

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-106945

(P2018-106945A)

(43) 公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 B 13/00 (2006.01)	H O 1 B 13/00 Z	4 G O 6 2
C O 3 C 10/16 (2006.01)	C O 3 C 10/16	5 G 3 0 1
C O 3 C 3/32 (2006.01)	C O 3 C 3/32	5 H O 2 9
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-252755 (P2016-252755)
 (22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 柳 拓男
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

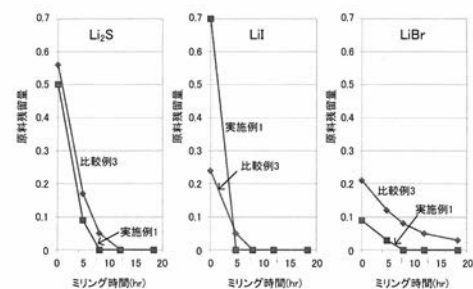
(54) 【発明の名称】 硫化物固体電解質材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本開示は、ミリング時間を短縮できる硫化物固体電解質材料の製造方法を提供することを主目的とする。

【解決手段】 本開示においては、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を準備する準備工程と、上記複合粒子およびリン源を反応室に投入する投入工程と、上記反応室中の上記複合粒子および上記リン源に対して、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うミリング工程と、を有する硫化物固体電解質材料の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

L i ₂ S 成分および L i B r 成分を含む固溶体を有する複合粒子を準備する準備工程と、
前記複合粒子およびリン源を反応室に投入する投入工程と、
前記反応室中の前記複合粒子および前記リン源に対して、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うミリング工程と、
を有する硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 2】

前記固溶体が、前記 L i ₂ S 成分を主成分とする L i ₂ S リッチ相、および、前記 L i B r 成分を主成分とする L i B r リッチ相の少なくとも一つを有する、請求項 1 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 3】

C u K α 線を用いた X R D 測定において、前記 L i ₂ S リッチ相の (1 1 1) 面のピーク位置が、L i ₂ S の (1 1 1) 面のピーク位置よりも低角度側にシフトしている、請求項 2 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 4】

C u K α 線を用いた X R D 測定において、前記 L i B r リッチ相の (1 1 1) 面のピーク位置が、L i B r の (1 1 1) 面のピーク位置よりも低角度側にシフトしている、請求項 2 または請求項 3 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 5】

前記固溶体が、さらに L i I 成分を含む、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 6】

前記固溶体が、前記 L i I 成分を主成分とする L i I リッチ相を有する、請求項 5 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 7】

C u K α 線を用いた X R D 測定において、前記 L i I リッチ相の (1 1 1) 面のピーク位置が、L i I の (1 1 1) 面のピーク位置よりも高角度側にシフトしている、請求項 6 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 8】

前記準備工程において、前記複合粒子の原料を含有する原料溶液を用いて、前記複合粒子を合成する、請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 9】

前記準備工程において、前記複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、前記良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した貧溶媒に接触させることにより、前記良溶媒を蒸発させつつ、前記複合粒子を析出させる、請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 10】

前記準備工程において、前記複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、前記良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した固体に接触させることにより、前記良溶媒を蒸発させつつ、前記複合粒子を析出させる、請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 11】

前記複合粒子の原料が、L i H S および L i B r を含有する、請求項 9 または請求項 10 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 12】

前記複合粒子の原料が、L i ₂ S および L i B r を含有する、請求項 9 または請求項 10 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

前記複合粒子の原料が、さらに LiI を含有する、請求項 8 から請求項 12 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 14】

前記準備工程が、

LiOH 、 LiBr および水を含有する原料溶液を乾燥し、水分を除去することにより、前記 LiOH および前記 LiBr を含有する原料混合物を得る乾燥処理と、前記原料混合物における前記 LiOH を硫化し、 LiHS とする硫化処理と、前記 LiHS から硫化水素を脱離させ、 Li_2S とする脱硫化水素処理と、を有する、請求項 1 から請求項 8 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

10

【請求項 15】

前記原料溶液が、さらに LiI を含有する、請求項 14 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 16】

前記リン源が P_2S_5 である、請求項 1 から請求項 15 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

【請求項 17】

前記ミリング工程における加熱温度が、 $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内である、請求項 1 から請求項 16 までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ミリング時間を短縮できる硫化物固体電解質材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、従来の電池よりもエネルギー密度が高く、高電圧で作動させることができる。そのため、小型軽量化を図りやすい電池として携帯電話等の情報機器に使用されており、近年、電気自動車用やハイブリッド自動車用等、大型の動力用としての需要も高まっている。

30

【0003】

現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、温度上昇を抑制する安全装置が必要となる。一方、電解液の代わりに、難燃性の固体電解質材料を用いた場合、安全装置の簡素化を図りやすい。このような固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。

【0004】

硫化物固体電解質材料に関する技術として、例えば、次のような技術が知られている。例えば特許文献 1 には、 Li_2S 、 LiI 、 LiBr および P_2S_5 を含有する混合物に対してメカニカルミリング処理を行い、非晶質の硫化物固体電解質材料を作製し、その後、酸化物活物質とともに所定の温度で加熱する電極体の製造方法が開示されている。

40

【0005】

また、特許文献 2 には、特定の方法で得られた、 Li_2S および LiX (X は、 F 、 Cl 、 Br または I である) の混合物と、 P_2S_5 とに対して、メカニカルミリング処理を行う硫化物固体電解質材料の製造方法が開示されている。また、特許文献 3 には、 Li_2S 、 P_2S_5 および LiI を特定の割合で有する原料を、熱エネルギーを付与しつつ、メカニカルミリング処理を行う硫化物固体電解質材料の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2016-162733 号公報

50

【特許文献2】特開2014-179265号公報

【特許文献3】特許5904291号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1～3には、 Li_2S 、 P_2S_5 および LiX ($\text{X}=\text{ハロゲン}$) に対して、メカニカルミリング処理を行い、硫化物固体電解質材料（硫化物ガラス）を合成することが開示されている。一方、本願発明者は、 LiBr の反応性が低いため、ミリング時間が長くなるという課題を発見した。

【0008】

10

このような課題に対して、本願発明者は、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を作製することで、 LiBr 成分の反応性を向上させることができることを確認した。しかしながら、 LiBr 成分の反応性向上の背反として、 Li_2S 成分の反応性低下が生じ、結果として、ミリング時間を十分に短縮できないという新たな課題が生じた。

【0009】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、ミリング時間を短縮できる硫化物固体電解質材料の製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

20

上記課題を解決するために、本開示においては、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を準備する準備工程と、上記複合粒子およびリン源を反応室に投入する投入工程と、上記反応室中の上記複合粒子および上記リン源に対して、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うミリング工程と、を有する硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

【0011】

本開示によれば、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を用いて、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うことにより、 LiBr 成分の反応性向上の図りつつ、 Li_2S 成分の反応性低下を抑制でき、結果としてミリング時間（電解質合成の反応時間）を短縮できる。

30

【0012】

上記開示においては、上記固溶体が、上記 Li_2S 成分を主成分とする Li_2S リッチ相、および、上記 LiBr 成分を主成分とする LiBr リッチ相の少なくとも一つを有していても良い。

【0013】

上記開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた XRD 測定において、上記 Li_2S リッチ相の (111) 面のピーク位置が、 Li_2S の (111) 面のピーク位置よりも低角度側にシフトしていても良い。

【0014】

上記開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた XRD 測定において、上記 LiBr リッチ相の (111) 面のピーク位置が、 LiBr の (111) 面のピーク位置よりも低角度側にシフトしていても良い。

40

【0015】

上記開示においては、上記固溶体が、さらに LiI 成分を含んでいても良い。

【0016】

上記開示においては、上記固溶体が、上記 LiI 成分を主成分とする LiI リッチ相を有していても良い。

【0017】

上記開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた XRD 測定において、上記 LiI リッチ相の (111) 面のピーク位置が、 LiI の (111) 面のピーク位置よりも高角度側にシフ

50

トしていても良い。

【0018】

上記開示においては、上記準備工程において、上記複合粒子の原料を含有する原料溶液を用いて、上記複合粒子を合成しても良い。

【0019】

上記開示においては、上記準備工程において、上記複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、上記良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した貧溶媒に接触させることにより、上記良溶媒を蒸発させつつ、上記複合粒子を析出させても良い。

【0020】

上記開示においては、上記準備工程において、上記複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、上記良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した固体に接触させることにより、上記良溶媒を蒸発させつつ、上記複合粒子を析出させても良い。

10

【0021】

上記開示においては、上記複合粒子の原料が、 LiHS および LiBr を含有していても良い。

【0022】

上記開示においては、上記複合粒子の原料が、 Li_2S および LiBr を含有していても良い。

【0023】

上記開示においては、上記複合粒子の原料が、さらに LiI を含有していても良い。

20

【0024】

上記開示においては、上記準備工程が、 LiOH 、 LiBr および水を含有する原料溶液を乾燥し、水分を除去することにより、上記 LiOH および上記 LiBr を含有する原料混合物を得る乾燥処理と、上記原料混合物における上記 LiOH を硫化し、 LiHS とする硫化処理と、上記 LiHS から硫化水素を脱離させ、 Li_2S とする脱硫化水素処理と、を有していても良い。

【0025】

上記開示においては、上記原料溶液が、さらに LiI を含有していても良い。

【0026】

上記開示においては、上記リン源が P_2S_5 であっても良い。

30

【0027】

上記開示においては、上記ミリング工程における加熱温度が、 $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲内であっても良い。

【発明の効果】

【0028】

本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法においては、ミリング時間を短縮できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

40

【図2】本開示における準備工程の一例を示す模式図である。

【図3】比較例1のミリング時における原料残留量の経時変化を示すグラフである。

【図4】比較例2で作製した複合粒子、および、比較例1、2で使用した原料のSEM画像である。

【図5】比較例2で作製した複合粒子に対するXRD測定の結果である。

【図6】比較例1、2のミリング時における原料残留量の経時変化を示すグラフである。

【図7】実施例1および比較例3のミリング時における原料残留量の経時変化を示すグラフである。

【図8】実施例1および比較例4のミリング時における原料残留量の経時変化を示すグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

【0031】

図1は、本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。図1に示すように、本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を準備する（準備工程）。なお、固溶体は、さらに LiI 成分を含んでも良い。次に、得られた複合粒子およびリン源（例えば P_2S_5 ）を、反応室（例えば、遊星型ボールミルのポット）に投入する（投入工程）。次に、反応室中の複合粒子およびリン源に対して、熱エネルギーを与えた状態でメ

10

【0032】

図2は、本開示における準備工程の一例を示す模式図である。図2では、複合粒子の原料（ LiHS 、 LiI および LiBr ）を、良溶媒であるメタノールに溶解させた原料溶液を準備する。なお、 LiHS は水硫化リチウムである。次に、三口フラスコに貧溶媒であるトリデカンを投入し、メタノールの沸点よりも高い温度に加熱する。また、三口フラスコに Ar ガスを流通させる。次に、加熱した貧溶媒に、原料溶液をノズルにより噴霧する。これにより、良溶媒であるメタノールが瞬時に蒸発する。同時に、 LiHS から Li_2S が生じ（ $2\text{LiHS} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ ）、 H_2S ガスが Ar ガスとともに三口フラスコから排出される。このようにして、貧溶媒中に、 Li_2S 成分、 LiI 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子が析出する。このような複合粒子を用いて、上述した投入工程およびミリング工程を行うことで、硫化物固体電解質材料を得ることができる。

20

【0033】

本開示によれば、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を用いて、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うことにより、 LiBr 成分の反応性向上を図りつつ、 Li_2S 成分の反応性低下を抑制でき、結果としてミリング時間（電解質合成の反応時間）を短縮できる。

【0034】

上述したように、本願発明者は、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を作製することで、 LiBr 成分の反応性を向上させることができることを確認した。しかしながら、 LiBr 成分の反応性向上の背反として、 Li_2S 成分の反応性低下が生じ、結果として、ミリング時間を十分に短縮できないという新たな課題が生じた。この新たな課題に対して、複合粒子を用いて、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行うことで、 LiBr 成分の反応性向上と、 Li_2S 成分の反応性低下の抑制とを両立できた。なお、本開示は、 Li_2S の反応性と、 LiBr の反応性とが大きく異なる点を出発点としており、 Li_2S および LiBr を含む硫化物固体電解質材料に特有の課題を解決している。

30

以下、本開示の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

40

【0035】

1. 準備工程

本開示における準備工程は、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する複合粒子を準備する工程である。準備工程においては、合成によって複合粒子を準備しても良く、予め合成された複合粒子を準備しても良い。

【0036】

複合粒子は、 Li_2S 成分および LiBr 成分を含む固溶体を有する。固溶体は、さらに LiI 成分を含むことが好ましい。また、固溶体においては、各成分が互いに固溶した状態にあり、例えば、 Li_2S 粉末、 LiBr 粉末および LiI 粉末を単純に混合した混合物とは明らかに異なる。複合粒子が上記固溶体を有することは、例えば、TEM-ED

50

X（透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法）測定またはXRD（X線回折）測定により確認できる。また、 Li_2S 成分、 LiBr 成分、および LiI 成分という表現は、固溶体の原料（ Li_2S 粉末、 LiBr 粉末、 LiI 粉末）を特定する表現ではない。後述するように、例えば LiHS の脱硫化水素化を行うことで、 Li_2S 成分が形成される。このように、 Li_2S 成分、 LiBr 成分および LiI 成分という表現は、あくまで、固溶体の成分を規定する表現である。

【0037】

また、固溶体は、 Li_2S 成分を主成分とする Li_2S リッチ相、および、 LiBr 成分を主成分とする LiBr リッチ相の少なくとも一つを有することが好ましい。さらに、固溶体は、 LiI 成分を主成分とする LiI リッチ相を有することが好ましい。

10

【0038】

Li_2S リッチ相は、 Li_2S 成分を主成分とする相である。 Li_2S リッチ相は、 Li_2S 相に LiBr 成分が固溶した相であることが好ましく、さらに、 LiI 成分が固溶した相であっても良い。また、 Li_2S 相に LiBr 成分等が固溶することで、XRD測定における Li_2S 相のピーク位置が変化する。本開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたXRD測定において、 Li_2S リッチ相の（111）面のピーク位置が、 Li_2S の（111）面のピーク位置よりも低角度側にシフトしていても良い。シフト量は、例えば 0.05° 以上であり、 0.1° 以上であっても良い。

【0039】

LiBr リッチ相は、 LiBr 成分を主成分とする相である。 LiBr リッチ相は、 LiBr 相に Li_2S 成分が固溶した相であることが好ましく、さらに LiI 成分が固溶した相であっても良い。また、 LiBr 相に Li_2S 成分等が固溶することで、XRD測定における LiBr 相のピーク位置が変化する。本開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたXRD測定において、 LiBr リッチ相の（111）面のピーク位置が、 LiBr の（111）面のピーク位置よりも低角度側にシフトしていても良い。シフト量は、例えば 0.05° 以上であり、 0.1° 以上であっても良く、 0.3° 以上であっても良い。

20

【0040】

LiI リッチ相は、 LiI 成分を主成分とする相である。 LiI リッチ相は、 LiI 相に Li_2S 成分および LiBr 成分の少なくとも一方が固溶した相であることが好ましい。また、 LiI 相に Li_2S 成分、 LiBr 成分等が固溶することで、XRD測定における LiI 相のピーク位置が変化する。本開示においては、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたXRD測定において、 LiI リッチ相の（111）面のピーク位置が、 LiI の（111）面のピーク位置よりも高角度側にシフトしていても良い。シフト量は、例えば 0.05° 以上であり、 0.1° 以上であっても良く、 0.3° 以上であっても良く、 0.5° 以上であっても良い。

30

【0041】

なお、 Li_2S 相、 LiBr 相および LiI 相は、通常、結晶構造におけるアニオンの位置が同じであるため、互いに固溶してリッチ相を形成しやすい。また、 LiBr 成分の反応性を向上させる観点から、XRD測定における LiBr リッチ相のピーク強度は、 Li_2S 相（または Li_2S リッチ相）のピーク強度よりも小さいことが好ましい。同様に、 LiBr リッチ相のピーク強度は、 LiI 相（または LiI リッチ相）のピーク強度よりも小さいことが好ましい。また、固溶体は、 LiBr リッチ相のピークを有しなくても良い。

40

【0042】

また、準備工程において、複合粒子の原料を含有する原料溶液を用いて、複合粒子を合成することが好ましい。例えば、 Li_2S 成分、 LiBr 成分および LiI 成分を含む固溶体を形成しやすいからである。複合粒子の原料としては、例えば、 Li_2S 、 LiHS 、 LiOH 、 LiBr 、 LiI 、 Br_2 、 I_2 、 S 等が挙げられる。原料溶液は、 Li_2S 、 LiHS および LiOH の少なくとも一種と、 LiBr とを含有することが好ましい。また、原料溶液はさらに LiI を含有することが好ましい。なお、複合粒子の原料組成

50

は、後述する硫化物固体電解質材料の組成が得られるように適宜調整することが好ましい。また、原料溶液は、後述するリン源を含有していても良く、含有していなくても良いが、後者が好ましい。

【0043】

原料溶液を用いて複合粒子を合成する方法としては、例えば、溶解度の差を利用した方法が挙げられる（第一の合成方法）。第一の合成方法としては、例えば、複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、貧溶媒に接触させることにより、複合粒子を析出させる方法が挙げられる。

【0044】

第一の合成方法において、原料溶液は、複合粒子の原料および良溶媒を含有する。原料溶液は、例えば、複合粒子の原料として、 Li_2S および LiBr を含有する。一方、原料溶液は、複合粒子の原料として、 LiHS および LiBr を含有していても良い。 LiHS を用いることで、 Li_2S を用いた場合に比べて、複合粒子に残留する良溶媒（例えばメタノール）の量を低減しやすい。 LiHS が溶解した原料溶液の製造方法としては、例えば、 Li_2S が溶解した溶液に対して、 H_2S ガスを吹き込む方法が挙げられる（ $\text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{LiHS}$ ）。また、原料溶液は、さらに LiI を含有していても良い。

【0045】

良溶媒としては、複合粒子の原料に対する溶解性が高い溶媒であることが好ましく、例えば、メタノール、水、トルエン等が挙げられる。原料溶液における原料の合計割合は、例えば 5 g/L 以上であり、 10 g/L 以上であることが好ましく、 20 g/L 以上であることがより好ましく、 50 g/L 以上であることがさらに好ましい。なお、原料溶液は、複合粒子の原料の一部が良溶媒に溶解し、一部が良溶媒に分散していても良く、複合粒子の原料の全てが良溶媒に溶解していても良い。

【0046】

貧溶媒としては、複合粒子に対する溶解性が低い溶媒であることが好ましく、例えば、ドデカン、トリデカン等が挙げられる。また、原料溶液が貧溶媒と接触する際、貧溶媒は、良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱されていることが好ましい（蒸発晶析）。言い換えると、原料溶液を、良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した貧溶媒に接触させることにより、良溶媒を蒸発させつつ、複合粒子を析出させることが好ましい。接触と同時に良溶媒が蒸発し、固溶の程度が大きい複合粒子が析出するからである。また、液体である貧溶媒を加熱状態で用いることで、熱の伝導が速くなるという利点、および、回収が容易になるという利点がある。

【0047】

貧溶媒の加熱温度は、良溶媒の沸点に対して、例えば 165°C 以上であることが好ましく、 170°C 以上であることがより好ましく、 190°C 以上であることがさらに好ましい。固溶の程度が特に大きく、かつ、粒径が小さい複合粒子が得られやすいからである。一方、貧溶媒の加熱温度は、通常、貧溶媒の沸点以下である。また、原料溶液が複合粒子の原料として LiHS を含有する場合、良溶媒が蒸発する際に、 LiHS から Li_2S 成分が生じる（ $2\text{LiHS} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ ）。

【0048】

原料溶液を貧溶媒に接触させる方法は、特に限定されないが、原料溶液の液滴を貧溶媒に接触させる方法が好ましい。固溶の程度が大きい複合粒子が析出するからである。原料溶液の液滴を貧溶媒に接触させる方法としては、例えば、原料溶液を貧溶媒に噴霧する方法が挙げられる。この場合、原料溶液を貧溶媒の上方から噴霧しても良く、原料溶液を貧溶媒中で噴霧しても良い。噴霧装置としては、例えばインジェクタ、圧力ノズル、二流体ノズル等が挙げられる。

【0049】

また、原料溶液を用いて複合粒子を合成する他の方法としては、例えば、複合粒子の原料および良溶媒を含有する原料溶液を、良溶媒の沸点よりも高い温度に加熱した固体に接

10

20

30

40

50

触させることにより、良溶媒を蒸発させつつ、複合粒子を析出させる方法が挙げられる（第二の合成方法）。なお、第二の合成方法は、加熱された貧溶媒の代わりに、加熱された固体を用いること以外は、第一の合成方法における蒸発晶析と同様であることが好ましい。

【0050】

加熱された固体としては、例えば、プレート等が挙げられる。例えば、加熱されたSU製プレートに、原料溶液を接触させることが好ましい。第二の合成方法を行う装置としては、例えば、ディスクドライヤーが挙げられる。固体の加熱温度、原料溶液の接触方法、およびその他の事項については、基本的に、第一の合成方法と同様であるので、ここでの記載は省略する。

10

【0051】

また、原料溶液を用いて複合粒子を合成する他の方法としては、例えば、LiOH、LiBrおよび水を含む原料溶液を乾燥し、水分を除去することにより、上記LiOHおよび上記LiBrを含む原料混合物を得る乾燥処理と、上記原料混合物における上記LiOHを硫化し、LiHSとする硫化処理と、上記LiHSから硫化水素を脱離させ、Li₂Sとする脱硫化水素処理と、を有する方法が挙げられる（第三の合成方法）。原料溶液は、さらにLiIを含むとしても良い。

【0052】

乾燥処理としては、例えば、加熱乾燥、減圧乾燥（真空乾燥）、凍結乾燥、スプレー乾燥等が挙げられる。なお、凍結乾燥では、通常、対象物を凍結させ、真空ポンプにて減圧し、溶媒を昇華させて乾燥する。加熱乾燥の場合、加熱温度は、例えば50℃～200℃の範囲内であり、100℃～150℃の範囲内であることが好ましい。

20

【0053】

硫化処理としては、例えば、原料混合物中のLiOHに硫化ガスを反応させる方法が挙げられる。硫化ガスとしては、例えば、H₂S、CS₂、単体硫黄蒸気等が挙げられ、中でも、H₂SまたはCS₂が好ましい。硫化ガスを反応させる際の温度は、例えば0℃～200℃の範囲内であり、100℃～150℃の範囲内であることが好ましい。なお、LiOHをLiHSに硫化した混合物を、良溶媒に溶解させて、第一の合成方法または第二の合成方法を行っても良い。

【0054】

脱硫化水素処理としては、例えば、加熱乾燥処理が挙げられる。加熱乾燥処理の温度は、例えば150℃～220℃の範囲内であり、170℃～190℃の範囲内であることが好ましい。また、加熱乾燥処理は、原料混合物を溶媒に溶解もしくは分散させた状態、または、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。前者の場合、特に、溶媒として非プロトン性溶媒を用いることが好ましく、無極性の非プロトン性溶媒がより好ましい。中でも、脱硫化水素処理に用いられる溶媒は、常温（25℃）で液体のアルカンであることが好ましい。一方、不活性ガス雰囲気としては、例えば、アルゴンガス雰囲気および窒素ガス雰囲気等が挙げられる。なお、脱硫化水素処理は、凍結乾燥処理であっても良い。

30

【0055】

また、硫化処理および脱硫化水素処理を、一つの反応として行っても良い。具体的には、原料混合物におけるLiOHを硫化する際の温度を比較的高く設定することで、硫化処理および脱硫化水素処理を連続的に行うことができる。また、硫化処理および脱硫化水素処理を、溶媒に溶解もしくは分散させた状態で連続的に行っても良い。なお、硫化処理および脱硫化水素処理により、LiOHをLiHSを経てLi₂Sにした混合物を、良溶媒に溶解させて、第一の合成方法または第二の合成方法を行っても良い。

40

【0056】

なお、原料溶液を用いて複合粒子を合成する方法として、蒸発乾固法、スプレードライ法等を用いることもできる。ただ、第一の合成方法（特に蒸発晶析）または第二の合成方法が、固溶の程度がより大きい複合粒子が得られる。

【0057】

50

2. 投入工程

本開示における投入工程は、上記複合粒子およびリン源を反応室に投入する工程である。

【0058】

リン源としては、P元素を含有する物質であれば特に限定されないが、例えば、硫化リンおよびリン単体が挙げられる。硫化リンは、通常、 $P_x S_y$ （ x 、 y は任意の実数）で表される化合物であり、典型的には、 $P_2 S_5$ が挙げられる。

【0059】

反応室に投入される複合粒子およびリン源の割合によって、得られる硫化物固体電解質材料の組成が変化する。硫化物固体電解質材料は、 $a LiI \cdot b LiBr \cdot c (d Li_2 S \cdot (1-d) P_2 S_5)$ （ただし、 $a+b+c=100$ ）の組成を有することが好ましい。なお、 a は0であっても良く、0より大きくても良いが、 b は通常0より大きい。 a 、 b の値は、それぞれ独立に、例えば5以上であり、7以上であっても良く、10以上であっても良い。一方、 a 、 b の値は、それぞれ独立に、例えば30以下であり、20以下であっても良く、15以下であっても良い。また、 c の値は、例えば50以上であり、60以上であっても良く、70以上であっても良い。一方、 c の値は、例えば90以下である。また、 d の値は、例えば0.50以上であり、0.70以上であっても良く、0.72以上であっても良い。一方、 d の値は、例えば0.90以下であり、0.88以下であっても良く、0.80以下であっても良く、0.78以下であっても良い。なお、上記組成は、原料を特定するものではない。そのため、例えば、五硫化二リン（ $P_2 S_5$ ）の代わりに、P単体およびS単体を同じ化学量論比で混合した原料を用いた場合も、上記組成に含まれる。 $P_2 S_5$ 以外の成分についても同様である。

【0060】

また、反応室において、後述するメカニカルミリング処理が行われる。反応室の種類は、メカニカルミリング装置によって異なる。例えば、ボールミルを行う場合、複合粒子およびリン源を投入するポットが反応室に該当する。また、例えば、振動ミルを行う場合、複合粒子およびリン源を投入する粉碎室が反応室に該当する。また、ビーズミル等の循環型ミルでは、タンクで予め複合粒子およびリン源および貧溶媒を混合してスラリーを形成し、そのスラリーをポンプにより粉碎室に送り込んでも良い。

【0061】

複合粒子およびリン源を反応室に投入する方法は、メカニカルミリング装置によって異なるが、例えば、複合粒子およびリン源を同時に投入する方法、複合粒子およびリン源の一方を先に投入し、他方を後に投入する方法が挙げられる。前者の場合、例えば、複合粒子およびリン源の混合物を同時に反応室に投入する方法が挙げられる。

【0062】

3. ミリング工程

本開示におけるミリング工程は、上記反応室中の上記複合粒子および上記リン源に対して、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行う工程である。ミリング工程において、硫化物固体電解質材料（硫化物ガラス）の合成反応が生じる。

【0063】

本開示においては、熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行う。「熱エネルギーを与えた状態でメカニカルミリング処理を行う」とは、熱エネルギーを与えつつメカニカルミリング処理を行う場合、および、予め熱エネルギーを与えた原料（複合粒子およびリン源の少なくとも一方）に対して、熱エネルギーが残存した状態でメカニカルミリング処理を行う場合をいう。なお、予め熱エネルギーを与えた原料に対して、熱エネルギーを与えつつメカニカルミリング処理を行っても良い。

【0064】

熱エネルギーを与える方法としては、例えば、反応室または原料を加熱する方法が挙げられる。また、反応室または原料を加熱する方法としては、例えば、ヒーターを用いる方法が挙げられる。ヒーターによって、直接的に反応室または原料を加熱しても良く、間接

10

20

30

40

50

的に反応室または原料を加熱しても良い。後者の一例としては、メカニカルミリング装置を、ヒーターを備えたケースに収納し、反応室周辺の雰囲気を加熱することで、間接的に反応室を加熱する方法が挙げられる。なお、反応室を加熱する場合、通常は、反応室の外側から加熱を行うが、例えば反応室の内表面にヒーターを設置する等して、反応室の内側から加熱を行っても良い。

【0065】

上記加熱温度は、例えば70℃以上であり、120℃以上であることが好ましい。加熱温度が低すぎると、 Li_2S 成分の反応性低下を十分に抑制できない可能性があるからである。一方、上記加熱温度は、例えば150℃以下である。加熱温度が高すぎると、 Li イオン伝導性が低い結晶相が現れやすく、 Li イオン伝導度が低下する可能性があるからである。また、上記加熱温度は、例えば、ヒーターの設定温度、反応室の表面温度等から確認できる。反応室の表面温度は、例えば、温度感知ラベルを用いて測定することができる。特に、反応室の外表面温度が、上述した範囲内となるように加熱することが好ましい。また、メカニカルミリング処理を行う際に、原料（複合粒子およびリン源の少なくとも一方）が上述した温度範囲にあることが好ましい。

10

【0066】

メカニカルミリング処理は、複合粒子およびリン源を、機械的エネルギーを付与しながら混合する処理であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、振動ミル、ビーズミル、ターボミル、ディスクミル、メカノフュージョン等が挙げられる。メカニカルミリング処理の各種条件は、目的とする硫化物固体電解質材料（硫化物ガラス）が得られるように設定する。例えば、ボールミルを用いる場合、容器に原料および粉碎用ボールを加え、所定の回転数および時間で処理を行う。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数は、例えば200rpm～500rpmの範囲内である。また、粉碎用ボールの径は、例えば1mm～20mmの範囲内である。

20

【0067】

メカニカルミリング処理は、乾式メカニカルミリング処理であっても良く、湿式メカニカルミリング処理であっても良い。湿式メカニカルミリング処理に用いられる液体（分散媒）としては、常温（25℃）で液体のアルカンが挙げられる。上記アルカンは、鎖状アルカンであっても良く、環状アルカンであっても良い。上記アルカンとしては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロパラフィン等が挙げられる。

30

【0068】

メカニカルミリング処理の時間は、特に限定されないが、例えば、 LiBr 相（または LiBr リッチ相）のXRDピークが消失する時間であることが好ましい。特に、 Li_2S 相（または Li_2S リッチ相）および LiBr 相（または LiBr リッチ相）のXRDピークが消失する時間であることが好ましい。特に、 LiI 成分をさらに含む固溶体を有する複合粒子を用いる場合は、 LiI 相（または LiI リッチ相）のXRDピークも消失する時間であることが好ましい。メカニカルミリング処理の時間は、例えば、10時間以内である。

40

【0069】

4. その他の工程

本開示においては、ミリング工程の後に、熱処理工程を行っても良い。ミリング工程により、硫化物ガラスを得ることができるが、その後、熱処理を行うことで、硫化物ガラスセラミックスを得ることができる。熱処理温度は、特に限定されないが、例えば150℃～300℃の範囲内である。

【0070】

5. 硫化物固体電解質材料

本開示により得られる硫化物固体電解質材料は、通常、 Li 元素、 P 元素、 S 元素および Br 元素を含有し、さらに I 元素を含有することが好ましい。また、硫化物固体電解質

50

材料は、L i 元素、P 元素、S 元素を含有するイオン伝導体と、L i B r とを含有し、さらに L i I を含有することが好ましい。また、L i B r および L i I は、イオン伝導体中に分散していることが好ましい。上記イオン伝導体は、アニオン構造体として、 PS_4^{3-} 構造を有することが好ましい。化学的安定性が高い硫化物固体電解質材料を得ることができるからである。さらに、上記イオン伝導体の全アニオン構造体に対する PS_4^{3-} 構造の割合は、例えば、50 mol % 以上であり、70 mol % 以上であっても良く、90 mol % 以上であっても良い。

【0071】

硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、硫化物ガラスセラミックスであっても良い。硫化物固体電解質材料は、L i イオン伝導性が高いことが好ましい。25℃における硫化物固体電解質材料のL i イオン伝導度は、例えば、 $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上であることが好ましい。また、硫化物固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状が挙げられる。さらに、硫化物固体電解質材料の平均粒径 (D_{50}) は、例えば0.1 $\mu m \sim 30 \mu m$ の範囲内である。

10

【0072】

硫化物固体電解質材料は、例えば、リチウム電池に用いられることが好ましい。リチウム電池は、通常、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有する。正極活物質層、負極活物質層、および、固体電解質層の少なくとも一層に、本開示により得られる硫化物固体電解質材料が用いられることが好ましい。また、リチウム電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。リチウム電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等が挙げられる。

20

【0073】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0074】

以下に実施例および比較例を示して、本開示をさらに具体的に説明する。

30

【0075】

[比較例1]

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S 、 LiI 、 $LiBr$ および P_2S_5 を、 $Li_2S : LiI : LiBr : P_2S_5 = 6 : 1 : 1 : 2$ のモル比で秤量し、混合した。得られた混合物の組成は、 $10 LiI \cdot 10 LiBr \cdot 80 (0.75 Li_2S \cdot 0.25 P_2S_5)$ に該当する。次に、得られた混合物に対して、遊星型ボールミルによるメカニカルミリング処理を行い、硫化物固体電解質材料を得た。ミリング条件は以下の通りである。

<ミリング条件>

- ・組成 : $10 LiI \cdot 10 LiBr \cdot 80 (0.75 Li_2S \cdot 0.25 P_2S_5)$
- ・ポット : フリッチュ製 45 cc
- ・仕込量 : 2 g
- ・分散媒 : ドデカン 4 g
- ・装置 : 遊星型ボールミル (フリッチュ製 P7)
- ・回転数 : 500 rpm

40

【0076】

[評価]

比較例1のミリング時における原料残留量の経時変化をXRD測定により評価した。測定にはCuK α 線を用い、 Li_2S 、 LiI および $LiBr$ の (111) 面のピーク強度を測定した。なお、 Li_2S 、 LiI および $LiBr$ の (111) 面のピークは、それぞ

50

れ、 $2\theta = 26^\circ$ 付近、 $2\theta = 27^\circ$ 付近および $2\theta = 28^\circ$ 付近に現れる。また、 Li_2S の原料残留量は、ミリング前の混合物における Li_2S 、 LiI および LiBr の (111) 面のピーク強度の合計 (初期ピーク強度和) を分母とし、メカニカルミリング処理後の Li_2S の (111) 面のピーク強度を分子として算出した。 LiI の原料残留量および LiBr の原料残留量も、それぞれ、分子として、メカニカルミリング処理後の LiI および LiBr の (111) 面のピーク強度を用いて同様に算出した。その結果を図 3 に示す。

【0077】

図 3 に示すように、比較例 1 では、 LiI 残留量が 5 時間までに 0 となり、 Li_2S 残留量が 10 時間までに 0 となった。これに対して、 LiBr 残留量は 10 時間までに 0 にはならず、20 時間までに 0 となった。このように、 LiBr は Li_2S に比べて反応性が大幅に低かった。また、 LiBr および LiI は同じハロゲン化リチウムであるが、 LiBr は LiI よりも反応性が低かった。その理由は、臭素イオンのイオン半径がヨウ素イオンよりも小さく、 Li と強く結合しているためであると推測される。

【0078】

[比較例 2]

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S 、 LiI および LiBr を、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{LiI} : \text{LiBr} = 6 : 1 : 1$ のモル比で秤量した。これらの原料を良溶媒であるメタノール (沸点約 65°C) に、濃度が合計で 50 g/L となるように溶解させた。得られた溶液をフラスコに入れ、バブリング管にて H_2S (200 mL/分) および Ar (100 mL/分) の混合ガスを吹き込み、 Li_2S を LiHS に変化させた ($\text{Li}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{LiHS}$)。これにより、 LiHS 、 LiI および LiBr がメタノールに溶解した原料溶液を得た。

【0079】

次に、図 2 に示すように、三口フラスコに貧溶媒であるトリデカン (沸点約 235°C) を 350 mL 添加し、三口フラスコを 230°C に加熱したオイルバスに入れた。また、三口フラスコに Ar ガスを流通させた。貧溶媒の温度が安定した後、原料溶液をノズルで約 50 mL/分 で 5 分間にわたって、貧溶媒に噴霧した。その後、噴霧をやめ、貧溶媒中に析出した析出物をろ過して回収して、複合粒子を得た。

【0080】

得られた複合粒子および P_2S_5 を、複合粒子 ($6\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI} \cdot \text{LiBr}$) : $\text{P}_2\text{S}_5 = 1 : 2$ のモル比で秤量し、混合した。得られた混合物の組成は、 $10\text{LiI} \cdot 10\text{LiBr} \cdot 80(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ に該当する。得られた混合物に対して、遊星型ボールミルによるメカニカルミリング処理を行い、硫化物固体電解質材料を得た。ミリング条件は、比較例 1 と同様である。

【0081】

[評価]

(SEM 観察)

比較例 2 で作製した複合粒子に対して SEM (走査型電子顕微鏡) 観察を行った。その結果を図 4 (a) に示す。図 4 (a) に示すように、粒径が小さい複合粒子が得られ、その平均一次粒径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。なお、図 4 (b) ~ (d) は、それぞれ、比較例 1、2 で原料として用いた Li_2S 、 LiI および LiBr を示しており、図 4 (e) は、 P_2S_5 を示している。これらの材料の粒径はいずれも大きかった。

【0082】

(XRD 測定)

比較例 2 で作製した複合粒子に対して、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた XRD (X 線回折) 測定を行った。また、比較サンプルとして、 Li_2S 粉末、 LiI 粉末および LiBr 粉末の混合物を準備し、同様に XRD 測定を行った。その結果を図 5 に示す。図 5 に示すように、比較サンプルでは、 LiI の (111) 面のピークが $2\theta = 25.52^\circ$ の位置に現れた。これに対して、複合粒子では、上記ピーク位置が高角度側にシフトし、 $2\theta = 26.1$

10

20

30

40

50

2°の位置に現れた。これは、LiI成分にLi₂S成分およびLiBr成分の少なくとも一方が固溶したためであると推測される。すなわち、LiIリッチ相が形成されたと推測される。

【0083】

また、比較サンプルでは、Li₂Sの(111)面のピークが2θ = 26.94°の位置に現れた。これに対して、複合粒子では、上記ピーク位置が低角度側にシフトし、2θ = 26.86°の位置に現れた。これは、Li₂S成分にLiI成分およびLiBr成分の少なくとも一方が固溶したためであると推測される。すなわち、Li₂Sリッチ相が形成されたと推測される。同様に、比較サンプルでは、LiBrの(111)面のピークが2θ = 28.02°の位置に現れた。これに対して、複合粒子では、上記ピーク位置が低角度側にシフトし、2θ = 27.68°の位置に現れた。これは、LiBr成分にLi₂S成分およびLiI成分の少なくとも一方が固溶したためであると推測される。すなわち、LiBrリッチ相が形成されたと推測される。また、LiBrリッチ相のピークは、Li₂Sリッチ相およびLiIリッチ相のピークよりも小さいことから、LiBr成分の多くは、Li₂Sリッチ相およびLiIリッチ相に固溶していることが示唆された。

【0084】

(原料残留量)

比較例2のミリング時における原料残留量の経時変化をXRD測定により評価した。原料残留量の算出方法は、比較例1と同様である。ただし、比較例2では、算出に用いる各ピークとして、LiIリッチ相、Li₂Sリッチ相およびLiBrリッチ相を用いた。比較例1、2の結果を図6に示す。図6に示すように、比較例2では、LiBr残留量が5時間までに0となり、比較例1に比べて処理時間が短縮された。また、比較例1および比較例2では、LiI残留量が5時間までにほぼ0となった。一方、比較例1では、Li₂S残留量が10時間までに0になったが、比較例2では、Li₂S残留量が20時間でも大量に残留した。このように、比較例2では、LiBr成分を含む固溶体を有する複合粒子を作製することで、LiBr成分の反応性を向上させることができたが、LiBr成分の反応性向上の背反として、Li₂S成分の反応性低下が生じた。Li₂S成分の反応性低下が生じた理由は、複合粒子に含まれるLi₂S成分は、Li₂S粉末に比べて、活性が低いためであると推測される。

【0085】

[実施例1]

まず、比較例2と同様にして、複合粒子を得た。次に、得られた複合粒子およびP₂S₅を、複合粒子(6Li₂S・LiI・LiBr) : P₂S₅ = 1 : 2のモル比で秤量し、混合物を得た。得られた混合物に対して、遊星型ボールミルによるメカニカルミリング処理を行い、硫化物固体電解質材料を得た。ミリング条件は以下の通りである。

<ミリング条件>

- ・組成 : 10LiI・10LiBr・80(0.75Li₂S・0.25P₂S₅)
- ・ポット : フリッチュ製45cc
- ・仕込量 : 2g
- ・分散媒 : ドデカン 4g
- ・装置 : 遊星型ボールミル (伊藤製作所製)
- ・回転数 : 290rpm
- ・温度 : 設定130℃ (ポット表面の実測温度121℃)

なお、遊星型ボールミルは、ヒーターを有するケースの中に収納されており、ヒーターから発生する熱が、ケース内の雰囲気を通じてポットに伝わる。ポット表面の温度は、温度感知ラベルを用いて測定した。

【0086】

[比較例3]

まず、比較例1と同様にして、混合物を得た。次に、得られた混合物に対して、遊星型ボールミルによるメカニカルミリング処理を行い、硫化物固体電解質材料を得た。ミリン

グ条件は、実施例 1 と同様である。

【0087】

[比較例 4]

メカニカルミリング処理の際に、加熱を行わなかったこと以外は、比較例 3 と同様にして、硫化物固体電解質材料を得た。なお、ポット表面の実測温度は、40℃以下であった。

【0088】

[評価]

実施例 1 および比較例 3、4 のミリング時における原料残留量の経時変化を XRD 測定により評価した。原料残留量の算出方法は、比較例 1、2 と同様である。実施例 1 および比較例 3 の結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、実施例 1 では、 Li_2S 残留量、 LiI 残留量および LiBr 残留量が、10 時間までに 0 となった。これに対して、比較例 3 では、 LiBr 残留量が、23 時間までに 0 にはならなかった。また、実施例 1 では、加熱しながらメカニカルミリング処理を行うことにより、 LiBr 成分の反応性向上の背反として生じる Li_2S 成分の反応性低下を抑制できた。 Li_2S 成分の反応性低下を抑制できた理由は、複合粒子に含まれる Li_2S 成分の活性が、加熱により高くなったためであると推測される。

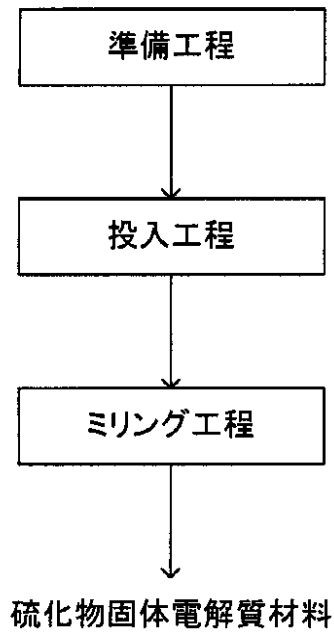
【0089】

また、実施例 1 および比較例 4 の結果を図 8 に示す。図 8 に示すように、実施例 1 では、 Li_2S 残留量、 LiI 残留量および LiBr 残留量が、10 時間までに 0 となった。これに対して、比較例 4 では、 LiBr 残留量が、90 時間までに 0 となった。また、実施例 1 は、比較例 4 に比べて、 Li_2S 残留量、 LiI 残留量および LiBr 残留量の全てで、ミリング時間が顕著に短縮された。また、図 7 の比較例 3 と、図 8 の比較例 4 を比べると、加熱により、処理時間は短縮されるが、実施例 1 は比較例 3 よりもさらに処理時間を短縮できた。これは、複合粒子を用いた効果であると推測される。また、加熱により、複合粒子に特有の課題（ LiBr 成分の反応性向上の背反として生じる Li_2S 成分の反応性低下）も同時に解決できた。

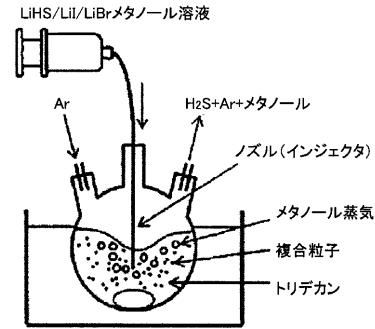
10

20

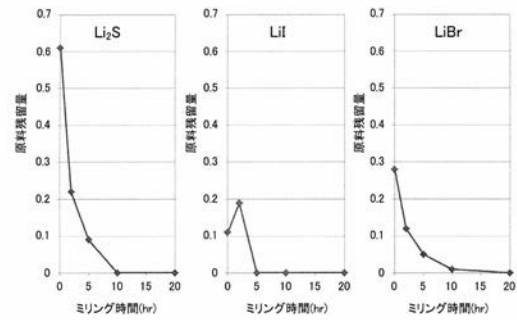
【図 1】



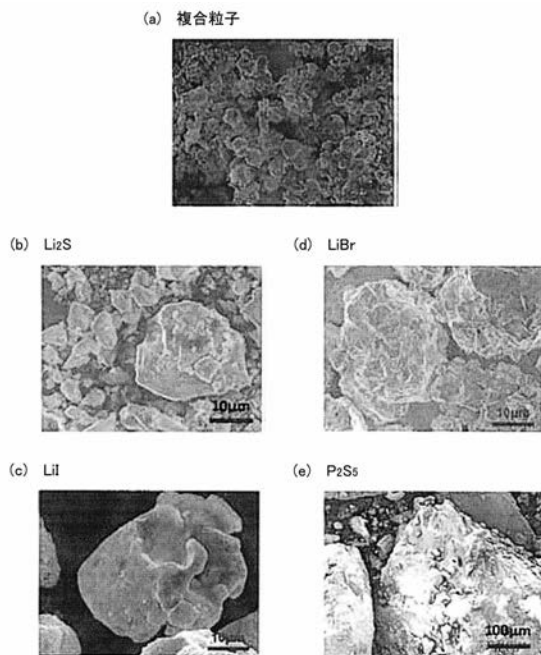
【図 2】



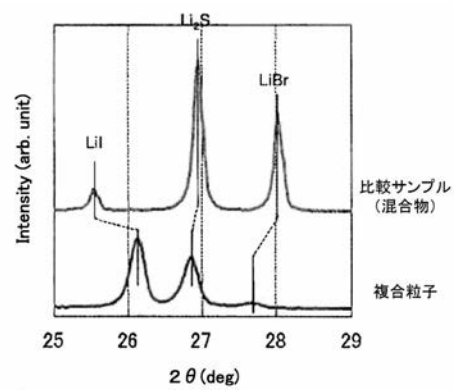
【図 3】



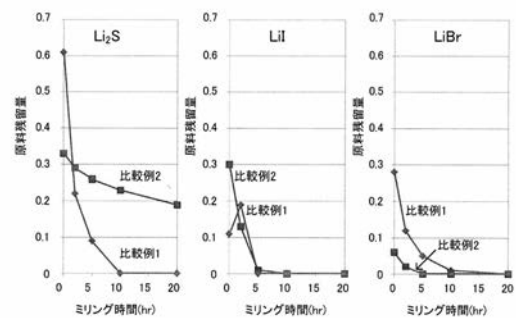
【図 4】



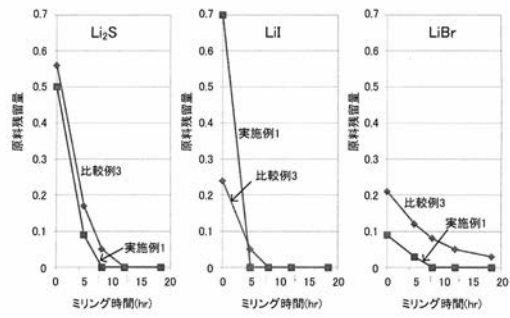
【図 5】



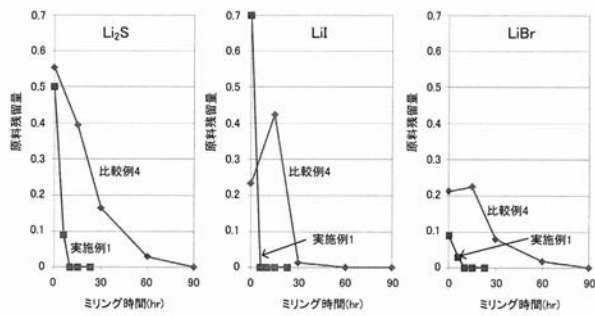
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01) H O 1 M 10/052

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB07 CC10 DA01 DB01 DC01 DD04 DE01 DF01 EA07
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01 FC01
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB08
GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13
HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ08 KK01 KK03 KK05
KK07 KK10 MM23 NN25 QQ18
5G301 CA05 CA16 CA19 CD01
5H029 AJ14 AM12 CJ02 CJ08 CJ11 CJ12 CJ13 DJ09 DJ16 HJ02
HJ13 HJ14