすることがより好ましく、15質量部以下とすることが更に好ましい。

【0014】

黄リンは、発火点が低く不安定な物質であり、通常水中で保存される場合が多いため、従来、水分の存在を極力低減させたい固体電解質の製造方法において有利な原料とは考えられてこなかった（例えば、特開2014-209430号公報）。また、固体電解質の中でも高いイオン伝導度を有するR I I固体電解質を得るには、細かな反応温度の制御が必要となる。しかし、黄リンは発火点が低く、発熱しやすい性状を有しており、上記固体電解質の製造方法において反応に供するにあたり有利な原料とはいえない、と考えられてきた。すなわち、R I I固体電解質の原料として用いられてきた五硫化二リンは、上記非特許文献1に記載されているように、黄リンを原料として500もの高温で合成されるものである。したがって、200程度の比較的低温で反応させて得られるR I I固体電解質の原料として、黄リンが使用できそうもないことが容易に予測できた。また一般的に、黄リン等の単体リンはP-P結合を有するため、これを固体電解質の原料として用いると、得られる固体電解質はP-P結合を有する $P_2S_6^{4-}$ 構造を有するものとなりやすく、例えば後述する混合、攪拌、粉碎等の処理をするとその傾向はより顕著となり、R I I固体電解質が得られにくくなるのに加え、ハロゲン元素の分散不良が生じ、高いイオン伝導度を有する固体電解質は得られなくなる、とも考えられてきた。すなわち、R I I固体電解質は、結晶構造を有するものであるが、特許文献3に記載されているように、 $P_2S_6^{4-}$ 構造のガラスを経て結晶構造が形成されるとイオン伝導度が低下することが懸念される。

20

30

このような状況下、発明者らは、リン元素供給物質としてあえて黄リンを用いたところ、高いイオン伝導度を有するR I I固体電解質が容易に得られることを見出した。通常固体電解質の原料として適さないと考えられてきた黄リン、赤リン、その他単体リンの中でも、黄リンだけは、このように特異な性状を示すことが判明した。その理由は定かではないが、黄リンは、他の単体リンと比べて、R I I型結晶構造の生成速度が速く、 $P_2S_6^{4-}$ 構造の生成量が相対的に少なくなり、結果として高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られているものと考えられる。

40

【0015】

（リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物）

本実施形態の製造方法において、黄リンと反応させる物質として、リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物（以下、単に「化合物」と称することがある。）を用いる。これらの元素を含む化合物を用いることで、高いイオン伝導度を有するR I I固体電解質が得られる。すなわち、本実施形態の製造方法において、黄リンと、上記の化合物と、を反応させて、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含む固体電解質を製造する。

50

【0016】

リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物は、一種単独の化合物に限らず、複数種の化合物であってもよく、例えばリチウム元素を含む化合物、硫黄元素を含む化合物、ハロゲン元素を含む化合物、リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素のうち少なくとも二種の元素を含む化合物等が挙げられる。

【0017】

リチウム元素を含む化合物としては、硫化リチウム (Li_2S)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等のリチウム化合物、及び単体リチウム金属等が好ましく挙げられる。リチウム化合物としては、イオン伝導度がより高く、優れた電池性能を得る観点から、硫化リチウム (Li_2S) が特に好ましい。硫化リチウム (Li_2S) はリチウム元素と硫黄元素とを含む原料であるが、本実施形態においては、このようにリチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素のうち少なくとも二種の元素である、リチウム元素と硫黄元素とを含む化合物であってもよいし、またリチウム金属単体のようにリチウム元素のみからなる原料であってもよいし、またリチウム元素と、硫黄元素及びリン元素以外の元素とを含む、上記酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等のような原料であってもよい。

10

【0018】

硫黄元素を含む化合物としては、上記のリチウム元素を含む化合物のうち、硫黄元素を含んだものが好ましく挙げられる。また、硫黄元素を含む化合物としては、硫黄、硫黄、硫黄等の硫黄単体；硫化ナトリウム (Na_2S)、硫化カリウム (K_2S)、硫化ルビジウム (Rb_2S)、硫化セシウム (Cs_2S) 等の硫化アルカリ金属；硫化ケイ素 (SiS_2)、硫化ゲルマニウム (GeS_2)、硫化ホウ素 (B_2S_3)、硫化ガリウム (Ga_2S_3)、硫化スズ (SnS 又は SnS_2)、硫化アルミニウム (Al_2S_3)、硫化亜鉛 (ZnS) 等の硫化金属等が好ましく挙げられる。

20

硫黄元素を含む化合物としては、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、硫黄単体、硫化アルカリ金属が好ましい。また、硫化アルカリ金属としては、上記リチウムを含む原料として例示した硫化リチウム (Li_2S) もあり、イオン伝導度の向上の観点から分子量がより小さいアルカリ金属を用いることが好ましいことを考慮すると、硫化リチウム (Li_2S) が好ましいことはいうまでもない。

【0019】

ハロゲン元素を含む化合物としては、例えばフッ化リチウム (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；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の単体ハロゲン；各種フッ化リン (PF_3 、 PF_5)、各種塩化リン (PCl_3 、 PCl_5 、 P_2Cl_4)、オキシ塩化リン (POCl_3)、各種臭化リン (PBr_3 、 PBr_5)、オキシ臭化リン (POBr_3)、各種ヨウ化リン (PI_3 、 P_2I_4) 等のハロゲン化リン；フッ化チオホスホリル (PSF_3)、塩化チオホスホリル (PSCl_3)、臭化チオホスホリル (PSBr_3)、ヨウ化チオホスホリル (PSI_3)、二塩化フッ化チオホスホリル (PSCl_2S)、二臭化フッ化チオホスホリル (PSBr_2F) 等のチオハロゲン化リン；ヨウ化ナトリウム (NaI)、フッ化ナトリウム (NaF)、塩化ナトリウム (NaCl)、臭化ナトリウム (NaBr) 等のハロゲン化ナトリウム、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化ゲルマニウム、ハロゲン化ヒ素、ハロゲン化セレン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化テルル、ハロゲン化ビスマス等のハロゲン化金属、等が好ましく挙げられる。

30

ハロゲン元素を含む化合物としては、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、上記の中でもハロゲン化リン、チオハロゲン化リン、ハロゲン化リチウム、単体ハロゲンが好ましく、ハロゲン化リチウム、単体ハロゲンがより好ましく、ハロゲン化リチウムとしては臭化リチウム、ヨウ化リチウムが好ましく、また単体ハロゲンとしては臭素、ヨウ素が好ましい。

40

【0020】

50

本実施形態において、上記のリン元素供給物質と、上記の化合物と、を用いた場合、リン元素と、リチウム元素と、硫黄元素と、ハロゲン元素と、のモル比（リン元素：リチウム元素：硫黄元素：ハロゲン元素）は、好ましくは0.8以上1.2以下：2.5以上4.5以下：3.0以上5.0以下：0.1以上1.0以下、より好ましくは0.9以上1.1以下：3.0以上4.0以下：3.5以上4.5以下：0.2以上0.8以下、更に好ましくは0.95以上1.05以下：3.2以上3.8以下：3.8以上4.2以下：0.25以上0.7以下である。上記範囲内であると、得られる固体電解質がR I I型結晶構造を呈しやすくなり、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られる。

【0021】

本実施形態において、リチウム元素と、リン元素と、のモル比（リチウム元素／リン元素）は、好ましくは3.0超、より好ましくは3.1以上、更に好ましくは3.2以上であり、上限として好ましくは4.0以下、より好ましくは3.8以下である。

また、本実施形態において、硫黄元素と、リン元素と、のモル比（硫黄元素／リン元素）は、好ましくは3.5以上、より好ましくは3.7以上、更に好ましくは3.8以上であり、上限として好ましくは4.5以下、より好ましくは4.3以下、更に好ましくは4.2以下である。

また、ハロゲン元素と、リン元素と、のモル比（ハロゲン元素／リン元素）は、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、更に好ましくは0.30以上であり、上限として好ましくは0.90以下、より好ましくは0.80以下、更に好ましくは0.70以下である。リチウム元素とリン元素とのモル比、硫黄元素とリン元素とのモル比、及びハロゲン元素とリン元素とのモル比が上記範囲内であると、得られる固体電解質がR I I型結晶構造を呈しやすくなり、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られる。これらの元素のモル比は、本実施形態の製造方法で得られる固体電解質に含まれる各元素のモル比と実質的に同じである。

【0022】

（用いること）

本実施形態の製造方法では、既述のように、上記の黄リンと、化合物と、を含む原料を用いることにより、とりわけ黄リンを用いることにより、所定性状を有する固体電解質が得られる。本実施形態においては、所定性状を有する固体電解質が得られれば、その手段については特に制限はないが、例えばこれらの黄リンと化合物とを含む原料を反応させることにより固体電解質を得ることができる。

本実施形態の製造方法において、反応させることの手法については特に制限はないが、混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理により行うことが好ましい。これらの処理を行うことで、反応速度を向上させて、より効率的に、固体電解質を製造することができるからである。

【0023】

混合の方法には特に制限はなく、例えば、黄リンと、リチウム元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む化合物と、を含む原料を混合できる製造装置に、これら黄リン及び該化合物を含む原料等を投入して混合すればよい。製造装置としては、黄リン及び上記化合物を含む原料を混合できるものであれば特に制限はなく、例えば、媒体式粉碎機を用いることができる。

【0024】

媒体式粉碎機は、容器駆動式粉碎機、媒体攪拌式粉碎機に大別される。容器駆動式粉碎機としては、攪拌槽、粉碎槽、あるいはこれらを組み合わせたボールミル、ビーズミル等が挙げられる。また、媒体攪拌式粉碎機としては、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式粉碎機；タワーミル等の塔型粉碎機；アトライター、アクアマイザー、サンドグラインダー等の攪拌槽型粉碎機；ビスコムル、パールミル等の流通槽型粉碎機；流通管型粉碎機；コボールミル等のアニュラー型粉碎機；連続式のダイナミック型粉碎機；一軸又は多軸混練機などの各種粉碎機が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0025】

これらの粉碎機は、所望の規模等に応じて適宜選択することができ、比較的小規模であれば、ボールミル、ビーズミル等の容器駆動式粉碎機を用いることができ、また大規模、又は量産化の場合には、他の形式の粉碎機を用いることが好ましい。

これらの粉碎機を用いる場合、黄リン及び上記化合物を含む原料等と、また粉碎メディアとを投入し、装置を起動させて、混合、攪拌、粉碎を行えばよい。ここで、黄リン及び上記化合物を含む原料等を、粉碎メディアを投入することになるが、投入する順序に制限はない。

【0026】

本実施形態の製造方法では、好ましくは黄リンと上記化合物とを含む原料を固体状態で混合することにより、黄リンと上記化合物とがより接触しやすくなり、反応がより進行するので、より効率的に安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られる。黄リンと上記化合物との接触を促進させ、より効率的に安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、黄リンと上記化合物とを含む原料を混合し、更に、攪拌、粉碎、あるいは攪拌及び粉碎等の処理を行うことが好ましい。また、黄リンと上記化合物との接触を促進させる観点から、特に粉碎を含む処理、すなわち、粉碎、又は攪拌及び粉碎の処理を行うことが好ましい。粉碎を含む処理を行うことで、黄リン及び上記化合物、特に上記化合物の表面が削られて、新たな表面が露出し、該新たな表面における接触が促進されるため、黄リンと上記化合物との反応がより進行し、より効率的に安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られる。

【0027】

例えば、ボールミル、ビーズミル等の装置を例に説明すると、これらのミルは、ボール、ビーズ等のメディアの粒径（ボールは通常 2 ~ 20 mm 程度、ビーズは 0.02 ~ 2 mm 程度）、材質（例えば、ステンレス、クローム鋼、タングステンカーバイド等の金属；ジルコニア、窒化ケイ素等のセラミックス；メノウ等の鉱物）、ロータの回転数、及び時間等を選定することにより、混合、攪拌、粉碎、これらを組み合わせた処理を行うことができ、また得られる固体電解質の粒径等の調整を行うことができる。

【0028】

本実施形態において、これらの条件に特に制限はないが、例えば、ボールミル、中でも遊星型ボールミルを用い、セラミックス製、中でもジルコニア製で、粒径が 2 ~ 15 mm のボールを用い、ロータ回転数として 300 ~ 1000 rpm で、0.5 ~ 100 時間、攪拌及び粉碎を行うことができる。

また、混合、攪拌、粉碎の際の温度は、特に制限はないが、例えば、20 ~ 80 としておけばよい。

【0029】

本実施形態において、黄リンと上記化合物とを含む原料等を混合した後、更に黄リン、上記化合物を加えて混合してもよく、これを2回以上繰り返してもよい。

黄リンと上記化合物等とを含む原料等を混合し、攪拌する場合は、混合及び攪拌中並びに/若しくはその後、更に黄リン、上記化合物を加えて混合し、混合及び攪拌してもよく、これを2回以上繰り返してもよい。例えば、黄リンと上記化合物とを含む原料等をボールミル、又はビーズミルの容器に投入して、混合及び攪拌を開始し、混合及び攪拌中に更に黄リン、上記化合物を該容器に投入してもよいし、混合及び攪拌後（混合及び攪拌を一旦停止した後）に黄リン、上記化合物を該容器に投入し、混合及び攪拌を再開してもよいし、また、混合及び攪拌中、並びにその後、黄リン、上記化合物を該容器に投入してもよい。

【0030】

また、黄リンと上記化合物等とを含む原料等を混合し、粉碎する場合、また攪拌及び粉碎する場合も、上記の攪拌する場合と同様に、更に黄リン、上記化合物を加えてもよい。

このように、黄リン、上記化合物を更に加えることで、必要に応じて行う溶媒の除去等の処理の回数を少なくすることができるので、より効率的に固体電解質を得ることができ

10

20

30

40

50

る。

【0031】

上記の混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理により行う際に、黄リン及び上記化合物を含む原料とともに、必要に応じて溶媒を用いてもよいが、溶媒の除去の負担軽減を図るため、その使用量は必要最小限に留めておくことが好ましい。

溶媒を用いた場合は、溶媒の除去が必要となる。例えば、溶媒を含んだ固体電解質を容器に移し、固体電解質が沈殿した後に、上澄みとなる溶媒を除去するといった方法、また乾燥による溶媒の除去等の方法により行うことができる。乾燥による溶媒の除去は、乾燥する量に応じてホットプレート等の加熱器、その他乾燥機等の機器を選定し、50～90
10
で加熱し、溶媒を揮発させて行うことができる。また、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒を用いる場合は、90～110 程度の温度で、真空ポンプ等を用いて減圧乾燥を行ってもよい。

【0032】

本実施形態において、反応させることは、固体状態で行われることが好ましい。黄リンと、上記の化合物と、の反応、例えば黄リンと上記化合物とを含む原料の混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理を、を固体状態で行うことにより、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られやすくなる。

【0033】

本実施形態において、反応させること、例えば黄リンと上記化合物とを含む原料の混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理において、黄リンは、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気）で取り扱うことが好ましい。例えば、反応させることをボールミル、ビーズミル等の媒体式粉碎機で行う場合、これらの粉碎機に取り付ける密封できる容器に黄リン、上記の化合物、ジルコニアボール等を入れる際に、不活性ガス雰囲気下で行えばよい。また、該容器中には密封する前に不活性ガスを注入しておくことが好ましい。よって、本実施形態において、反応させることは、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。
20

【0034】

また、本実施形態において、反応させること、例えば黄リンと上記化合物とを含む原料の混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理は、溶媒の存在下又は不存在下で行うことが可能であり、より安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を得る観点から、
30
また溶媒の除去の工程を省く観点から、溶媒の不存在下で行うことが好ましい。

溶媒を用いる場合、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、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒等の各種炭化水素溶媒；二硫化炭素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等の炭素原子とヘテロ原子を含む溶媒、等の炭素元素を含む溶媒等が挙げられる。なお、溶媒として水を用いることは、固体電解質の性能を低下させるため、好ましくない。
40

【0035】

（非晶質の固体電解質）

本実施形態の製造方法において、反応させることは、黄リンと上記化合物とを反応させて非晶質の固体電解質を得ることを含む。反応させることを、上記の混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理をすることで行う場合、本実施形態の製造方法は、上記黄リンと上記化合物とを含む原料を、混合、攪拌、粉碎又はこれらを組み合わせた処理をする非晶質の固体電解質を得ることを含む。

上記反応させることにより得られる非晶質の固体電解質は、少なくともリン元素を含み、またリン元素、リチウム元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含む、固体電解質である。本明細書において、非晶質の固体電解質とは、X線回折測定においてX線回折パターンが実質的に材料由来のピーク以外のピークが観測されないハローパターンであるものこと
50

であり、固体電解質の原料由来のピークの有無は問わないものであることを意味する。

【0036】

本実施形態の固体電解質の製造方法により得られる非晶質の固体電解質は、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含み、後述する方法により結晶性の固体電解質とした際に、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.6 \pm 0.5^\circ$ にピークを有する結晶構造を有する、R1I固体電解質となるものであれば特に制限はない。すなわち、本実施形態の固体電解質の製造方法により得られる固体電解質は、非晶質のものであってもよいし、後述する結晶性のものであってもよく、所望に応じて選択することができる。

【0037】

非晶質の固体電解質としては、例えば、代表的なものとして、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI} - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 等の、少なくともリチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含むものが挙げられる。非晶質の固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ICP発光分光分析装置により確認することができる。

【0038】

非晶質の固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の非晶質の固体電解質の平均粒径(D_{50})は、例えば、 $0.01 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内を例示できる。

【0039】

(熱処理)

本実施形態の固体電解質の製造方法において、反応させることは、上記の非晶質の固体電解質を熱処理して結晶性の固体電解質を得ることを含んでもよい。

熱処理による加熱温度は、非晶質の固体電解質の構造に応じて適宜選択することができる。例えば、非晶質の固体電解質を、示差熱分析装置(DTA装置)を用いて、 $10^\circ/\text{分}$ の昇温条件で示差熱分析(DTA)を行い、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップを起点に好ましくは $\pm 40^\circ$ 以内、より好ましくは $\pm 30^\circ$ 以内、さらに好ましくは $\pm 20^\circ$ 以内の範囲とすればよい。より具体的には、加熱温度としては、 150° 以上が好ましく、 170° 以上がより好ましく、 190° 以上が更に好ましい。一方、加熱温度の上限値は特に制限されるものではないが、 300° 以下が好ましく、 280° 以下がより好ましく、 250° 以下が更に好ましい。

【0040】

熱処理による加熱時間は、所望の結晶性の固体電解質が得られる時間であれば特に制限されるものではないが、例えば、1分以上が好ましく、10分以上がより好ましく、30分以上が更に好ましい。また、加熱時間の上限は特に制限されるものではないが、24時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく、5時間以下が更に好ましい。

【0041】

また、熱処理による加熱は、不活性ガス雰囲気(例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気)、または減圧雰囲気(特に真空中)で行なうことが好ましい。結晶性の固体電解質の劣化(例えば、酸化)を防止できるからである。加熱の方法は、特に制限されるものではないが、例えば、ホットプレート、真空加熱装置、アルゴンガス雰囲気炉、焼成炉を用いる方法を挙げることができる。また、工業的には、加熱手段と送り機構を有する横型乾燥機、横型振動流動乾燥機等を用いることもできる。

【0042】

(結晶性の固体電解質)

上記のように、非晶質の固体電解質を熱処理することで、結晶性の固体電解質が得られる。本明細書において、結晶性の固体電解質とは、X線回折測定においてX線回折パターンに、固体電解質由来のピークが観測される固体電解質であって、固体電解質の原料由来のピークの有無は問わない材料である。すなわち、結晶性の固体電解質は、固体電解質に

10

20

30

40

50

由来する結晶構造を含み、その一部が該固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該固体電解質に由来する結晶構造であってもよい、ものである。そして、結晶性の固体電解質は、上記のようなX線回折パターンを有していれば、その一部に非晶質の固体電解質が含まれていてもよいものである。

【0043】

本実施形態の固体電解質の製造方法により得られる結晶性の固体電解質は、リチウム元素、リン元素、硫黄元素及びハロゲン元素を含み、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.6 \pm 0.5^\circ$ にピークを有するRII型結晶構造を有する、RII固体電解質である。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、RII型結晶構造は、 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 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。

結晶性の固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の結晶性の硫化物系固体電解質の平均粒径(D_{50})は、例えば、 $0.01 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内を例示できる。

【0044】

本実施形態の製造方法で得られる固体電解質は、安定して高いイオン伝導度を有する優れた電池性能を有しており、電池に好適に用いられる。伝導種としてリチウム元素を採用した場合、特に好適である。本実施形態の製造方法で得られた硫化物系固体電解質は、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。

【0045】

また、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く、集電体は公知のものを用いることができる。例えば、Au、Pt、Al、Ti、又は、Cu等のように、上記の硫化物系固体電解質と反応するものをAu等で被覆した層が使用できる。

【実施例】

【0046】

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制限されるものではない。

【0047】

(製造例1：黄リンの製造)

赤リン(純度：99.999%、株式会社高純度化学研究所製)1gを、片側を封じた石英管の中に入れて、内部をロータリーポンプにより真空排気して他方を封じた。赤リンの入っている側の石英管を環状炉にて430に加熱して、赤リンを昇華させて、室温に保った側に黄リンとして結露させた。十分冷却した後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で蠟状の黄リンを回収した。

【0048】

(製造例2：硫化リチウムの製造)

アンカー攪拌翼を装備した500mLセのパラブルフラスコに、不活性ガス下で乾燥した無水水酸化リチウム(本荘ケミカル(株)製、粒径範囲：0.1mm以上1.5mm以下、水分量：1質量%以下)を200g仕込んだ。100rpmで攪拌しながら、窒素気流下にて昇温し、オイルバスを用いて内部温度(粉体)を200に保持した。同時に、セパラブルフラスコ上部をリボンヒーターで130に保持した。窒素ガスを硫化水素(住友精化株式会社製)に切り替え、500N・mL/分の流量にし、アンカー翼で攪拌(回転数：100rpm)しながら、水酸化リチウム無水物と硫化水素との反応を、反応温

10

20

30

40

50

度 200 で行った。なお、水酸化リチウム無水物の粒径範囲と水分量は、それぞれ上述の方法により測定した。

反応によって発生した水分はコンデンサーにより凝縮して回収した。反応を 6 時間行った時点で水が 1.44 mL 回収された。更に硫化水素を 500 N - mL / 分のまま保持して 3 時間反応を継続したが、水の発生は見られなかった。また、反応生成物等のセパラブルフラスコ等への付着等は見られなかった。

続いて、温度を 200 に保持した状態で、硫化水素を窒素ガスに切り替え、20 分窒素ガスを通気し、フラスコ内の硫化水素を窒素ガスに置換した。窒素ガスを流通した状態で内温を下げ、生成物を回収した。

回収した生成物について、硫化リチウムの純度測定、硫化リチウム中の水酸化リチウム量の測定、硫化リチウムの水分量を測定したところ、各々 98.5 質量%、0.1 質量%以下、0.01 質量%以下であった。なお、水酸化リチウム量の「検出限界」は 0.1 質量%である。

【0049】

(実施例 1)

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、製造例 1 で得られた黄リン 0.148 g、製造例 2 で得られた硫化リチウム 0.329 g、硫黄単体 0.383 g (純度: 99%、富士フィルム和光純薬株式会社製)、臭化リチウム 0.140 g を秤量し、遊星型ボールミル機用の容器 (45 cc、ジルコニア製) に投入し、更にジルコニアボール (10 mm) を 10 個入れて、容器を完全に密閉した。該容器をグローブボックスから取り出し、遊星型ボールミル機 (商品名: クラシックライン P - 7、フリッチュ社製) に取り付けて、台盤回転数 370 rpm で、40 時間、混合、攪拌、粉碎を同時に行い、粉末状の固体電解質を作製した。

得られた粉末状の固体電解質について、示差熱分析装置 (DTA 装置) を用いて、10 / 分の昇温条件で示差熱分析 (DTA) を行ったところ、結晶化ピークを 214 付近に有し、相転移ピークを 260 付近に有するものであることが確認された。また、X 線回折 (XRD) 装置 (卓上型 X 線回折装置、「D2 PHASER (型番)」、BRUKER 社製) を用いて粉末 X 線解析 (XRD) 測定を行った。X 線解析スペクトルを図 1 に示す。図 1 に示されるように、原料由来のピーク以外ピークがないため、非晶質の固体電解質であることがわかった。

【0050】

次いで、非晶質の固体電解質について、窒素雰囲気中 (露点: -70 以下) で、200 で 3 時間の熱処理を行った。熱処理した後の固体電解質について、X 線回折 (XRD) 装置 (卓上型 X 線回折装置、「D2 PHASER (型番)」、BRUKER 社製) を用いて粉末 X 線解析 (XRD) 測定を行った。X 線解析スペクトルを図 2 に示す。図 2 に示されるように、 $2\theta = 20.1^\circ$ 及び 23.7° に結晶化ピークが検出され、結晶性の固体電解質 (RII 固体電解質) が得られたことが確認された。また、上記黄リン、硫化リチウム、硫黄単体及び臭化リチウムの使用量について、リチウム元素とリン元素とのモル比 (リチウム元素 / リン元素) は 3.33 であり、硫黄元素とリン元素とのモル比 (硫黄元素 / リン元素) は 4.00 であり、臭素元素とリン元素とのモル比 (臭素元素 / リン元素) は 0.34 であった。これらの原料の使用量による上記各元素のモル比は、得られた固体電解質を用いて測定される各元素のモル比と、実質的に同じである。

【0051】

(イオン伝導度の測定)

得られた結晶性の固体電解質から、直径 10 mm (断面積 $S: 0.785 \text{ cm}^2$)、高さ (L) 0.1 ~ 0.3 cm の円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、25 において交流インピーダンス法により測定し (周波数範囲: 5 MHz ~ 0.5 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、 $-Z''$ () が最小となる点での実数部 Z' () を電解質のバルク抵抗 R () とし、以下式に従い、イオン伝導度 (S / cm) を計算

した。

$$R = (L / S)$$

$$= 1 /$$

測定の結果、結晶性の固体電解質のイオン伝導度は、 2.7×10^{-3} (S/cm) であり、高いイオン伝導度を有していることが確認された。

【0052】

(比較例1)

実施例1において、黄リンにかえて赤リン(純度:99.999%、株式会社高純度化学研究所製)とした以外は、実施例1と同様にして粉末状の固体電解質を得た。得られた粉末状の固体電解質について、示差熱分析(DTA)を行ったところ、結晶化ピークと相転移ピークとが明確に分かれていないことが確認された。また、粉末X線解析(XRD)測定を行ったところ、原料由来のピーク以外ピークがないため、非晶質の固体電解質であることがわかった(図3参照)。図3に示されるように、得られた固体電解質は、硫化リチウムのピークが強く観測されており、赤リンを用いた場合は、反応が不十分であることが分かる。

【0053】

得られた非晶質の固体電解質を実施例1と同様にして熱処理を行った。熱処理した後の固体電解質について、粉末X線解析(XRD)測定を行い、得られたX線解析スペクトルを図4に示す。図4に示されるように、 $2\theta = 20.2 \pm 0.5^\circ$ 及び $23.6 \pm 0.5^\circ$ に結晶化ピークは明瞭には検出されず、結晶性の固体電解質(RII固体電解質)が得られなかった。一方、 $2\theta = 16.9 \pm 0.5^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.5^\circ$ 及び $32.5 \pm 0.5^\circ$ 等に P_2S_6 型結晶構造に起因する結晶化ピークが検出された。また、イオン伝導度は、 0.26×10^{-3} (S/cm) と低いものとなった。よって、これはRII型結晶構造が得られず、 P_2S_6 型結晶構造が形成してしまったことによるものと考えられる。

【0054】

図2と図4とを対比すると、図2にも $2\theta = 16.9 \pm 0.5^\circ$ 、 $27.1 \pm 0.5^\circ$ 及び $32.5 \pm 0.5^\circ$ 等に P_2S_6 型結晶構造に起因すると思われる結晶化ピークがわずかにみられるため、実施例1で得られた固体電解質にも P_2S_6 型結晶構造が存在する可能性がある。しかし、大半はRII型結晶構造が形成されていることから、黄リンは比較例で用いられる赤リンと比べて、RII型結晶構造の生成速度が速く、 P_2S_6 型結晶構造の生成量が相対的に少なくなり、結果として高いイオン伝導度を有する固体電解質となっていると考えられる。

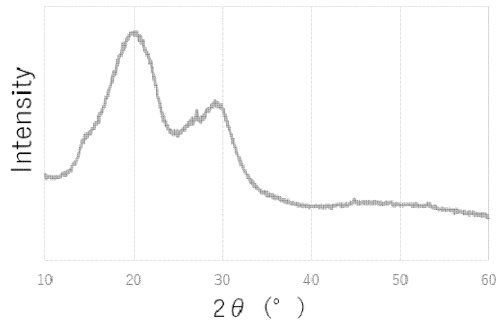
このように、リン単体でも、黄リンを用いた場合はRII固体電解質が得られる一方、黄リン以外のリン単体(赤リン)ではRII固体電解質が得られず、高いイオン伝導度を有する固体電解質が得られないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

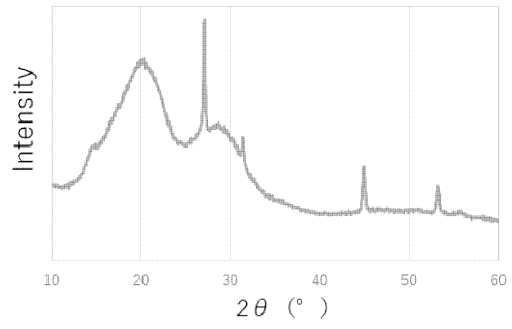
【0055】

本実施形態の固体電解質の製造方法によれば、安定して高いイオン伝導度を有する固体電解質を、製造することができる。この固体電解質は、電池に、とりわけ、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等に用いられる電池に好適に用いられる。

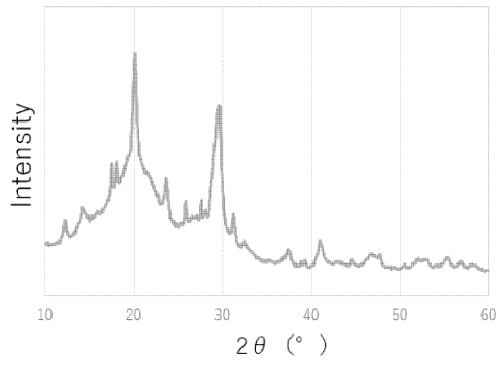
【 1】



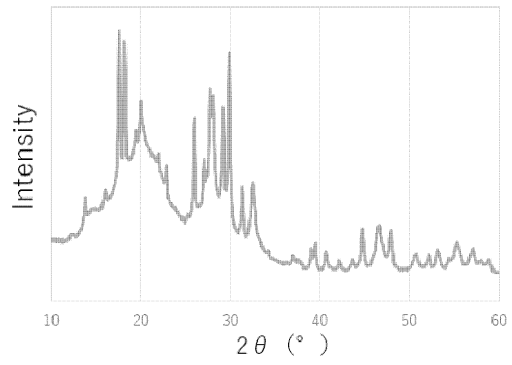
【 3】



【 2】



【 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-183210(JP,A)
特開2014-35865(JP,A)
特開2013-16423(JP,A)
国際公開第2017/159667(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 13/00
H01B 1/06
H01B 1/10
H01M 10/0562
C01B 25/14