

(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
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065230 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01B 1/10* (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/031134
- (22) 国際出願日: 2020年8月18日(18.08.2020)
- (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 2019-182311 2019年10月2日(02.10.2019) JP
- (71) 出願人: 古河機械金属株式会社(FURUKAWA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008370 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 樹史 (YOSHIDA Tatsushi); 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新材料開発部内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

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

(54) 発明の名称: 硫化物系無機固体電解質材料の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a sulfide-based inorganic solid electrolyte material, said method comprising: a step (A) for preparing a sulfide-based inorganic solid electrolyte material in a glass state; and a step (B) for annealing the sulfide-based inorganic solid electrolyte material in a glass state with use of a heating means. With respect to this method for producing a sulfide-based inorganic solid electrolyte material, the step (B) sequentially comprises in the following order: step (B1) for arranging the sulfide-based inorganic solid electrolyte material in a glass state in a heating space; a step (B2) for annealing the sulfide-based inorganic solid electrolyte material in a glass state, said inorganic solid electrolyte material being arranged within the heating space, while raising the temperature of the heating means from the initial temperature T_0 to the annealing temperature T_1 ; and a step (B3) for annealing the sulfide-based inorganic solid electrolyte material in a glass state, said inorganic solid electrolyte material being arranged within the heating space, at the annealing temperature T_1 . In the step (B2), the heating rate from the initial temperature T_0 to the annealing temperature T_1 is $2^\circ\text{C}/\text{minute}$ or more.

(57) 要約: ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を準備する工程(A)と、加熱手段を用いて上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程(B)と、を含み、上記工程(B)は、上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する工程(B1)と、上記加熱手段の温度を初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 まで昇温しながら上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程(B2)と、上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を上記アニール温度 T_1 でアニール処理する工程(B3)と、をこの順番に含み、上記工程(B2)において上記初期温度 T_0 から上記アニール温度 T_1 までの昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

WO 2021/065230 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 硫化物系無機固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物系無機固体電解質材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、一般的に、携帯電話やノートパソコン等の小型携帯機器の電源として使用されている。また、最近では小型携帯機器以外に、電気自動車や電力貯蔵等の電源としてもリチウムイオン電池は使用され始めている。

[0003] 現在市販されているリチウムイオン電池には、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されている。一方、電解液を固体電解質に変えて、電池を全固体化したリチウムイオン電池（以下、全固体型リチウムイオン電池とも呼ぶ。）は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。このような固体電解質に用いられる固体電解質材料としては、例えば、硫化物系固体電解質材料が知られている。

[0004] 例えば、特許文献1（特開2016-27545号）には、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.86^\circ \pm 1.00^\circ$ の位置にピークを有し、 $Li_{2y+3}PS_4$ ($0.1 \leq y \leq 0.175$)の組成を有することを特徴とする硫化物系固体電解質材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-27545号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところが、硫化物系無機固体電解質材料は、電気化学安定性およびリチウムイオン伝導性に優れているものの、電解液に比べたらリチウムイオン伝導

性はまだまだ低く、固体電解質材料としては十分に満足するものではなかった。

以上から、リチウムイオン電池に利用される硫化物系無機固体電解質材料は電気化学安定性を有しつつ、リチウムイオン伝導性のさらなる向上が求められている。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を特定の条件でアニール処理することにより、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明によれば、

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を準備する工程（A）と、加熱手段を用いて上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B）と、を含み、

上記工程（B）は、上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する工程（B1）と、上記加熱手段の温度を初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 まで昇温しながら上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B2）と、上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を上記アニール温度 T_1 でアニール処理する工程（B3）と、をこの順番に含み、

上記工程（B2）において上記初期温度 T_0 から上記アニール温度 T_1 までの昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に、本発明の実施形態について説明する。なお、数値範囲の「A～B」は特に断りがなければ、A以上B以下を表す。
- [0012] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を準備する工程（A）と、加熱手段を用いて上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B）と、を含み、上記工程（B）は、上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する工程（B1）と、上記加熱手段の温度を初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 まで昇温しながら上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B2）と、上記加熱空間内に配置した上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を上記アニール温度 T_1 でアニール処理する工程（B3）と、をこの順番に含み、上記工程（B2）において上記初期温度 T_0 から上記アニール温度 T_1 までの昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である。
- [0013] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法によれば、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。
- [0014] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法で得られる硫化物系無機固体電解質材料は、構成元素としてLi、PおよびSを含む。
- また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、当該硫化物系無機固体電解質材料中の上記Pの含有量に対する上記Liの含有量のモル比 Li/P が好ましくは1.0以上10.0以下であり、より好ましくは1.0以上5.0以下であり、さらに好ましくは2.0以上4.5以下であり、さらにより好ましくは3.0以上4.2以下であり、さらにより好ましくは3.1以上4.0以下であり、特に好ましくは3.2以上3.8以下である。
- また、上記Pの含有量に対する上記Sの含有量のモル比 S/P が好ましく

は1.0以上10.0以下であり、より好ましくは2.0以上6.0以下であり、さらに好ましくは3.0以上5.0以下であり、さらにより好ましくは3.5以上4.5以下であり、特に好ましくは3.8以上4.2以下である。

ここで、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料中のLi、PおよびSの含有量は、例えば、ICP発光分光分析やX線分析により求めることができる。

[0015] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン電池に用いられることが好ましい。より具体的には、リチウムイオン電池における正極活物質層、負極活物質層、電解質層等に使用される。さらに、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、全固体型リチウムイオン電池を構成する正極活物質層、負極活物質層、固体電解質層等に好適に用いられ、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に特に好適に用いられる。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を適用した全固体型リチウムイオン電池の例としては、正極と、固体電解質層と、負極とがこの順番に積層されたものが挙げられる。

[0016] 以下、各工程について詳細に説明する。

[0017] (工程(A))

はじめに、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を準備する。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料は、例えば、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物を準備し、次いで、この混合物を機械的処理することにより、原料である硫化リチウムおよび硫化リンを化学反応させながらガラス化することにより得ることができる。

[0018] 硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物は、例えば、目的の硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように、各原料を所定のモル比で混合することにより得ることができる。

ここで、混合物中の各原料の混合比は、得られる硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように調整する。

各原料を混合する方法としては各原料を均一に混合できる混合方法であれば特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、打撃粉砕装置、ミキサー（パグミキサー、リボンミキサー、タンブラーミキサー、ドラムミキサー、V型混合器等）、ニーダー、2軸ニーダー、気流粉砕機等を用いて混合することができる。

各原料を混合するときの攪拌速度や処理時間、温度、反応圧力、混合物に加えられる重力加速度等の混合条件は、混合物の処理量によって適宜決定することができる。

[0019] 原料として用いる硫化リチウムとしては特に限定されず、市販されている硫化リチウムを使用してもよいし、例えば、水酸化リチウムと硫化水素との反応により得られる硫化リチウムを使用してもよい。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リチウムを使用することが好ましい。

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。硫化リチウムとしては Li_2S が好ましい。

[0020] 原料として用いる硫化リンとしては特に限定されず、市販されている硫化リン（例えば、 P_2S_5 、 P_4S_3 、 P_4S_7 、 P_4S_5 等）を使用することができる。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リンを使用することが好ましい。硫化リンとしては P_2S_5 が好ましい。

[0021] 原料としては窒化リチウムをさらに用いてもよい。ここで、窒化リチウム中の窒素は N_2 として系内に排出されるため、原料として窒化リチウムを利用することで、構成元素として Li 、 P 、および S を含む硫化物系無機固体電解質材料に対し、 Li 組成のみを増加させることが可能となる。

本実施形態に係る窒化リチウムとしては特に限定されず、市販されている窒化リチウム（例えば、 Li_3N 等）を使用してもよいし、例えば、金属リチ

ウム（例えば、Li箔）と窒素ガスとの反応により得られる窒化リチウムを使用してもよい。高純度な固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない窒化リチウムを使用することが好ましい。

[0022] つづいて、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物を機械的処理することにより、原料である硫化リチウムおよび硫化リンを化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る。

ここで、機械的処理は、2種以上の無機化合物を機械的に衝突させることにより、化学反応させながらガラス化させることができるものであり、例えば、メカノケミカル処理等が挙げられる。

また、ガラス化工程において、水分や酸素を高いレベルで除去した環境下を実現しやすい観点から、機械的処理は、乾式でおこなうことが好ましく、乾式メカノケミカル処理であることがより好ましい。

メカノケミカル処理を用いると、各原料を微粒子状に粉砕しながら混合することができるため、各原料の接触面積を大きくすることができる。それにより、各原料の反応を促進することができるため、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をより一層効率良く得ることができる。

[0023] ここで、メカノケミカル処理とは、対象の組成物にせん断力、衝突力または遠心力のような機械的エネルギーを加えつつガラス化する方法である。メカノケミカル処理によるガラス化をおこなう装置としては、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル、ロールミル等の粉砕・分散機；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉砕装置；高圧型グライディングロール等が挙げられる。これらの中でも、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる観点から、ボールミルおよびビーズミルが好ましく、ボールミルが特に好ましい。また、連続生産性に優れている観点から、ロールミル；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉砕装置；高圧

型グライディングロール等が好ましい。

[0024] また、メカノケミカル処理は非活性雰囲気下でおこなうことが好ましい。これにより、硫化物系無機固体電解質材料と、水蒸気や酸素等との反応を抑制することができる。

また、上記非活性雰囲気下とは、真空雰囲気下または不活性ガス雰囲気下のことである。上記非活性雰囲気下では、水分の接触を避けるために露点が -50°C 以下であることが好ましく、 -60°C 以下であることがより好ましい。上記不活性ガス雰囲気下とは、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下のことである。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気で満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

[0025] 硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物を機械的処理するときの回転速度や処理時間、温度、反応圧力、混合物に加えられる重力加速度等の混合条件は、混合物の種類や処理量によって適宜決定することができる。一般的には、回転速度が速いほど、ガラスの生成速度は速くなり、処理時間が長いほどガラスへの転化率は高くなる。

通常は、線源としてCuK α 線を用いたX線回折分析をしたとき、原料由来の回折ピークが消失または低下していたら、混合物はガラス化され、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料が得られていると判断することができる。

[0026] ここで、硫化リチウムおよび硫化リンを含む混合物をガラス化する工程では、 27.0°C 、印加電圧 10mV 、測定周波数域 $0.1\text{Hz}\sim 7\text{MHz}$ の測定条件における交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度が $0.5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上、好ましくは $1.0\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上となるまで機械的処理をおこなうことが好ましい。これにより、リチウムイオン伝導性により一層優れた硫化物系無機固体電解質材を得ることができる。

[0027] (工程 (B))

次いで、加熱手段を用いて上記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理することによって、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化することができる。すなわち、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱することによって、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化して、ガラスセラミックス状態（結晶化ガラスとも呼ばれる。）の硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。こうすることにより、硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上させることができる。

[0028] 工程 (B) は、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する工程 (B1) と、加熱手段の温度を初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 まで昇温しながら加熱空間内に配置したガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程 (B2) と、加熱空間内に配置したガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール温度 T_1 でアニール処理する工程 (B3) と、をこの順番に含み、工程 (B2) において初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 までの昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上であり、好ましくは $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上であり、より好ましくは $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上であり、さらに好ましくは $7^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である。上記昇温速度の上限値は特に限定されないが、例えば、 $1000^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下であってもよいし、 $800^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下であってもよいし、 $600^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下であってもよい。

[0029] 工程 (B2) における上記昇温速度を上記下限値以上とすることにより、得られるガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上させることができる。この理由については明らかではないが、以下の理由が推察される。

まず、上記昇温速度が上記下限値以上であると、結晶核の生成が少なくな

り、結晶粒界面が少ないガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料が得られると考えられる。結晶粒界面が少ないほど、結晶粒界の抵抗が小さくなり、リチウムイオン伝導性が向上すると考えられる。

以上の理由から、上記昇温速度を上記下限値以上とすることにより、リチウムイオン伝導性が向上したガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得ることができると考えられる。

[0030] 上記加熱手段としては、例えば、対流伝熱加熱、伝導伝熱加熱、放射伝熱加熱等が挙げられる。これらの加熱手段は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

伝導伝熱加熱とは、硫化物系無機固体電解質材料を高温物体に接触させて熱伝導によって加熱する方法であり、伝導伝熱加熱をおこなう装置としては、例えば、ホットプレート式ヒーター、加熱ロール、カーボンるつぼ等が挙げられる。ここで、カーボンるつぼによる伝導伝熱加熱は、例えば、カーボンるつぼ内に硫化物系無機固体電解質材料を入れ、カーボンるつぼを赤外線ヒーターや赤外線ランプなどで加熱し、加熱されたカーボンるつぼの熱によって硫化物系無機固体電解質材料を加熱する方法である。

放射伝熱加熱とは、高温物体が電磁波として放出するエネルギーをリチウム部材に吸収させて加熱する方法であり、放射伝熱加熱をおこなう装置としては、例えば、赤外線ヒーターや赤外線ランプ等が挙げられる。

これらの中でも硫化物系無機固体電解質材料を短時間で効果的にアニール処理することができる点から伝導伝熱加熱が好ましい。

[0031] 初期温度 T_0 はガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する際の加熱手段の温度であり、例えば、 0°C 以上 100°C 以下、好ましくは 10°C 以上 50°C 以下、より好ましくは 15°C 以上 40°C 以下である。

ここで、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、加熱空間がアニール温度 T_1 に到達した後に、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を配置してアニール処理する態様は除かれる。

[0032] アニール温度 T_1 としては十分に結晶化を進めることができる温度であれば

特に限定されないが、例えば、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の熱分解等を抑制しながら結晶化を効果的に進める観点から、 220°C 以上 500°C 以下の範囲内であることが好ましく、 230°C 以上 400°C 以下の範囲内であることが好ましく、 240°C 以上 350°C 以下の範囲内であることがより好ましく、 250°C 以上 350°C 以下の範囲内であることがさらに好ましい。

ここで、初期温度 T_0 およびアニール温度 T_1 は加熱手段の温度であり、対流伝熱加熱および放射伝熱加熱の場合は加熱空間の雰囲気温度を示し、伝導伝熱加熱の場合は高温物体の表面温度を示す。

[0033] 工程(B2)および工程(B3)において、アニール処理をおこなう合計時間は、所望のガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、1分間以上24時間以下の範囲内であり、好ましくは0.5時間以上8時間以下の範囲内でありより好ましくは1時間以上3時間以内の範囲内である。このようなアニール処理する際の温度、時間等の条件は硫化物系無機固体電解質材料の特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

[0034] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、少なくとも工程(B2)および工程(B3)における加熱空間が不活性ガス雰囲気であることが好ましい。これにより、硫化物系無機固体電解質材料の劣化(例えば、酸化)を防止することができる。

使用する不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が -30°C 以下であることが好ましく、 -50°C 以下であることがより好ましく、 -60°C 以下であることが特に好ましい。加熱空間への不活性ガスの導入方法としては、加熱空間が不活性ガス雰囲気で満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

[0035] また、硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部が結晶化したかどうかは、例えば、線源としてCuK α 線を用いたX線回折により得られるスペクトルにおいて、新たな結晶ピークが生成したか否かで判断することができる。

[0036] (粉砕、分級、または造粒する工程)

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法では、必要に応じて、得られた硫化物系無機固体電解質材料を粉砕、分級、または造粒する工程をさらにおこなってもよい。例えば、粉砕により微粒子化し、その後、分級操作や造粒操作によって粒子径を調整することにより、所望の粒子径を有する硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。上記粉砕方法としては特に限定されず、ミキサー、気流粉砕、乳鉢、回転ミル、コーヒーミル等公知の粉砕方法を用いることができる。また、上記分級方法としては特に限定されず、篩等公知の方法を用いることができる。

これらの粉砕または分級は、空気中の水分との接触を防ぐことができる点から、不活性ガス雰囲気下または真空雰囲気下で行うことが好ましい。

[0037] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0039] <評価方法>

はじめに、以下の実施例、比較例における評価方法を説明する。

[0040] (1) リチウムイオン伝導度の測定

実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料に対して、交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度の測定をおこなった。

リチウムイオン伝導度の測定はバイオロジック社製、ポテンショスタット

／ガルバナスタットSP-300を用いた。試料の大きさは直径9.5mm、厚さ1.2～2.0mm、測定条件は、印加電圧10mV、測定温度27.0℃、測定周波数域0.1Hz～7MHz、電極はLi箔とした。

ここで、リチウムイオン伝導度測定用の試料としては、プレス装置を用いて、実施例および比較例で得られた粉末状の硫化物系無機固体電解質材料150mgを270MPa、10分間プレスして得られる直径9.5mm、厚さ1.2～2.0mmの板状の硫化物系無機固体電解質材料を用いた。

[0041] (2) 硫化物系無機固体電解質材料の組成比率の測定

ICP発光分光分析装置（セイコーインスツルメント社製、SPS3000）を用いて、ICP発光分光分析法により測定し、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料中のLi、PおよびSの質量%をそれぞれ求め、それに基づいて、各元素のモル比をそれぞれ計算した。

[0042] <実施例1>

(1) 硫化物系無機固体電解質材料の作製

硫化物系無機固体電解質材料を以下の手順で作製した。

原料には、Li₂S（古河機械金属社製、純度99.9%）、P₂S₅（関東化学社製）およびLi₃N（古河機械金属社製）をそれぞれ使用した。

はじめに、グローブボックス内に回転刃式の粉砕機およびアルミナ製のポット（内容積400mL）を配置し、次いで、グローブボックス内に対して、ガス精製装置を通じて得られた高純度のドライアルゴンガス（H₂O<1ppm、O₂<1ppm）の注入および真空脱気を3回おこなった。

次いで、グローブボックス内で、回転刃式の粉砕機（回転数18000rpm）を用いて、Li₂S粉末とP₂S₅粉末とLi₃N粉末（Li₂S：P₂S₅：Li₃N=71.1：23.7：5.3（モル%））の合計5gの混合（混合10秒および静置10秒の操作を10回（累計混合時間：100秒））をおこなうことにより、原料無機組成物を調製した。

[0043] つづいて、グローブボックス内のアルミナ製のポット（内容積400mL）の内部に、原料無機組成物と直径10mmのZrO₂ボール500gとを投

入し、ポットを密閉した。

次いで、グローブボックス内から、アルミナ製のポットを取り出し、メンブレンエアドライヤーを通して導入した乾燥したドライエアーの雰囲気下に設置したボールミル機にアルミナ製のポットを取り付け、120 rpmで500時間メカノケミカル処理し、原料無機組成物のガラス化をおこなった。48時間混合する毎にグローブボックス内でポットの内壁についた粉末を掻き落とし、密封後、乾燥した大気雰囲気下でミリングを継続した。

次いで、グローブボックス内にアルミナ製のポットを入れ、得られた粉末(0.35 g)をアルミナ製のポットからカーボンるつぼに移し、グローブボックス内に設置した卓上型ランプ加熱装置でカーボンるつぼを加熱し、カーボンるつぼが260℃になるまで昇温した。ここで、カーボンるつぼの初期温度 T_0 は23℃であり、昇温速度は9℃/分であった。アニール処理は、カーボンるつぼの加熱開始から2時間おこなった。なお、カーボンるつぼの温度は、カーボンるつぼの外側の底面に熱電対を接触させて測定した。

得られたガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料($Li_{10}P_3S_{12}$)について各評価をおこなった。得られた結果を表1に示す。

[0044] <実施例2～4および比較例1>

カーボンるつぼの昇温速度を表1のように変更した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料($Li_{10}P_3S_{12}$)をそれぞれ作製し、得られたガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料についてリチウムイオン伝導度の測定をそれぞれおこなった。得られた結果を表1に示す。

[0045] <実施例5および6>

カーボンるつぼの昇温速度およびアニール温度を表1のように変更した以外は実施例1と同様にしてガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料($Li_{10}P_3S_{12}$)をそれぞれ作製し、得られたガラスセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料についてリチウムイオン伝導度の測定をそれぞれおこなった。得られた結果を表1に示す。

[0046] [表1]

表1

	アニール条件			硫化物系無機固体電解質材料の特性		
	アニール温度 [°C]	昇温速度 [°C/分]	アニール 処理時間 [h]	組成比率		リチウムイオン 伝導度 [$S \cdot cm^{-1}$]
				Li/P [-]	S/P [-]	
実施例1	260	9	2	3.3	4.0	1.25×10^{-3}
実施例2	260	13	2	3.3	4.0	1.23×10^{-3}
実施例3	260	130	2	3.3	4.0	1.20×10^{-3}
実施例4	260	520	2	3.3	4.0	1.24×10^{-3}
実施例5	290	10	2	3.3	4.0	1.20×10^{-3}
実施例6	290	145	2	3.3	4.0	1.24×10^{-3}
比較例1	260	1	2	3.3	4.0	1.01×10^{-3}

[0047] 昇温速度が $2^{\circ}C$ /分以上である実施例の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法の方が、イオン伝導度が高い硫化物系無機固体電解質材料が短時間で得られていることが理解できる。

以上から、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法によれば、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料を得ることが可能であることが理解できる。

[0048] この出願は、2019年10月2日に出願された日本出願特願2019-182311号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を準備する工程（A）と、
- 加熱手段を用いて前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B）と、を含み、
- 前記工程（B）は、前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱空間に配置する工程（B1）と、前記加熱手段の温度を初期温度 T_0 からアニール温度 T_1 まで昇温しながら前記加熱空間内に配置した前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料をアニール処理する工程（B2）と、前記加熱空間内に配置した前記ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を前記アニール温度 T_1 でアニール処理する工程（B3）と、をこの順番に含み、
- 前記工程（B2）において前記初期温度 T_0 から前記アニール温度 T_1 までの昇温速度が $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、
- 前記工程（B2）および前記工程（B3）における前記加熱空間が不活性ガス雰囲気である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、
- 前記アニール温度 T_1 が 220°C 以上 500°C 以下である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、
- 前記初期温度 T_0 が 0°C 以上 100°C 以下である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。
- [請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材

料の製造方法において、

前記加熱手段が伝導伝熱加熱を含む硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

[請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において、

前記硫化物系無機固体電解質材料が構成元素としてLi、PおよびSを含む硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法において

、

前記硫化物系無機固体電解質材料中の前記Pの含有量に対する前記Liの含有量のモル比(Li/P)が1.0以上10.0以下であり、前記Pの含有量に対する前記Sの含有量のモル比(S/P)が1.0以上10.0以下である硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/031134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01B1/10 (2006.01) i, H01B13/00 (2006.01) i FI: H01B13/00Z, H01M10/0562, H01M10/052, H01B1/06A, H01B1/10 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) Int.Cl. H01M10/052, H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10, H01B13/00		
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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020		
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	JP 2016-027545 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 18.02.2016 (2016-02-18), claims, paragraph [0053]	1-7
<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 "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 18.09.2020		Date of mailing of the international search report 06.10.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/031134

JP 2016-027545 A 18.02.2016 US 2017/0155168 A1
paragraph [0084], claims
WO 2015/198848 A1
EP 3163665 A1
TW 201603372 A
KR 10-2017-0005100 A
CN 106537678 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/06 A; H01B1/10</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））</p> <p>H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/10; H01B13/00</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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <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>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-027545 A（国立大学法人東京工業大学）18.02.2016（2016-02-18） 特許請求の範囲、段落【0053】</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2016-027545 A（国立大学法人東京工業大学）18.02.2016（2016-02-18） 特許請求の範囲、段落【0053】	1-7						
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	JP 2016-027545 A（国立大学法人東京工業大学）18.02.2016（2016-02-18） 特許請求の範囲、段落【0053】	1-7												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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>国際調査を完了した日</p> <p>18.09.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.10.2020</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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）</p> <p>和田 財太 5G 9459</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3526</p>													

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/JP2020/031134

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-027545	A	18.02.2016	US	2017/0155168	A1	
					par. [0084], claims		
				WO	2015/198848	A1	
				EP	3163665	A1	
				TW	201603372	A	
				KR	10-2017-0005100	A	
				CN	106537678	A	
