(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
2023年10月5日(05.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/190862 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/10 (2006.01)　*H01M 4/139* (2010.01)
C01B 25/14 (2006.01)　*H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)　*H01M 10/052* (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01)　*H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/013168

(22) 国際出願日：　2023年3月30日(30.03.2023)

(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 2022-061407　2022年3月31日(31.03.2022)　JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(**IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 Tokyo (JP).

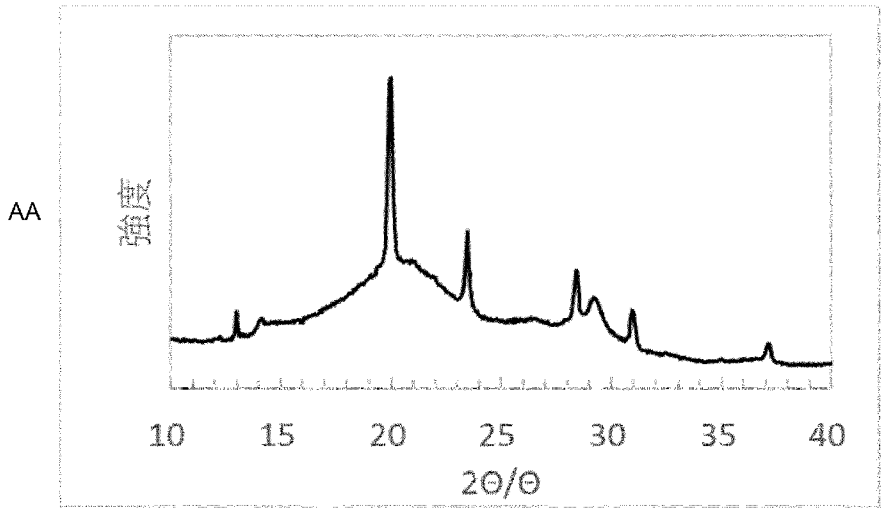
(72) 発明者: 寺井 恒太(**TERAI Kota**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 裕二(**OKAMOTO Yuji**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 柳 和明(**YANAGI Kazuaki**); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目２番１号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎

(54) **Title:** SULFIDE SOLID ELECTROLYTE GLASS CERAMIC AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称： 硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法

[図12]



AA　Intensity

(57) **Abstract:** Provided is a sulfide solid electrolyte glass ceramic including lithium atoms, sulfur atoms, phosphorus atoms, and halogen atoms. In an X-ray diffraction measurement using CuKα rays, the diffraction angle (2θ) has peaks at 20.2 ° and 29.3 °, a value (P_A/P_B) of an intensity ratio of a peak intensity (P_A) of the peak appearing at 2θ = 20.2 ° to a peak intensity (P_B) of the peak appearing at 2θ = 29.3° is set to greater than 1.0. As a result, this sulfide solid electrolyte glass ceramic has high ionic conductivity and improved water resistance.

WO 2023/190862 A1

［続葉有］

ノ門三丁目２５番２号　虎ノ門ＥＳビル７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, 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)）

Provided also is a method for manufacturing the sulfide solid electrolyte glass ceramic.

(57) 要約：リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、回折角度（２θ）が、２０．２°及び２９．３°にピークを有し、前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超とすることで、イオン伝導度が高く、耐水性が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、併せて前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、硫化物固体電解質ガラスセラミクス及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年におけるパソコン、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の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。従来、このような用途に用いられる電池において可燃性の有機溶媒を含む電解液が用いられていたが、電池を全固体化することで、電池内に可燃性の有機溶媒を用いず、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト、生産性に優れることから、電解液を固体電解質層に換えた電池の開発が行われている。

[0003]　固体電解質層に用いられる固体電解質として、従来から硫化物固体電解質が知られており、この硫化物固体電解質には更なるイオン伝導度の向上が望まれている。

イオン伝導度は、固体電解質の製造に使用する原料の種類や組成比、製造された固体電解質の結晶型などで決定される。例えば硫化物固体電解質のイオン伝導性を改善ため、その結晶型の最適化が検討されてきた（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－８９９７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度が

高い硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、それを用いた電極合材及びリチウムイオン電池、併せて前記硫化物固体電解質ガラスセラミクス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

[0006] 本発明に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、回折角度（２θ）が、２０．２°及び２９．３°にピークを有し、前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスであり、

[0007] 本発明に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、

硫化リチウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ること、

前記固体電解質（Ａ）及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ること、

を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法であり、

[0008] 本発明に係る電極合材は、

前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスと、電極活物質と、を含む、電極合材であり、

[0009] 本発明に係るリチウムイオン電池は、

前記硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び前記電極合材の少なくとも一方を含む、リチウムイオン電池である。

本明細書において、ピーク位置については、±０．５°の範囲内で前後していてもよい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質ガラスセラミクスを提供し、それを用いた電極合材及びリチウムイオン電池、併せて前記硫化

物固体電解質ガラスセラミクス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

[0011] [図1]本実施形態の製造方法の形態の一例を説明するフロー図である。

[図2]実施例１のＸ線回折（ＸＲＤ）の２０．２°ピークのバックグラウンド除去と面積算出方法を説明する図である。

[図3]実施例１のＸ線回折（ＸＲＤ）の２９．３°ピークのバックグラウンド除去と面積算出方法を説明する図である。

[図4]比較例１のＸ線回折（ＸＲＤ）の２０．２°ピークのバックグラウンド除去と面積算出方法を説明する図である。

[図5]比較例１のＸ線回折（ＸＲＤ）の２９．３°ピークのバックグラウンド除去と面積算出方法を説明する図である。

[図6]結晶子径の算出方法を説明する図（Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定）である。

[図7]結晶子径の算出方法を説明する図（Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定）である。

[図8]耐水性評価のための暴露試験装置である。

[図9]実施例１の工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図10]実施例１の工程（Ａ）で得られた結晶性固体電解質（Ａ２）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図11]実施例１の工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図12]実施例１の工程（Ｂ）で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

[図13]比較例１で得られた硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定結果である。

発明を実施するための形態

[0012] 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、本明細書において、「以上」、「以下」、「～」の数値範囲に係る上限及び下限の数値は任意に組み合わせできる数値であり

、また実施例の数値を上限及び下限の数値として用いることもできる。

[0013]（本発明に至るために本発明者らが得た知見）

本発明者らは、前記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の事項を見出し、本発明を完成するに至った。

特許文献１に記載されているように、硫化物固体電解質は、主骨格としてPS_4^{3-}を有しており、ＸＲＤ測定により特定の位置にピークが観測されることが確認されている。しかし、これにより得られる硫化物固体電解質のイオン伝導度にはさらなる改善が必要であった。

[0014] 本発明者らは、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定で得られる特定の位置にピークを有し、$2\theta = 20.2°$に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記$2\theta = 29.3°$に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A / P_B）が、特定の範囲であるとイオン伝導度が大きくなることを見出した。

そして、これら硫化物固体電解質ガラスセラミクスを用いた電極合材及びリチウムイオン電池は優れた特性を有していることが分かり、前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、前記製造方法により、簡便に且つ高収率で得られることを見出した。

[0015] 前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定において、特定位置にピークを有し、特定の結晶子径を持ち、前記P_A / P_Bの値が特定の範囲にあると優れたイオン伝導度を有することは、これまで全く認知されていなかった事象である。また、前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、従来から使用されている原料の添加の方法を変えるだけで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度が向上することが分かった。また、耐水性も向上し、それから得られる電池は不可逆容量に優れるものであり、本実施形態は極めて優れた製造法である。

以下に本実施形態の第一の態様から第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクス、本実施形態の第十二の態様から第十三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法、本実施形態の第十四の態様に係

る電極合材、本実施形態の第十五の態様に係るリチウムイオン電池について述べる。

[0016] 本実施形態の第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、

リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、回折角度（２θ）が、２０．２°及び２９．３°にピークを有し、前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超であり、結晶子径が３０ｎｍ以上である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

ＣｕＫα線を用いたＸＲＤによるピーク強度の測定は、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0017] 前記特許文献１に記載の発明の、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により特定の位置にピークを有することには着目しているが、２θ＝２９．３°にピークを有していない点で、第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスと異なる。これは、本実施形態の化物固体電解質ガラスセラミクスは、特許文献１に記載の固体電解質とは異なる結晶構造を含むことを意味する。第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、特定の位置にピークを有し、更に後記するピーク強度の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超であることにより、高いイオン伝導度を有することが分かった。

[0018] 第一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスが優れたイオン伝導度を有する理由は定かではないが、硫化物固体電解質ガラスセラミクスを構成する原子が同一であっても、その含有量や製造方法により異なる結晶構造を持つ硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなり、そのうちＸＲＤ測定で特定のピーク位置にピークを有し、そのピーク強度の強度比が特定の範囲にあると、イオン伝導度が高い結晶構造を多く含む硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなると考えられる。

[0019] 結晶子径が３０ｎｍ以上と、大きくなることで、結晶粒界の割合が低減す

ることとなる。結晶粒界ではリチウムイオンの拡散が抑制されるため、結晶粒界の割合が小さくなると、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度は高くなる。

結晶子径は、例えば実施例記載の方法で測定することができる。

[0020] 本実施形態の第二の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一の態様において、

前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク面積強度（I_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク面積強度（I_B）の強度比の値（I_A／I_B）が、０．７８以上である。

ピーク面積強度測定は、ＣｕＫα線を用いたＸＲＤにより決定でき、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0021] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一の態様に加え、更にピーク面積強度の強度比の値（I_A／I_B）が、０．７８以上であると、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなるため好ましい。

[0022] 本実施形態の第三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一又は二の態様において、

更に２θ＝２３．６°にピークを有する、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第一の態様に加え、２θ＝２３．６°にピークを有する硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなるため好ましい。

[0023] 本実施形態の第四の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～三の態様のいずれか一の態様において、

前記ハロゲン原子として、ヨウ素原子を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第一の態様に加え、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、ヨウ素原子を含むと、更にイオン伝導度が向上するため好ましい。また、ハロゲン

原子を含むことで、後記する耐水性も向上するため好ましい。

[0024] 本実施形態の第五の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第四の態様において、

前記ハロゲン原子として、更に臭素原子を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第四の態様に加え、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、更に臭素原子を含むと、結晶構造が後記するチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を形成しやすくなるため好ましい。

[0025] 本実施形態の第六の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第五の態様において、

前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスに含まれる臭素原子の含有量（M_{Br}ｍｏｌ）とヨウ素原子の含有量（M_{I}ｍｏｌ）が、$M_{Br}/M_{I} \leqq 1.00$の関係を満たす、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第一の態様に加え、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、臭素原子及びヨウ素原子を含む場合には、$M_{Br}/M_{I} \leqq 1.00$の関係を満たすことで、更にイオン伝導度が向上するとともに、後記する耐水性も向上するため好ましい。

臭素原子の含有量（M_{Br}ｍｏｌ）及びヨウ素原子の含有量（M_{I}ｍｏｌ）は、例えば実施例記載の方法で測定することができる。

[0026] 本実施形態の第七の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～六の態様のいずれか一の態様において、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、７．５モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0027] 発明者らの検討で、$P_2S_6^{4-}$成分は加水分解されやすいことが分かっている。また、$P_2S_6^{4-}$成分は、それ自体がＬｉイオンのイオン伝導を阻害するとともに、固体電解質の結晶成長を阻害する要因として働き、この成分が多いと結晶子径は十分大きくならない可能性がある。このため、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの$P_2S_6^{4-}$のリン比率を７．５モル％以下にすると、

後記する耐水性と後記するイオン伝導度が向上するため好ましい。さらに、$P_2S_6^{4-}$成分は、固体電解質中のＬｉイオンをトラップし、電池の劣化を促進してしまう可能性があり、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの$P_2S_6^{4-}$成分のリン比率を７．５モル％以下にすることで、電池とした際の酸化特性の向上も期待できるため好ましい。

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率の決定は、例えば実施例に記載の方法等で実施できる。

[0028] 本実施形態の第八の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～七の態様のいずれか一の態様において、

原料における各元素の含有量から計算されるLi_2Sのモル分率（$I1_{Li2S}$）とP_2S_5のモル分率（$I1_{P2S5}$）との比（$I1_{Li2S}/I_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0029] 前記の第一の態様に加え、前記のLi_2Sのモル分率（$I1_{Li2S}$）とP_2S_5のモル分率（$I1_{P2S5}$）の比（$I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$）が特定の範囲内にあることにより、固体電解質の不純物である$P_2S_6^{4-}$成分の含有量が低い硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなり、イオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。また、Li_2Sの残存量が少ないことも、遊離する硫黄原子の低減につながり、後記する耐水性が向上し、更に電池とした際に不可逆容量が抑えられるため好ましい。

Li_2Sのモル分率（$I1_{Li2S}$）及びP_2S_5のモル分率（$I1_{P2S5}$）は、例えば実施例記載の方法で決定できる。

[0030] 本実施形態の第九の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～八の態様のいずれか一の態様において、

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いて測定されるLi_2Sのモル分率（$I2_{Li2S}$）とP_2S_5のモル分率（$I2_{P2S5}$）との比（$I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

[0031] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いて測定されるＬｉ$_2$Ｓのモル分率（Ｉ２$_{Li2S}$）とＰ$_2$Ｓ$_5$のモル分率（Ｉ２$_{P2S5}$）との比（Ｉ２$_{Li2S}$／Ｉ２$_{P2S5}$）が特定の範囲内にあることにより、上記第八の態様と同様に、固体電解質の不純物であるＰ$_2$Ｓ$_6^{4-}$成分の含有量が低い硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなり、イオン伝導度及び耐水性が向上するため好ましい。また、Ｌｉ$_2$Ｓの残存量が少ないことも、遊離する硫黄原子の低減につながり、後記する耐水性が向上し、更に電池とした際に不可逆容量が抑えられるため好ましい。

[0032] 本実施形態の第十の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～九の態様のいずれか一の態様において、

リチウム原子の含有量（ｍｏｌ）、リン原子原子の含有量（ｍｏｌ）、硫黄原子の含有量（ｍｏｌ）及びハロゲン原子の含有量（ｍｏｌ）の比（含有量比）が、リチウム原子：リン原子原子：硫黄原子：ハロゲン原子＝（３．２０～３．７０）：（０．７０～１．３０）：（３．００～５．００）：（０．２０～０．７０）である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第一の態様に加え、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を特定の含有量で含むことにより、更にイオン伝導度が向上するため好ましい。

リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子の含有量は、例えば実施例記載の方法で決定できる。

[0033] 本実施形態の第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記の第一～十の態様のいずれか一の態様において、

チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスである。

前記の第一の態様に加え、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を含むことで、更にイオン伝導度が向上するため好ましい。

[0034] 本実施形態の第十二の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製

造方法は、

硫化リチウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ること、前記固体電解質（Ａ）及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ること、を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0035] 第十二の態様により、前記の第一の態様から第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスが高効率で得られる。

すなわち、第十二の態様によりイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造することができる。

特許文献１に記載されている、原料をすべて一括投入して硫化物固体電解質を合成する従来の製造方法では、高い結晶性で、かつ高イオン伝導を示す、２θ＝２０．２°及び２９．３°にピークを有する硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造することはできなかった。

[0036] 第十二の態様において、固体電解質（Ａ）を得ることを工程（Ａ）、固体電解質（Ａ）から固体電解質（Ｂ）を得ることを工程（Ｂ）とすると、このように少なくとも２段階に分けて硫化物固体電解質ガラスセラミクスを合成することで、高結晶性で、かつ高い伝導性を示す、２θ＝２０．２°及び２９．３°にピークを有する硫化物固体電解質ガラスセラミクスとなった。

結晶性が向上する理由は以下のように考えている。工程（Ａ）の合成で原料を十分に反応させ不純物や性能低下に関わる不要な骨格を低減し、工程（Ｂ）により不純物の少ない固体電解質を合成することで、不純物が低減でき、その後の加熱結晶化で結晶性が向上し伝導度も向上したと考えられる。

本実施形態において結晶性とは、硫化物固体電解質中に結晶子が生成する性質及び／又は硫化物固体電解質含まれる結晶子が成長し、結晶子が大きくなる性質を意味する。

[0037] 本実施形態の第十三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、前記の第十二の態様において、更に固体電解質（Ａ）を加熱する

ことを含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

固体電解質（Ａ）を後記する加熱した後に前記の工程（Ｂ）を行うことで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は大きくなるため好ましい。前記のように結晶子径が大きくなることで、イオン伝導度が大きくなるため好ましい。

[0038] 本実施形態の第十四の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、前記の第十二又は十三の態様において、更に固体電解質（Ｂ）を加熱することを含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

固体電解質（Ｂ）を後記する加熱することで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は大きくなるため好ましい。

[0039] 本実施形態の第十五の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、前記の第十二～十四の態様において、

前記固体電解質（Ｂ）の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、１５．０モル％以下である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法である。

[0040] 前記の通り、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、主骨格であるPS_4^{3-}以外に$P_2S_6^{4-}$や$P_2S_7^{4-}$等の副骨格も含有する。固体電解質（Ｂ）中の$P_2S_6^{4-}$は、イオン伝導度を悪化させるため、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度を高めるためには$P_2S_6^{4-}$リン比率が小さいことが好ましい。

固体電解質（Ａ）及び固体電解質（Ｂ）は、硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する際の中間体であり、詳細は後記する。

[0041] 前記固体電解質（Ａ）にも$P_2S_6^{4-}$や$P_2S_7^{4-}$等が含まれるが、副骨格は$P_2S_7^{4-}$として存在していることが好ましい。なぜなら、工程（Ｂ）で後記するように必要の応じて更にLi_2Sを添加することで、$P_2S_7^{4-}$は、Li_2Sと反応し主骨格であるPS_4^{3-}に容易に変換されるからである。それに比べて$P_2S_6^{4-}$は、PS_4^{3-}への分解反応が遅く、固体電解質（Ｂ）中のイオン

伝導度を悪化させる$P_2S_6^{4-}$を低減するためには固体電解質（Ａ）中の$P_2S_6^{4-}$含有量が少ないことが好ましい。また、$P_2S_6^{4-}$は耐水性も悪化させるため、$P_2S_6^{4-}$含有量が少ないことが好ましい。

[0042] 前記メカニズムを鑑み鋭意検討した結果、本実施形態の第十三の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法として、前記固体電解質（Ａ）が$Li_4P_2S_7$を含有し、前記固体電解質（Ａ）中の^{31}Ｐ－ＮＭＲで測定される$P_2S_7^{4-}$リン比率が、２０．０モル％以上である、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法に至った。

$P_2S_6^{4-}$リン比率は、例えば実施例に記載の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる。

[0043] 本実施形態の第十六の態様に係る電極合材は、

第一の態様から第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスと、電極活物質と、を含む、電極合材である。

第一の態様から第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、高いイオン伝導度を有するため、これを用いた電極合材は優れたイオン伝導度を有するものとなる。

[0044] 本実施形態の第十七の態様に係るリチウムイオン電池は、

第一の態様から第十一の態様に係る硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び第十六の態様に係る電極合材の少なくとも一方を含むリチウムイオン電池である。

前記硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び前記電極合材は、前記のように優れた特性を有するため、これを用いた電極合材は、電池特性が優れたものとなる。

[0045] 以下、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクス、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法、電極合材、及びリチウムイオン電池について、前記の実施態様に即しながら、より詳細に説明する。

[0046] ［硫化物固体電解質ガラスセラミクス］

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、リチウム原子、硫黄

原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定で、２０．２°及び２９．３°にピークを有し、２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超であり、結晶子径が３０ｎｍ以上であることを要する。

P_A／P_Bが１．０以下であると、所望のイオン伝導度が得られない。また、結晶子径が３０ｎｍ未満であっても、所望のイオン伝導度が得られない。

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、非晶質の硫化物固体電解質を後記する加熱により得られたものであることが好ましい。

[0047] 本明細書において、「硫化物固体電解質」とは、窒素雰囲気下２５℃で固体を維持する電解質であり、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する硫化物固体電解質である。

[0048] 「硫化物固体電解質」には、結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質と、非晶質硫化物固体電解質と、の両方が含まれる。本明細書において、結晶性硫化物固体電解質とは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンに、硫化物固体電解質由来のピークが観測される硫化物固体電解質であって、これらにおいての硫化物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、結晶性硫化物固体電解質は、硫化物固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該硫化物固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該硫化物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、結晶性硫化物固体電解質は、前記のようなＸ線回折パターンを有していれば、その一部に非晶質硫化物固体電解質が含まれていてもよいものであり、非晶質硫化物固体電解質が含まれていなくても良い。むしろ、非晶質成分が含まれている方が、電池への加工がしやすく好ましい。したがって、結晶性硫化物固体電解質には、非晶質硫化物固体電解質を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックスが含まれる。

[0049] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、非晶質成分が含まれ

ていてもよい結晶性硫化物固体電解質である。

本明細書において、非晶質硫化物固体電解質とは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンが実質的にピークの観測されないハローパターンであるもののことであり、硫化物固体電解質の原料由来のピークの有無、または、非晶質硫化物固体電解質を単離する際の操作で不可避的に生成してしまう僅かな結晶の有無は問わないものであることを意味する。

また、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとは、Ｘ線回折測定においてＸ線回折パターンに、硫化物固体電解質に由来する結晶構造のピークと、非晶質硫化物固体電解質に由来するハローパターンが観測される硫化物固体電解質である。

[0050] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、回折角度（２θ）が、２０．２°及び２９．３°にピークを有するが、更に２θ＝２３．６°にピークを有することが好ましい。

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記以外にも２θ＝１７．５°、１８．３°、２６．１°、２７．３°、３０．０°付近にピークが現れるが、特に２０．２°及び２９．３°に現れるピークのピーク強度とイオン伝導度の相関性が強いことが確認できた。

[0051] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）測定によるピーク位置及び結晶子径は、例えば実施例に記載した方法により決定できる。

前記ピーク強度は、ＸＲＤ測定のＸ線回折パターンによる、ベースラインからのピークトップの高さ（回折強度）であり、実施例記載の方法で、決定することができる。ピークトップの２θにおける高さにより、ピーク位置及び解析強度を決定することができる。

[0052] ＜P_A／P_B＞

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、その構造内にハロゲン原子を含むが、そのハロゲン種及びその量により、２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークの

ピーク強度（P_B）が異なる結晶構造となることが分かった。P_Bが小さい方がイオン伝導度が高いことが分かった。しかし、ピーク強度は測定条件等によっても変化してしまう値である。発明者らは、強度比の値（P_A/P_B）に着目した。強度比の値は測定条件等の違いによる影響を受けにくく、P_A/P_Bが１．０超である硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、リチウムイオン輸率が高く、イオン伝導度が高いことを見出した。２θ＝２０．２°に現れる結晶構造はヨウ素の多い組成で出現し、本特許の製造法では結晶性およびイオン伝導度も高い。一方で２θ＝２９．３°に現れる結晶構造は臭素の多い組成で出現しピークの半値幅は太く結晶性が低い。また、この相が増加すると２θ＝２０．２°の結晶の結晶性が低下する。含まれるハロゲンの比率が変わることで、二つの結晶の比率が変化し、P_A/P_Bが１．０超であると高伝導な２θ＝２０．２°結晶相の比率が増え結晶性も向上し、結果イオン伝導度も向上することが想定される。

P_A/P_Bが１．０以下であると所望のイオン伝導度が得られない。

[0053] イオン伝導度の高くするため、P_A/P_Bの下限値は、１．１以上であることがより好ましく、１．５以上であることが更に好ましい。P_A/P_Bは大きいほど好ましいため、上限値は特に限定されないが、製造が可能である硫化物固体電解質ガラスセラミクスは通常２０．０以下である。

P_A/P_Bは、例えば実施例記載の方法で、算出することができる。

[0054] （I_A/I_B）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、イオン伝導度の高くするため、前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク面積強度（I_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク面積強度（I_B）の強度比の値（I_A/I_B）が、０．７８以上であることが好ましく、０．８５以上であることがより好ましく、０．９３以上であることが更に好ましい。上限値としては特に限定されないが、製造が可能である硫化物固体電解質ガラスセラミクスは通常10．０以下である。

I_A/I_Bは、例えば実施例記載の方法で、算出することができる。

[0055] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、２θ＝２０．２°近傍及び２９．３°近傍にピークを有する結晶構造を主結晶として含むが、その他結晶構造として、Li_3PS_4結晶構造、$Li_4P_2S_6$結晶構造、Li_7PS_6結晶構造、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造、$Li_7P_2S_8X$結晶構造、Li_4PS_4X結晶構造等を含んでいてもよい（Ｘはハロゲン元素）。

ここで、近傍とは測定誤差や測定装置による測定値のバラツキを含むことを意味し、±０．５°の範囲を意味する。つまり２θ＝２０．２°は、１９．７°以上２０．７°以下を意味する。

[0056] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、より高いイオン伝導度が得られる点で、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を含むことが好ましい。ここで、「チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造」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）型結晶構造、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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いずれかであることを示す。また、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、前記チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を含むものであればよいが、より高いイオン伝導度を得る観点から、主結晶として有するものであることが好ましい。本明細書において、「主結晶として有する」とは、結晶構造のうち対象となる結晶構造の割合が８０％以上であることを意味し、９０％以上であることが好ましく、９５％以上であることがより好ましい。また、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、より高いイオン伝導度を得る観点から、結晶性Li_3PS_4（β-Li_3PS_4）を含まないものであることが好ましい。

[0057] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、Li_3PS_4結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１７．５°、１８．３°、２６．１°、２７．３°、３０．０°付近に現れ、$Li_4P_2S_6$結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１６．９°、２７．１°、３２．５°付近に現れ、Li_7PS_6結晶構造の回折ピークは、例えば２θ＝１５．３°、２５．２°、２９．６°、３１．０

°付近に現れ、$Li_7P_3S_{11}$結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝17．8°、18．5°、19．7°、21．8°、23．7°、25．9°、29．6°、30．0°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$系チオリシコンリージョンII（thio－LISICON Region II）型結晶構造の回折ピークは、例えば2θ＝20．1°、23．9°、29．5°付近に現れ、$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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は、例えば2θ＝20．2、23．6°に現れる。なお、これらのピーク位置については、±0．5°の範囲内で前後していてもよい。

[0058] 前記したとおり、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、結晶性Li_3PS_4（β-Li_3PS_4）を含まないものであることが好ましい。図7に本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスのX線回折測定例を示す。本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、結晶性Li_3PS_4に見られる2θ＝17．5°、26．1°の回折ピークを有しないか、有している場合であってもチオリシコンリージョンII型結晶構造の回折ピークに比べて極めて小さいピークが検出される程度である。

[0059] 前記のLi_7PS_6の構造骨格を有し、Pの一部をSiで置換してなる組成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$及び$Li_{7+x}P_{1-y}Si_yS_6$（xは－0．6～0．6、yは0．1～0．6）で示される結晶構造は、立方晶又は斜方晶、好ましくは立方晶で、CuKα線を用いたX線回折測定において、主に2θ＝15．5°、18．0°、25．0°、30．0°、31．4°、45．3°、47．0°、及び52．0°の位置に現れるピークを有する。前記の組成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$（0．8≦x≦1．7、0＜y≦－0．25x＋0．5）で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、CuKα線を用いたX線回折測定において、主に2θ＝15．5°、18．0°、25．0°、30．0°、31．4°、45．3°、47．0°、及び52．0°の位置に現れるピークを有する。また、前記の組成式$Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$（HaはClもしくはBr、xが好ましくは0．2～1．8）で示される結晶

構造は、好ましくは立方晶で、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、主に２θ＝１５．５°、１８．０°、２５．０°、３０．０°、３１．４°、４５．３°、４７．０°、及び５２．０°の位置に現れるピークを有する。

[0060]（結晶子径）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は、３０ｎｍ以上であることを要する。既述のように、高いイオン伝導度が得られないからである。イオン伝導度及び耐水性を向上させる観点からは、３２ｎｍ以上であることが好ましく、３３ｎｍ以上であることがより好ましく、３５ｎｍ以上であることが更に好ましく、４０ｎｍ以上であることがより更に好ましく、７０ｎｍ以上であることがより優れて好ましく、７６ｎｍ以上であることがより更に優れて好ましい。また後記するが、工程（Ａ）の後に結晶化することで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は更に大きくすることができ、このような場合は、９０ｎｍ以上であることが特に好ましい。

上限値は特に制限はないが、製造の容易性、調達の容易性及び電池等の製造の容易性から、３００ｎｍ以下であることが好ましく、２５０ｎｍ以下であることがより好ましく、２００ｎｍ以下であることが更に好ましく、１８０ｎｍ以下であることがより更に好ましく、１６０ｎｍ以下であることがより優れて好ましい。

[0061] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含むが、前記ハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

ハロゲン原子として１種のみを含む場合には、臭素原子又はヨウ素原子であることが好ましく、ヨウ素原子であることが更に好ましい。

[0062] ハロゲン原子として２種を含む場合には、塩素原子及び臭素原子の組み合わせ、塩素原子及び臭素原子の組み合わせ、又は臭素原子及びヨウ素原子の組み合せのいずれから好ましく、臭素原子及びヨウ素原子の組み合せが更に

好ましい。

これにより、イオン伝導度が高くなるため好ましい。また、硫化物固体電解質ガラスセラミクスはヨウ素原子を含むことで耐水性が向上するため好ましい。

[0063] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、イオン伝導度及び耐水性が向上するため、少なくともヨウ素原子を含むことが好ましく、更に臭素原子を含むことが好ましい。

[0064] （M_{Br}/M_{I}）

前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスに含まれる臭素原子の含有量（M_{Br} mol）とヨウ素原子の含有量（M_{I} mol）が、$M_{Br}/M_{I} \leqq 1.00$の関係を満たすことにより、イオン伝導度が高くできるため好ましい。

M_{Br}は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する際に使用した原料中に含まれる臭素原子の合計のモル数に依存し、M_{I}は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを製造する際に使用した原料中に含まれるヨウ素原子の合計のモル数に依存するものである。M_{Br}/M_{I}を調整することで、前記のイオン伝導度を大きくも変化することが分かり、M_{Br}/M_{I}を小さくするとP_{A}/P_{B}が大きくなること分かった。またM_{Br}/M_{I}が小さいと結晶性が高く、結晶子径が大きくなり、イオン伝導度が高くなるため好ましく、更に結晶性が高くなるに伴い、後記する耐水性が向上するため好ましい。これらのため、M_{Br}/M_{I}は、0.80以下であることがより好ましく、0.50以下であることが更に好ましく、0.40以下であることがより更に好ましい。

[0065] また、イオン伝導度を大きくためにはM_{Br}/M_{I}が小さい方が好ましいが、硫化物固体電解質ガラスセラミクスは少量の臭素原子を含むと、結晶中にヨウ素原子より小さな臭素原子があることで、結晶構造に局地的なひずみが生じ、これによりイオン伝導経路の一部の伝導確率が向上していると思われる現象が見られ好ましい。このため、M_{Br}/M_{I}は、0以上が好ましく、0より大きいことがより好ましく、0.05以上であることがさらに好ましく、0.08以上であることがより更に好ましい。

M_{Br}及びM_{I}は、原料における各元素の含有量から算出することができる。

[0066] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、７．５モル％以下であることが好ましい。前記のように$P_2S_6^{4-}$は加水分解され易く、$P_2S_6^{4-}$リン比率が小さいと耐水性が向上するため好ましい。イオン伝導度及び耐水性を向上さるために、５．５モル％以下であることが好ましく、４．０モル％以下であることがより好ましく、２．０モル％以下であることが更に好ましく、１．５モル％以下であることがより更に好ましく、１．０モル％以下であることがより優れて好ましく、０．８モル％以下であることがより更に優れて好ましい。$P_2S_6^{4-}$リン比率は小さいほど好ましく、下限値には特に制限はなく、実質的に０モル％以上であればよい。実質的にとは、０モル％に検出限界以下も含むことを意味する。

[0067] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスにおいて、$P_2S_7^{4-}$リン比率は、小さい方が硫化物固体電解質のイオン伝導度の点から好ましく、２０．０％以下であることが好ましく、１０．０％以下であることがより好ましく、８．０％以下であることが更に好ましく、下限値は０％に近い方が好ましい。

[0068] 本明細書において「主骨格」とは、PS_4^{3-}ユニットのリン比率（PS_4^{3-}リン比率）が、５０．０％を超えていることを意味し、硫化物固体電解質の高イオン伝導率化の観点からは、PS_4^{3-}リン比率は６０．０％以上であることが好ましく、７０．０％以上であることがより好ましく、８０．０％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はなく１００％に近い方がよい。

[0069] また、本明細書において、PS_4^{3-}ユニットの割合（PS_4^{3-}リン比率）、$P_2S_7^{4-}$ユニットの割合（$P_2S_7^{4-}$リン比率）及び$P_2S_6^{4-}$ユニットの割合（$P_2S_6^{4-}$リン比率）は、^{31}Ｐ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトル（固体^{31}Ｐ ＮＭＲスペクトル）を測定し、波形分離して得られる、各々PS_4^{3-}ユニット、$P_2S_7^{4-}$ユニット及び$P_2S_6^{4-}$ユニットのピークの面積の全体に対する割

合のことを意味する。なお、固体^{31}Ｐ　ＮＭＲスペクトルの測定の詳細条件は特に制限はないが、例えば実施例に記載される諸条件に基づき測定すればよい。

[0070]（$I1_{Li2S}$／$I1_{P2S5}$）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、原料における各元素の含有量から計算されるＬｉ$_2$Ｓのモル分率（$I1_{Li2S}$）とＰ$_2$Ｓ$_5$のモル分率（$I1_{P2S5}$）の比（$I1_{Li2S}$／$I1_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下であると、イオン伝導度及び耐水性を向上するため好ましく、イオン伝導度及び耐水性向上の観点から２．７０以上、３．２０以下であることがより好ましく、２．９０以上、３．１０以下であることが更に好ましい。

[0071]（$I2_{Li2S}$／$I2_{P2S5}$）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、後述する誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いて決定する組成によるＬｉ$_2$Ｓのモル分率（$I2_{Li2S}$）とＰ$_2$Ｓ$_5$のモル分率（$I2_{P2S5}$）の比（$I2_{Li2S}$／$I2_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下であると、イオン伝導度及び耐水性を向上するため好ましく、イオン伝導度及び耐水性向上の観点から２．７０以上、３．２０以下であることがより好ましく、２．９０以上、３．１０以下であることが更に好ましい。

後述する実施例の結果から、上記原料を基準とする比（$I1_{Li2S}$／$I1_{P2S5}$）と、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いた測定値を基準とする比（$I2_{Li2S}$／$I2_{P2S5}$）とのずれは、１０％以下、さらには９．５％以下、７．５％以下、５％以下、３％以下、１．５％以下、１％以下と、概ね一致している。よって、後述する本実施形態の製造方法によれば、硫化リチウム（Ｌｉ$_2$Ｓ）及び硫化リン（Ｐ$_2$Ｓ$_5$）、さらにはこれらを含む原料から得られる固体電解質（Ａ）及び（Ｂ）を有効に活用しながら、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質ガラスセラミックスが得られることが分かる。

[0072]　本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、リチウム原子の含有

量（ｍｏｌ）、リン原子原子の含有量（ｍｏｌ）、硫黄原子の含有量（ｍｏｌ）及びハロゲン原子の含有量（ｍｏｌ）の比（含有量比）が、リチウム原子：リン原子原子：硫黄原子：ハロゲン原子＝（３．２０～３．７０）：（０．７０～１．３０）：（３．００～５．００）：（０．２０～０．７０）であると、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造となりやすくなるため好ましく、（３．３０～３．６０）：（０．８０～１．２０）：（３．５０～４．５０）：（０．３０～０．６０）であることがより好ましく、（３．４０～３．５５）：（０．９０～１．１０）：（３．７０～４．３０）：（０．４０～０．５５）であることが更に好ましい。

これら含有量は、原料における各元素の含有量から算出することができる。

[0073] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

平均粒径（D_{50}）は、例えばレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えばＨＯＲＩＢＡ製、ＬＡ－９５０Ｖ２モデルＬＡ－９５０Ｗ２）で測定することができる。

[0074] （イオン伝導度）

本実施形態の製造方法により得られる本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度は、PS_4^{3-}リン比率が高いことから極めて高いものであり、通常０．０１ｍＳ／ｃｍ以上のものとなり得る。５．０ｍＳ／ｃｍ以上であることがより好ましく、５．４ｍＳ／ｃｍ以上であることが更に好ましく、５．８ｍＳ／ｃｍ以上であることがより更に好ましく、６．０ｍＳ／ｃｍ以上であることが優れて好ましく、６．８ｍＳ／ｃｍ以上であることがより優れて好ましく、７．２ｍＳ／ｃｍ以上であることが特に好ましい。

[0075] 耐水性（H_2S発生量）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、高いイオン伝導度を示しつつ、前記の耐水性に優れるため好ましい。

硫化物固体電解質は、空気中の湿気等の水分と接触することにより加水分解反応が進行する等の理由により、硫化水素（H_2S）を発生する場合がある。「耐水性」とは、空気中の湿気等と接触してもH_2Sの発生が抑制される性質を意味する。

H_2S発生量は、少ない方が好ましい。実施例に記載の方法により求められるH_2S発生量において、２．０ｃｃ／ｇ未満であれば、実用上問題がない。より好ましくは１．５ｃｃ／ｇ以下であり、更に好ましくは１．０ｃｃ／ｇ以下であり、より更に好ましくは０．８ｃｃ／ｇ以下であり、優れて好ましくは０．５ｃｃ／ｇ以下である。下限値は特に限定されない。

[0076] 以下、本実施形態の製造方法について、前記の実施態様に即しながら、より詳細に説明する。

[0077] ［硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法］

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、図１に図示したように、

硫化リチウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ること、

前記固体電解質（Ａ）及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ること、

を含む、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法であることを要する。

[0078] 本実施形態の製造方法により、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質ガラスセラミクスが簡易な製造方法により製造することができ、更に製造された硫化物固体電解質ガラスセラミクスは耐水性が高く、これを用いたリチウムイオン電池は優れた電池特性を有するため好ましい。

[0079] ＜工程（Ａ）＞

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、硫化リチ

ウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ること（工程（Ａ）と記載することもある。）ことを要し、さらに固体電解質（Ａ）を加熱し結晶化させることがより好ましい。

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、前記の特許文献１に記載された製造方法と異なり、前記固体電解質（Ａ）を製造する。このように固体電解質（Ａ）を経由することで、固体電解質中の不純物となる$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減でき、更に必要に応じて固体電解質（Ａ）を加熱することでより低減でき、結晶性が向上した固体電解質（Ｂ）の製造が可能になるからである。なお、本工程は$P_2S_6^{4-}$りん比率が低減できる製法であればよく、特に製法を限定する物ではない。

[0080] ＜工程（Ｂ）＞

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法は、前記固体電解質（Ａ）及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ること（工程（Ｂ）と記載することもある。）を要する。

本実施形態の工程（Ｂ）は、工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ）、ハロゲン化リチウム及び必要に応じてLi_2Sを後記する撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ることを要する。

工程（Ｂ）は、工程（Ａ）の終了後に固体電解質（Ａ）を取り出し、得られた固体電解質（Ａ）にハロゲン化リチウムを加えて処理してもよいし、工程（Ａ）の終了後にハロゲン化リチウムを加えて処理してもよい。製造工程が煩雑にならない観点からは、工程（Ａ）の終了後に工程（Ａ）を行った処理装置にハロゲン化リチウムを加えて処理することが好ましい。Li_2Sを用いる場合には、ハロゲン化リチウムと同時又はその前後に加えることが好ましい。

前記ハロゲン化リチウムとして、少なくともヨウ化リチウム（ＬｉＩ）を含むことが好ましく、更に臭化リチウム（ＬｉＢｒ）を含むことが好ましい。

[0081] ＜処理＞

本実施形態の工程（Ａ）及び工程（Ｂ）の処理は、撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種であることを要する。撹拌、混合及び粉砕は、いずれかを単独で行っても、組み合わせて行ってもよいが、硫化物固体電解質の粒径を後記する範囲にする観点からは粉砕が好ましい。

工程（Ａ）及び工程（Ｂ）の処理は、同一であっても異なっていてもよいが、同一であることが好ましく、製造工程が煩雑にならない観点からは、同一の処理装置を用いて連続的に行うことがより好ましい。

[0082] 本実施形態の処理は、混合機、撹拌機、粉砕機等を用いて行うことができる。撹拌機を用いても原料の混合は起こり得るし、また粉砕機では原料の粉砕が生じることとなるが、同時に混合も生じるからである。

[0083] 撹拌機、混合機としては、例えば反応槽内に撹拌翼を備えて撹拌（撹拌による混合、撹拌混合とも称し得る。）ができる機械撹拌式混合機が挙げられる。機械撹拌式混合機としては、高速撹拌型混合機、双腕型混合機等が挙げられる。また、高速撹拌型混合機としては、垂直軸回転型混合機、水平軸回転型混合機等が挙げられ、どちらのタイプの混合機を用いてもよい。

[0084] 機械撹拌式混合機において用いられる撹拌翼の形状としては、ブレード型、アーム型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型、リボン型、多段ブレード型、二連アーム型、ショベル型、二軸羽型、フラット羽根型、Ｃ型羽根型等が挙げられ、より効率的に原料の反応を促進させる観点から、ショベル型、フラット羽根型、Ｃ型羽根型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型等が好ましく、アンカー型、パドル型、フルゾーン型がより好ましい。

[0085] 機械撹拌式混合機を用いる場合、撹拌翼の回転数は、反応槽内の流体の容量、温度、撹拌翼の形状等に応じて適宜調整すればよく特に制限はないが、通常５ｒｐｍ以上４００ｒｐｍ以下程度とすればよく、より効率的に原料の

反応を促進させる観点から、１０ｒｐｍ以上３００ｒｐｍ以下が好ましく、１５ｒｐｍ以上２５０ｒｐｍ以下がより好ましく、２０ｒｐｍ以上２００ｒｐｍ以下が更に好ましい。

[0086] 混合機を用いて混合する際の温度条件としては、特に制限はなく、例えば通常－３０～１２０℃、好ましくは－１０～１００℃、より好ましくは０～８０℃、更に好ましくは１０～６０℃である。また混合時間は、通常０．１～５００時間、原料の分散状態をより均一とし、反応を促進させる観点から、好ましくは１～４５０時間、より好ましくは１０～４２５時間、更に好ましくは２０～４００時間、より更に好ましくは３０～３７５時間である。

[0087] 粉砕機を用いて、粉砕を伴う混合を行う方法は、従来よりメカニカルミリング法として採用されてきた方法である。粉砕機としては、例えば、粉砕媒体を用いた媒体式粉砕機を用いることができる。

媒体式粉砕機は、容器駆動式粉砕機、媒体撹拌式粉砕機に大別される。容器駆動式粉砕機としては、撹拌槽、粉砕槽、あるいはこれらを組合せたボールミル、ビーズミル等が挙げられる。また、媒体撹拌式粉砕機としては、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式粉砕機；タワーミルなどの塔型粉砕機；アトライター、アクアマイザー、サンドグラインダー等の撹拌槽型粉砕機；ビスコミル、パールミル等の流通槽型粉砕機；流通管型粉砕機；コボールミル等のアニュラー型粉砕機；連続式のダイナミック型粉砕機；一軸又は多軸混練機などの各種粉砕機が挙げられる。中でも、得られる硫化物の粒径の調整のしやすさ等を考慮すると、容器駆動式粉砕機として例示したボールミル又はビーズミルが好ましい。

[0088] これらの粉砕機は、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砕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、他の形式の粉砕機を用いてもよい。

[0089] また、後述するように、混合の際に溶媒等の液体を伴う液状態、又はスラリー状態である場合は、湿式粉砕に対応できる湿式粉砕機であることが好ま

しい。

湿式粉砕機としては、湿式ビーズミル、湿式ボールミル、湿式振動ミル等が代表的に挙げられ、粉砕操作の条件を自由に調整でき、より小さい粒径のものに対応しやすい点で、ビーズを粉砕メディアとして用いる湿式ビーズミルが好ましい。また、乾式ビーズミル、乾式ボールミル、乾式遊星型ボールミル、乾式振動ミル等の乾式媒体式粉砕機、ジェットミル等の乾式非媒体粉砕機等の乾式粉砕機を用いることもできる。

[0090] また、混合の対象物が液状態、スラリー状態である場合、必要に応じて循環させる循環運転が可能である、流通式の粉砕機を用いることもできる。具体的には、スラリーを粉砕する粉砕機（粉砕混合機）と、温度保持槽（反応容器）との間で循環させるような形態の粉砕機が挙げられる。

[0091] 前記ボールミル、ビーズミルで用いられるビーズ、ボールのサイズは、所望の粒径、処理量等に応じて適宜選択すればよく、例えばビーズの直径として、通常０．０５ｍｍφ以上、好ましくは０．１ｍｍφ以上、より好ましくは０．３ｍｍφ以上、上限として通常５．０ｍｍφ以下、好ましくは３．０ｍｍφ以下、より好ましくは２．０ｍｍφ以下である。またボールの直径として、通常２．０ｍｍφ以上、好ましくは２．５ｍｍφ以上、より好ましくは３．０ｍｍφ以上、上限として通常３０．０ｍｍφ以下、好ましくは２０．０ｍｍφ以下、より好ましくは１５．０ｍｍφ以下である。

また、材質としては、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；メノウ等の鉱物が挙げられる。

[0092] また、ボールミル、ビーズミルを用いる場合、回転数としては、その処理する規模に応じてかわるため一概にはいえないが、通常１０ｒｐｍ以上、好ましくは２０ｒｐｍ以上、より好ましくは５０ｒｐｍ以上であり、上限としては通常１，０００ｒｐｍ以下、好ましくは９００ｒｐｍ以下、より好ましくは８００ｒｐｍ以下、更に好ましくは７００ｒｐｍ以下である。

[0093] また、この場合の粉砕時間としては、その処理する規模に応じてかわるた

め一概にはいえないが、通常５時間以上、好ましくは１０時間以上、より好ましくは２０時間以上、更に好ましくは３０時間以上であり、上限としては通常３００時間以下、好ましくは２００時間以下、より好ましくは１００時間以下である。

[0094] 使用する媒体（ビーズ、ボール）のサイズ、材質、またロータの回転数、及び時間等を選定することにより、混合、撹拌、粉砕、これらを組合せた処理を行うことができ、得られる硫化物の粒径等の調整を行うことができる。

[0095]（溶媒）

前記の混合にあたり、前記の原料に、溶媒を加えて混合することができる。溶媒としては、広く有機溶媒と称される各種溶媒等を用いることができる。

[0096] 溶媒としては、固体電解質の製造において従来より用いられてきた溶媒を広く採用することが可能であり、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒が挙げられる。

[0097] 脂肪族炭化水素としては、例えば、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、トリデカン等が挙げられ、脂環族炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられ、芳香族炭化水素溶媒としては、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、ニトロベンゼン等が挙げられる。

[0098] また、前記炭化水素溶媒の他、炭素元素、水素元素以外の元素、例えば窒素元素、酸素元素、硫黄元素、ハロゲン元素等のヘテロ元素を含む溶媒も挙げられる。このような溶媒としては、ヘテロ元素として酸素元素を含む、例えばエーテル溶媒、エステル溶媒の他、アルコール系溶媒、アルデヒド系溶媒、ケトン系溶媒も好ましく挙げられる。

[0099] エーテル溶媒としては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレンオキサイ

ドグリコールジメチルエーテル（トリグリム）、またジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族エーテル；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジオキサン等の脂環式エーテル；フラン、ベンゾフラン、ベンゾピラン等の複素環式エーテル；メチルフェニルエーテル（アニソール）、エチルフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテルが好ましく挙げられる。

[0100] エステル溶媒としては、例えば蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル等の脂肪族エステル；シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル等の脂環式エステル；ピリジンカルボン酸メチル、ピリミジンカルボン酸メチル、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等の複素環式エステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、トリメチルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等の芳香族エステルが好ましく挙げられる。

[0101] また、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ジメチルホルムアミド等のアルデヒド系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒等が好ましく挙げられる。

ヘテロ元素として窒素元素を含む溶媒としては、アミノ基、アミド基、ニトロ基、ニトリル基等の窒素元素を含む基を有する溶媒が挙げられる。これらは固体電解質を錯化物とするための錯化剤としても使用することができる。

[0102] 例えば、アミノ基を有する溶媒としては、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジメチルエチレンジアミン、ジエチルエチレンジアミン、ジメチル

ジアミノプロパン、テトラメチルジアミノメタン、テトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、テトラメチルジアミノプロパン（ＴＭＰＤＡ）等の脂肪族アミン；シクロプロパンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式アミン；イソホロンジアミン、ピペラジン、ジピペリジルプロパン、ジメチルピペラジン等の複素環式アミン；フェニルジアミン、トリレンジアミン、ナフタレンジアミン、メチルフェニレンジアミン、ジメチルナフタレンジアミン、ジメチルフェニレンジアミン、テトラメチルフェニレンジアミン、テトラメチルナフタレンジアミン等の芳香族アミンが好ましく挙げられる。

ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アクリロニトリル、ニトロベンゼン等の窒素元素を含む溶媒も好ましく挙げられる。

[0103] ヘテロ元素としてハロゲン元素を含む溶媒として、ジクロロメタン、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼン、クロロトルエン、ブロモベンゼン等が好ましく挙げられる。

また、硫黄元素を含む溶媒としては、ジメチルスルホキシド、二硫化炭素等が好ましく挙げられる。

[0104] 溶媒を用いる場合、溶媒の使用量は、原料の合計量１ｋｇに対して、好ましくは１００ｍＬ以上、より好ましくは５００ｍＬ以上、更に好ましくは１Ｌ以上、より更に好ましくは２Ｌ以上であり、より更に好ましくは４Ｌ以上であり、上限として好ましくは５０Ｌ以下、より好ましくは２０Ｌ以下、更に好ましくは１５Ｌ以下、より更に好ましくは１２Ｌ以下である。溶媒の使用量が前記範囲内であると、効率よく原料を反応させることができる。

[0105] （乾燥）

溶媒を用いて混合を行った場合は、混合を行った後、混合により得られた流体（通常、スラリー）を乾燥することを含んでもよい。溶媒として錯化剤を用いた場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去することにより、錯化剤と溶媒とを併用した場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去し、かつ溶媒を除去することにより、また錯化剤以外の溶媒を用いた場合は

当該溶媒を除去することにより、硫化物が得られる。得られた硫化物は、PS_4^{3-}ユニット等の固体電解質が有する構造を有し、リチウム元素、ナトリウム元素等のアルカリ金属元素に起因するイオン伝導度を発現するものである。

[0106] 乾燥は、混合により得られた流体を、溶媒の種類に応じた温度で行うことができる。例えば、錯化剤の沸点以上の温度で行うことができる。

また、通常５～１００℃、好ましくは１０～８５℃、より好ましくは１５～７０℃、より更に好ましくは室温（２３℃）程度（例えば室温±５℃程度）で真空ポンプ等を用いて減圧乾燥（真空乾燥）して、錯化剤及び必要に応じて用いられる溶媒を揮発させて行うことができる。

[0107] 乾燥は、流体をガラスフィルター等を用いたろ過、デカンテーションによる固液分離、また遠心分離機等を用いた固液分離により行ってもよい。錯化剤以外の溶媒を用いた場合には、固液分離によって硫化物が得られる。また、溶媒として錯化剤を用いた場合には、固液分離を行った後、前記の温度条件による乾燥を行い、錯体内に取り込まれた錯化剤を除去すればよい。

[0108] 固液分離は、具体的には、流体を容器に移し、硫化物（あるいは錯化剤を含む場合は錯体（硫化物の前駆体とも称し得るものである。）が沈殿した後に、上澄みとなる錯化剤、溶媒を除去するデカンテーション、また例えばポアサイズが１０～２００μｍ程度、好ましくは２０～１５０μｍのガラスフィルターを用いたろ過が容易である。

[0109] 乾燥は、混合を行った後、後述する水素処理することの前に行ってもよいし、水素処理することを行った後に行ってもよい。

[0110] （Li_2S及びP_2S_5）

本実施形態の製造方法では、Li_2S（硫化リチウム）及びP_2S_5（五硫化二リン）を用いることを要する。

[0111] 本実施形態で用いられるLi_2Sは、粒子であることが好ましい。

Li_2S粒子の平均粒径(D_{50})は、１０μｍ以上２０００μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以上１５００μｍ以下であることがより好ましく、

５０μｍ以上１０００μｍ以下であることが更に好ましい。本明細書において、平均粒径（D_{50}）は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の５０％に達するところの粒子径であり、体積分布は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる平均粒径のことである。また、P_2S_5についても、前記Li_2S粒子と同じ程度の平均粒径を有するものが好ましい、すなわち前記Li_2S粒子の平均粒径と同じ範囲内にあるものが好ましい。

[0112] 本実施形態では、Li_2Sは工程（Ａ）及び工程（Ｂ）で添加され、P_2S_5は工程（Ａ）で添加される。

工程（Ａ）において、固体電解質（Ａ）中の$P_2S_7^{4-}$の含有量を最適化し、イオン伝導度の高い硫化物固体電解質ガラスセラミックスを調製する観点からLi_2Sの１．００モルに対し、P_2S_5を０．３４モル以上用いることが好ましく、０．３８モル以上用いることがより好ましく、０．４０モル以上用いることが更に好ましく、０．７０モル以下用いることが好ましく、０．６０モル以下用いることがより好ましく、０．５５モル以下用いることが更に好ましい。

[0113] 本実施形態では、工程（Ａ）と前記工程（Ｂ）を併せた全工程において、硫化物固体電解質ガラスセラミックスがPS_4^{3-}を主骨格となり、また硫化物固体電解質中の$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減され、高いイオン伝導度とする観点から、使用するLi_2Sの１．００モルに対し、P_2S_5を０．１０モル以上用いることが好ましく、０．２０モル以上用いることがより好ましく、０．３０モル以上用いることが更に好ましく、０．５０モル以下用いることが好ましく、０．４０モル以下用いることがより好ましく、０．３５モル以下用いることが更に好ましい。

[0114] 本実施形態では、少なくとも工程（Ａ）と工程（Ｂ）でLi_2Sを添加する。硫化物固体電解質中の$P_2S_6^{4-}$リン比率が低減され、高いイオン伝導度とする観点から、工程（Ａ）で使用するLi_2Sの１．００モルに対し、工程（Ｂ）のLi_2Sは、０．１０モル以上用いることが好ましく、０．２０モル以

上用いることがより好ましく、０．２５モル以上用いることが更に好ましく、０．８０モル以下用いることが好ましく、０．７０モル以下用いることがより好ましく、０．６５モル以下用いることが更に好ましい。

[0115] Li_2S及びP_2S_5は、通常入手可能な市販のものを使用することができるが、実施例に記載の方法で調整した方法で調製したものを用いてもよい。

Li_2Sは、硫化物固体電解質ガラスセラミックスのイオン伝導度を向上させる観点から純度９５質量％以上であることが好ましく、９８質量％以上であることがより好ましく、P_2S_5は、P_4S_{10}基準で硫化物固体電解質のイオン伝導度を向上させる観点から純度９５質量％以上であることが好ましく、９８質量％以上であることがより好ましい。

[0116]（ハロゲン化リチウム）

本実施形態では、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質ガラスセラミックスを得る観点から、硫化物固体電解質にハロゲン原子を導入するため、工程（Ｂ）において更にハロゲン化リチウムを加えることを要する。

ハロゲン化リチウムとしては、塩化リチウム、臭化リチウム及びヨウ化リチウムから選ばれる少なくとも１種がより好ましく、塩化リチウム及び臭化リチウムの組み合わせ、又は臭化リチウム及びヨウ化リチウムの組み合わせが更に好ましい。

ハロゲン化リチウムの使用量は、前記のリチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の好ましい配合比（モル比）を満たすものであればよい。

[0117]（固体電解質（Ａ））

固体電解質（Ａ）は工程（Ａ）で得られる固体電解質であり、PS_4^{3-}、もしくは、$P_2S_7^{4-}$を主骨格とする硫化物固体電解質であることが好ましく、PS_4^{3-}を主骨格とする硫化物固体電解質であることがさらに好ましい。

[0118] 本明細書において「主骨格」とは、PS_4^{3-}ユニットのリン比率（PS_4^{3-}リン比率）が、５０．０％を超えていることを意味し、硫化物固体電解質の高イオン伝導率化の観点からは、PS_4^{3-}分率は６０．０％以上であることが

好ましく、７０．０％以上であることがより好ましく、８０．０％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はなく１００％に近い方がよいが、製造の容易さとイオン伝導度の両立の観点から９９．５％以下であることが好ましく、９８．０％以下であることがより好ましく、９５．０％以下であることが更に好ましい。

[0119] 固体電解質（Ａ）は、$P_2S_7^{4-}$を含むことが好ましい。更に少量の原料として用いたLi_2S及びP_2S_5、目的物であるPS_4^{3-}、更に$P_2S_6^{4-}$が含まれていてもよい。このうち$P_2S_6^{4-}$は硫化物固体電解質中の含有量が増加すると、イオン伝導度の低下につながるため、その含有量を低減することが好ましい。

[0120] 工程（Ｂ）では、$Li_4P_2S_7$を含む固体電解質（Ａ）に、更にLi_2S及びハロゲン化リチウムを追加して硫化物固体電解質を得ることにより、硫化物固体電解質ガラスセラミクスに含まれる$P_2S_6^{4-}$リン比率を低減でき、イオン伝導度を向上させる。このため、硫化物固体電解質ガラスセラミクスのイオン伝導度を向上させる観点から固体電解質（Ａ）中の^{31}Ｐ－ＮＭＲで測定される$P_2S_7^{4-}$リン比率は、固体電解質（Ａ）の全量基準で２０．０モル％以上であることが好ましく、３０．０モル％以上であることがより好ましく、３５．０モル％以上であることが更に好ましく、上限値は特に制限はないが、工程（Ａ）の処理を行うとPS_4^{3-}が生じるため、９５．０モル％以下であることが好ましく、９０．０モル％以下であることがより好ましく、８０．０モル％以下であることが更に好ましい。

[0121] 固体電解質（Ａ）は、非晶質硫化物固体電解質であっても、結晶性硫化物固体電解質でも良いが、結晶性の硫化物固体電解質であると、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径が大きくなるため好ましい。

[0122]（固体電解質（Ｂ））

本実施形態により得られる固体電解質（Ｂ）は、前記工程（Ｂ）の生成物であり、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造中間体であり、リチウム原子、硫黄原子及びリン原子を含んでおり、PS_4^{3-}を主骨格とすることが好

ましい。

[0123] 固体電解質（Ｂ）は、結晶性硫化物固体電解質であっても、非晶質硫化物固体電解質であっても良い。

固体電解質（Ｂ）が、結晶性硫化物固体電解質であれば、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとして用いることもできるが、更に加熱して結晶化を進めることもできる。

固体電解質（Ｂ）が、非晶質硫化物固体電解質であれば、後記する加熱（結晶化）により、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとすることができる。

[0124] 固体電解質（Ｂ）はハロゲン原子を含んでおり、ハロゲン原子を含む代表的なものとしては、例えば、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質；更に酸素原子、珪素原子等の他の原子を含む、例えば、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$等の固体電解質が好ましく挙げられる。より高いイオン伝導度を得る観点から、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-LiCl$、$Li_2S-P_2S_5-LiBr$、$Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$等の、硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムとから構成される固体電解質が好ましい。

固体電解質（Ｂ）を構成する原子の種類は、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。

[0125] 本実施形態の固体電解質（Ｂ）が、非晶質硫化物固体電解質である場合には、固体電解質（Ｂ）の固体^{31}P－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、１５．０モル％以下であると、イオン伝導度及び耐水性を向上するため好ましく、イオン伝導度及び耐水性向上の観点から１０．０モル％以下であることがより好ましく、７．０モル％以下であることが更に好ましく、$P_2S_6^{4-}$は含有しないことがイオン伝導度及び耐水性を向上のためには好ましいため下限値は特に限定されない。

[0126] 本実施形態の固体電解質（Ｂ）は、必要に応じて、加熱してもよい。

加熱後の固体電解質（Ｂ）の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率は、７．５モル％以下であることが好ましい。前記のように$P_2S_6^{4-}$は加水分解され易く、$P_2S_6^{4-}$リン比率が小さいと耐水性が向上するため好ましい。イオン伝導度及び耐水性を向上さるために、５．５モル％以下であることが好ましく、４．０モル％以下であることがより好ましく、２．０モル％以下であることが更に好ましく、１．５モル％以下であることがより更に好ましく、１．０モル％以下であることがより優れて好ましく、０．８モル％以下であることがより更に優れて好ましい。$P_2S_6^{4-}$リン比率は小さいほど好ましく、下限値には特に制限はなく、実質的に０モル％以上であればよい。実質的にとは、０モル％に検出限界以下も含むことを意味する。

加熱後の固体電解質（Ｂ）は、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスであってもよく、更に必要に応じて粉砕等を行い、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとしてもよい。

[0127] 本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）が、少なくともＬｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$を有するものである場合、Ｌｉ$_2$ＳとＰ$_2$Ｓ$_5$とのモル比は、より高いイオン伝導度を得る観点から、６５～８５：１５～３５が好ましく、７０～８０：２０～３０がより好ましく、７２～７８：２２～２８が更に好ましい。

本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）が、例えば、Ｌｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－ＬｉＩ－ＬｉＢｒである場合、Ｌｉ$_2$Ｓ及びＰ$_2$Ｓ$_5$の含有率の合計は、６０～９５モル％が好ましく、６５～９０モル％がより好ましく、７０～８５モル％が更に好ましい。また、臭化リチウムとヨウ化リチウムとの合計に対する臭化リチウムの割合は、１～９９モル％が好ましく、２０～９０モル％がより好ましく、４０～８０モル％が更に好ましく、５０～７０モル％が特に好ましい。

[0128] 本実施形態において得られる固体電解質（Ｂ）において、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．６が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０５～０．５がより好

ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０８～０．４が更に好ましい。また、ハロゲン原子として、臭素及びヨウ素を併用する場合、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、臭素、及びヨウ素の配合比（モル比）は、１．０～１．８：１．０～２．０：０．１～０．８：０．０１～０．３：０．０１～０．３が好ましく、１．１～１．７：１．２～１．８：０．２～０．６：０．０２～０．２５：０．０２～０．２５がより好ましく、１．２～１．６：１．３～１．７：０．２５～０．５：０．０３～０．２：０．０３～０．２がより好ましく、１．３５～１．４５：１．４～１．７：０．３～０．４５：０．０４～０．１８：０．０４～０．１８が更に好ましい。リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の配合比（モル比）を前記範囲内とすることにより、後述するチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する、より高いイオン伝導度の硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られやすくなる。

[0129] また、固体電解質（Ｂ）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。粒子状の固体電解質（Ｂ）の平均粒径（D_{50}）は、例えば、０．０１μｍ～５００μｍ、０．１～２００μｍの範囲内を例示できる。

[0130] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの発熱ピークは、１２０℃以上３００℃以下であることが好ましく、１５０℃以上２５０℃以下であることがより好ましく、１７０℃以上２２０℃以下であることがさらに好ましい。

[0131] 本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、製造中間体である固体電解質（Ｂ）の示差熱分析（ＤＴＡ）において、昇温過程で１３０℃以上の温度で最初に出現する発熱ピークの半値幅が８．０℃以下であると、イオン伝導度及び耐水性が向上するので好ましく、７．０℃以下であることがより好ましく、６．５℃以下であることが更に好ましい。

[0132] （加熱すること）

本実施形態の製造方法において、固体電解質（Ａ）を更に加熱すること及

び固体電解質（Ｂ）を更に加熱することの少なくとも一方を含むことが好ましい。

結晶性硫化物固体電解質である固体電解質（Ａ）（以下、結晶性固体電解質（Ａ）とも記載する。）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得るには、非晶質硫化物固体電解質である固体電解質（Ａ）（以下、非晶質固体電解質（Ａ）とも記載する。）又は非晶質硫化物固体電解質である固体電解質（Ｂ）（以下、非晶質固体電解質（Ｂ）とも記載する。）得た後、加熱してもよい。

[0133] より具体的には、工程（Ａ）により得られる固体電解質（Ａ）を加熱し、結晶性固体電解質（Ａ）とした後、工程（Ｂ）の原料として用いてもよく、また工程（Ｂ）後に工程（Ｂ）で得られる固体電解質（Ｂ）を加熱し、硫化物固体電解質ガラスセラミクスとしてもよい。

工程（Ａ）で得られる固体電解質（Ａ）を加熱し、結晶性の固体電解質（Ａ）とした後に前記の工程（Ｂ）を行うことで、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの結晶子径は大きくなるため好ましい。

[0134] 非晶質固体電解質（Ｂ）を加熱して硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得る場合、硫化物固体電解質ガラスセラミクスの構造に応じて加熱温度を決定すればよく、具体的には、該非晶質固体電解質（Ｂ）を、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）を行い、１３０℃以上で最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度を起点に、好ましくは５℃以上低い温度、より好ましくは７℃以上低い温度、更に好ましくは１０℃以上低い温度とすればよく、下限としては特に制限はないが、好ましくは低温側３０℃以内の温度、より好ましくは低温側２５℃以内の温度とすればよい。このような温度範囲とすることで、より効率的かつ確実に、硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られる。

[0135] 非晶質固体電解質（Ａ）を加熱して結晶性固体電解質（Ａ）を得る場合は、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）を行い、発熱ピークのピークトップ付近で加熱処理を行う。

好ましい加熱処理温度は、発熱ピークトップの温度を起点に、－５０℃から１００℃の範囲、好ましくは－３０℃～８０℃の範囲、さらに好ましくは－１５℃～６５℃の範囲である。

[0136] 結晶性硫化物固体電解質（Ａ）または硫化物固体電解質ガラスセラミクスを得るための加熱温度としては、得られる、結晶性硫化物固体電解質（Ａ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスの構造に応じてかわるため一概に規定することはできないが、通常、１３０℃以上が好ましく、１３５℃以上がより好ましく、１４０℃以上が更に好ましく、上限としては特に制限はないが、好ましくは３５０℃以下、より好ましくは３３０℃以下、更に好ましくは３２０℃以下である。

[0137] 加熱時間は、所望の結晶性固体電解質（Ａ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクス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分間以上が好ましく、１０分間以上がより好ましく、３０間分以上が更に好ましく、１時間以上がより更に好ましい。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く、３時間以下がより更に好ましい。

[0138] また、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。生成物の劣化（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等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、加熱する処理量に応じて選択すればよい。

[0139] （粉砕すること）

本実施形態は、更に固体電解質（Ａ）、固体電解質（Ｂ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを粉砕することを含むことが好ましく、複数の粉砕工程を含むことも好ましい。固体電解質（Ａ）、固体電解質（Ｂ）又は硫化物固体電解質ガラスセラミクスを粉砕することで、イオン伝導度の低下を抑

制しながら粒径の小さい硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られる。

[0140] 本実施形態の粉砕に用いる粉砕機としては、粒子を粉砕できるものであれば特に制限なく、例えば、粉砕媒体を用いた媒体式粉砕機を用いることができる。

粉砕機としては、乾式ビーズミル、乾式ボールミル、乾式振動ミル等の乾式媒体式粉砕機、ジェットミル等の乾式非媒体粉砕機等の乾式粉砕機を用いることができ、溶媒を含むスラリーであるときは、湿式ビーズミル、湿式ボールミル、湿式振動ミル等が代表的に挙げられ、粉砕操作の条件を自由に調整でき、より小さい粒径のものに対応しやすい点で、ビーズを粉砕メディアとして用いる乾式ビーズミル又は湿式ビーズミルが好ましい。

[0141] 前記粉砕機で用いられるビーズのサイズは、所望の粒径、処理量等に応じて適宜選択すればよく、例えばビーズの直径として、０．０５ｍｍφ以上５．０ｍｍφ以下程度とすればよく、好ましくは０．１ｍｍφ以上３．０ｍｍφ以下、より好ましくは０．３ｍｍφ以上１．５ｍｍφ以下である。

[0142] 本実施形態の粉砕に用いる粉砕機としては、超音波を用いて対象物を粉砕し得る機械、例えば超音波粉砕機、超音波ホモジナイザー、プローブ超音波粉砕機等と称される機械を用いることができる。

この場合、超音波の周波数等の諸条件は、所望の錯体の平均粒径等に応じて適宜選択すればよく、周波数は、例えば１ｋＨｚ以上１００ｋＨｚ以下程度とすればよく、より効率的に錯体を粉砕する観点から、好ましくは３ｋＨｚ以上５０ｋＨｚ以下、より好ましくは５ｋＨｚ以上４０ｋＨｚ以下、更に好ましくは１０ｋＨｚ以上３０ｋＨｚ以下である。

[0143] また、超音波粉砕機が有する出力としては、通常５００～１６，０００Ｗ程度であればよく、好ましくは６００～１０，０００Ｗ、より好ましくは７５０～５，０００Ｗ、更に好ましくは９００～１，５００Ｗである。

粉砕することにより得られる錯体の平均粒径（D_{50}）は、所望に応じて適宜決定されるものであるが、通常０．０１μｍ以上５０μｍ以下であり、好ましくは０．０３μｍ以上５μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以上３

μｍ以下である。このような平均粒径とすることで、平均粒径１μｍ以下という小さい粒径の固体電解質の要望に対応することが可能となる。

[0144] 粉砕する時間としては、錯体が所望の平均粒径となる時間であれば特に制限はなく、通常０．１時間以上１００時間以内であり、効率的に粒径を所望のサイズとする観点から、好ましくは０．３時間以上７２時間以下、より好ましくは０．５時間以上４８時間以下、更に好ましくは１時間以上２４時間以下である。

[0145] （硫化物固体電解質ガラスセラミクスの用途）

本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、所定の平均粒径及び比表面積とともに、イオン伝導度が高く、優れた電池性能を有しており、また、H_2Sが発生し難いため、リチウムイオン電池用の電極合材及びリチウムイオン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。本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、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。

[0146] また、前記電池は、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、前記の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと反応するものをＡｕ等で被覆した層が使用できる。

[0147] ［電極合材］

本実施形態の電極合材は、前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスと、後記する電極活物質を含むことを要する。

[0148] （電極活物質）

電極活物質としては、電極合材が正極、負極のいずれに用いられるかに応じて、各々正極活物質、負極活物質が採用される。

[0149] 正極活物質としては、負極活物質との関係で、イオン伝導度を発現させる原子として採用される原子、好ましくはリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用

いることができる。このようなリチウムイオンの挿入脱離が可能な正極活物質としては、酸化物系正極活物質、硫化物系正極活物質等が挙げられる。

[0150] 酸化物系正極活物質としてはＬＭＯ（マンガン酸リチウム）、ＬＣＯ（コバルト酸リチウム）、ＮＭＣ（ニッケルマンガンコバルト酸リチウム）、ＮＣＡ（ニッケルコバルトアルミ酸リチウム）、ＬＮＣＯ（ニッケルコバルト酸リチウム）、オリビン型化合物（$LiMeNPO_4$、Ｍｅ＝Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ）等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく挙げられる。

硫化物系正極活物質としては、硫化チタン（TiS_2）、硫化モリブデン（MoS_2）、硫化鉄（ＦｅＳ、FeS_2）、硫化銅（ＣｕＳ）、硫化ニッケル（Ni_3S_2）等が挙げられる。

また、前記正極活物質の他、セレン化ニオブ（$NbSe_3$）等も使用可能である。

正極活物質は、一種単独で、又は複数種を組み合わせて用いることが可能である。

[0151] 負極活物質としては、イオン伝導度を発現させる原子として採用される原子、好ましくはリチウム原子と合金を形成し得る金属、その酸化物、当該金属とリチウム原子との合金等の、好ましくはリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用いることができる。このようなリチウムイオンの挿入脱離が可能な負極活物質としては、電池分野において負極活物質として公知のものを制限なく採用することができる。

このような負極活物質としては、例えば、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミ、金属ケイ素、金属スズ等の金属リチウム又は金属リチウムと合金を形成し得る金属、これら金属の酸化物、またこれら金属と金属リチウムとの合金等が挙げられる。

[0152] 本実施形態で用いられる電極活物質は、その表面がコーティングされた、被覆層を有するものであってもよい。

被覆層を形成する材料としては、硫化物固体電解質においてイオン伝導度

を発現する原子、好ましくはリチウム原子の窒化物、酸化物、又はこれらの複合物等のイオン伝導体が挙げられる。具体的には、窒化リチウム（Li_3N）、Li_4GeO_4を主構造とする、例えば$Li_{4-2x}Zn_xGeO_4$等のリシコン型結晶構造を有する伝導体、Li_3PO_4型の骨格構造を有する例えば$Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$等のチオリシコン型結晶構造を有する伝導体、$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$等のペロブスカイト型結晶構造を有する伝導体、$LiTi_2(PO_4)_3$等のＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する伝導体等が挙げられる。

また、$Li_yTi_{3-y}O_4$（$0<y<3$）、$Li_4Ti_5O_{12}$（ＬＴＯ）等のチタン酸リチウム、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$等の周期表の第５族に属する金属の金属酸リチウム、また$Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$系、$Li_2O-B_2O_3-ZnO$系、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$系等の酸化物系の伝導体等が挙げられる。

[0153] 被覆層を有する電極活物質は、例えば電極活物質の表面に、被覆層を形成する材料を構成する各種原子を含む溶液を付着させ、付着後の電極活物質を好ましくは２００℃以上４００℃以下で焼成することにより得られる。

ここで、各種原子を含む溶液としては、例えばリチウムエトキシド、チタンイソプロポキシド、ニオブイソプロポキシド、タンタルイソプロポキシド等の各種金属のアルコキシドを含む溶液を用いればよい。この場合、溶媒としては、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を用いればよい。

また、前記の付着は、浸漬、スプレーコーティング等により行えばよい。

[0154] 焼成温度としては、製造効率及び電池性能の向上の観点から、前記２００℃以上４００℃以下が好ましく、より好ましくは２５０℃以上３９０℃以下であり、焼成時間としては、通常１分～１０時間程度であり、好ましくは１０分～４時間である。

[0155] 被覆層の被覆率としては、電極活物質の表面積を基準として好ましくは９０％以上、より好ましくは９５％以上、更に好ましくは１００％、すなわち

全面が被覆されていることが好ましい。また、被覆層の厚さは、好ましくは１ｎｍ以上、より好ましくは２ｎｍ以上であり、上限として好ましくは３０ｎｍ以下、より好ましくは２５ｎｍ以下である。

被覆層の厚さは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による断面観察により、被覆層の厚さを測定することができ、被覆率は、被覆層の厚さと、元素分析値、ＢＥＴ比表面積と、から算出することができる。

[0156]（その他の成分）

本実施形態の電極合材は、前記の硫化物固体電解質ガラスセラミクス、電極活物質の他、例えば導電材、結着剤等のその他成分を含んでもよい。すなわち、本実施形態の電極合材の製造方法は、前記の硫化物固体電解質ガラスセラミクス、電極活物質の他、例えば導電材、結着剤等のその他成分を用いてもよい。導電剤、結着剤等のその他成分は、前記の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと、電極活物質と、を混合することにおいて、これらの硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び電極活物質に、さらに加えて混合して用いればよい。

導電材としては、電子伝導性の向上により電池性能を向上させる観点から、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素等の炭素系材料が挙げられる。

[0157] 結着剤を用いることで、正極、負極を作製した場合の強度が向上する。

結着剤としては、結着性、柔軟性等の機能を付与し得るものであれば特に制限はなく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ブチレンゴム、スチレン－ブタジエンゴム等の熱可塑性エラストマー、アクリル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポロビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、シリコーン樹脂等の各種樹脂が例示される。

[0158] 電極合材における、電極活物質と硫化物固体電解質ガラスセラミクスとの

配合比（質量比）としては、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好ましくは９９．５：０．５～４０：６０、より好ましくは９９：１～５０：５０、更に好ましくは９８：２～６０：４０である。

[0159] 導電材を含有する場合、電極合材中の導電材の含有量は特に制限はないが、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、更に好ましくは１．５質量％以上であり、上限として好ましくは１０質量％以下、好ましくは８質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。

また、結着剤を含有する場合、電極合材中の結着剤の含有量は特に制限はないが、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好ましくは１質量％以上、より好ましくは３質量％以上、更に好ましくは５質量％以上であり、上限として好ましくは２０質量％以下、好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下である。

[0160] 〔リチウムイオン電池〕

本実施形態のリチウムイオン電池は、前記の本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び前記の電極合材から選ばれる少なくとも一方を含むことを要する。

[0161] 本実施形態のリチウムイオン電池は、前記の本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクス、これを含む電極合材のいずれかを含むものであれば、その構成については特に制限はなく、汎用されるリチウムイオン電池の構成を有するものであればよい。

[0162] 本実施形態のリチウムイオン電池としては、例えば正極層、負極層、電解質層、また集電体を備えたものであることが好ましい。正極層及び負極層としては本実施形態の電極合材が用いられるものであることが好ましく、また電解質層としては本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミクスが用いられるものであることが好ましい。

[0163] また、集電体は公知のものを用いればよい。例えば、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｌ、Ｔｉ、又は、Ｃｕ等のように、前記の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

[0164] 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。

[0165] （１） 測定方法を説明する。

（１－１） Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（ＸＲＤパターン）

ＸＲＤ測定により、得られた固体電解質を測定した。

各例で製造した固体電解質の粉末を、直径２０ｍｍ、深さ０．２ｍｍの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。この試料を、ＸＲＤ用カプトンフィルムでシールして空気に触れさせずに測定した。

株式会社ＢＲＵＫＥＲの粉末Ｘ線回折測定装置Ｄ２ ＰＨＡＳＥＲを用いて以下の条件にて実施した。

[0166] 管電圧：３０ｋＶ

管電流：１０ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：集中法

[0167] スリット構成：ソーラースリット４°（入射側・受光側共に）、発散スリット１ｍｍ、Ｋβフィルター（Ｎｉ板０．５％）、エアスキャッタースクリーン３ｍｍを使用）

検出器：半導体検出器

測定範囲：２θ＝１０－６０ｄｅｇ

ステップ幅、スキャンスピード：０．０５ｄｅｇ、０．０５ｄｅｇ／秒

得られたＸＲＤパターンから、２θ＝２０．２°に現れるピーク及び２θ＝２９．３°に現れるピークを特定した。

すなわち、ＸＲＤの測定により得られたピーク形状に直線によるベースラインを設定し、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＸＲＤ曲線とした。２θ＝２０．２°に現れるピークに対して、１９．２～２０．７°の範囲

で直線のベースラインを設定して差し引き、そこから２０．２±０．３°の範囲のピーク最大値をピーク強度とし、ベースラインとＸＲＤパターンの曲線に囲われた領域に対し、、２０．２±０．２°に後述関数のピークを設定しカーブフィッティングで求めたピークの面積をピーク面積強度とした。（図２及び図４を参照のこと。）また、２θ＝２９．３°に現れるピークに対し、２７．８～３０．６°の範囲で直線のにベースラインを設定して差し引き、そこから２９．３°±０．３°の範囲のピーク最大値をピーク強度とし、２８．７±０．２°と２９．３±０．２°に後述の関数の２つのピークを設定しカーブフィッティングし、そのうちの２９．３°ピークの面積をピーク面積強度とした。（図３及び図５を参照のこと。）

２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）及びピーク面積強度（I_A）を、２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）ピーク面積強度（I_B）を求め、これらの値から、P_A／P_B及びI_A／I_Bを算出した。

[0168] （１－２）　Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（結晶子径）

結晶子径（Ｌ）は、Ｐ．Ｓｃｈｅｒｒｅｒらの方法に準じ求めた。具体的には、（１－１）と同様にして測定した結果を用い、下記式より計算することにより求めた。

結晶子径（Ｌ）＝Ｋλ／（β・ｃｏｓθ）

Ｋ：定数であり０．９を用いた。

λ：１．５４１８Å（Ｃｕ－Ｋα線）

β：β＝ｗ－Ｂから算出した。

[0169] ｗ：測定により得られた２３．６°ピークの半値幅

Ｂ：装置定数（標準物質（シリコン）を（１－１）と同様に測定し、２θ＝２８．５°のピークから、Ｂ＝０．１４９７°を求めた。）

[0170] ｗ（測定により得られた半値幅）は次のようにして求めた。すなわち、ＸＲＤの測定により得られたピーク形状に直線によるベースラインを設定し（図６を参照のこと。）、各点の強度とベースラインの差分をとり、ＸＲＤ曲線（図７を参照のこと。）とした。ＸＲＤ曲線をローレンツ関数Ｌ（ｘ）と

ガウス関数Ｇ（ｘ）からなる式（ｆ（ｘ）＝（１－α）×Ｌ（ｘ）＋α×Ｇ（ｘ））として、カーブフィッティングによりパラメータＡ，ｗ，x_0及びαを決定した。

[0171] [数1]

$$L(x) = A \frac{w^2}{4(x-x_0)^2+w^2}$$

$$G(x) = A \exp\left[-4 \ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{w^2} \right]$$

[0172] （１－３）　固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定

装置：ＥＣＺ４００Ｒ（日本電子株式会社製）

観測核：^{31}Ｐ

観測周波数：１６１．９９４ＭＨｚ

測定温度：室温

[0173] パルス系列：シングルパルス

９０°パルス幅：３．２μｓ

ＦＩＤ測定後、次のパルス印加までの待ち時間：６０ｓ

ＭＡＳ（マジック角回転）の回転数：１１ｋＨｚ

積算回数：６４回

[0174] 測定範囲：２５０ｐｐｍ～－１５０ｐｐｍ

試料量：１００ｍｇ

外部基準：$NH_4H_2PO_4$（化学シフト１．００ｐｐｍ）

[0175] （１－３－１）非晶質硫化物固体電解質の場合

^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから非線形最小二乗法を用いた波形分離により、各リン含有構造に由来するピークシグナルを抽出した。リン全体のうち各リン含有構造に含まれるリンの比率（リン比率、ｍｏｌ％）を測定した。なお、各リン含有構造の化学シフトは表１の通りとして波形分離を行った。表中の面積（Ｓｐ1、Ｓｐ２など）は波形分離されたピークの面積を示している。

[0176] [表1]

表１

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
PS_4^{3-}ガラス	82－85	ガウス関数	Sp1
$P_2S_6^{4-}$ガラス	102-108	ガウス関数	Sp2
$P_2S_7^{4-}$ガラス	91.4	ガウス関数	Sp3

[0177] PS_4^{3-}リン比率（％）：１００×Ｓｐ１／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

$P_2S_6^{4-}$リン比率（％）：１００×Ｓｐ２／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

$P_2S_7^{4-}$リン比率（％）：１００×Ｓｐ３／（Ｓｐ１＋Ｓｐ２＋Ｓｐ３）

[0178] （１－３－２）結晶性固体電解質（Ａ）の場合

各リン含有構造の化学シフトとして表２を用いた以外は（１－３－１）に準ずる方法でリン比率を求めた。

[0179] [表2]

表２

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
$P_2S_7^{4-}$ガラス	91.4	ガウス関数	Sp1
$P_2S_7^{4-}$結晶	90-91	ガウス関数	Sp2
PS_4^{3-}結晶	86-87.5	疑似フォークト関数	Sp3

[0180] なお、$P_2S_7^{4-}$リン比率は$P_2S_7^{4-}$ガラスリンの比率と$P_2S_7^{4-}$結晶リンの比率の和として定義した。

また、PS_4^{3-}結晶のピークを１個の疑似フォークト関数で十分に最適化できない場合、２個の疑似フォークト関数を用いて分離した。

[0181] （１－３－３）本発明の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの場合

各リン含有構造の化学シフトとして表３を用いた以外は（１－３－１）に準ずる方法でリン比率を求めた。

[0182]

[表3]

表３

帰属	化学シフト（ppm）	最適化に用いた関数	面積
$P_2S_6^{4-}$ガラス	102－108	ガウス関数	Sp1
ＲⅡ類似結晶①	88.5－91.5の ピーク位置に固定	ガウス関数	Sp2
β類似結晶	86－87	ガウス関数	Sp3

[0183] （１－４）　イオン伝導度測定

本実施例において、イオン伝導度の測定は、以下のようにして行った。

硫化物固体電解質から、直径１０ｍｍ（断面積Ｓ：０．７８５ｃｍ^2）、高さ（Ｌ）０．１～０．３ｃｍ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：１ＭＨｚ～１００Ｈｚ、振幅：１０ｍＶ）、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’’（Ω）が最小となる点での実数部Ｚ’（Ω）を電解質のバルク抵抗Ｒ（Ω）とし、以下式に従い、イオン伝導度σ（Ｓ／ｃｍ）を計算した。

[0184] $R = \rho\ (L / S)$

$\sigma = 1 / \rho$

[0185] （１－５）耐水性評価（H_2S発生量）

暴露試験装置（図８を参照のこと。）は、窒素を加湿するフラスコ１０と、加湿した窒素と加湿しない窒素とを混合するスタティックミキサー２０と、混合した窒素の水分を測定する露点計３０（ＶＡＩＳＡＬＡ社製Ｍ１７０／ＤＭＴ１５２）と、測定試料を設置する二重反応管４０と、二重反応管４０から排出される窒素の水分を測定する露点計５０と、排出された窒素中に含まれる硫化水素濃度を測定する硫化水素計測器６０（ＡＭＩ社製　Ｍｏｄｅｌ３０００ＲＳ）とを、主な構成要素とし、これらを管（図示せず）にて接続した構成としてある。フラスコ１０の温度は冷却槽１１により１０℃に設定されている。

なお、各構成要素を接続する菅には直径６ｍｍのテフロン（登録商標）チ

ューブを使用した。本図８では管の表記を省略し、代わりに窒素の流れを矢印で示してある。

[0186] 評価の手順は以下のとおりとした。

露点を－８０℃とした窒素グローボックス内で、粉末試料４１を約０．１５ｇ秤量し、石英ウール４２で挟むように反応管４０内部に設置し密封した。

[0187] 窒素源（図示せず）から０．０２ＭＰａで窒素を装置１内に供給した。供給された窒素は、二又分岐管ＢＰを通過して、一部はフラスコ１０に供給され加湿される。その他は加湿しない窒素としてスタティックミキサー２０に直接供給される。なお、窒素のフラスコ１０への供給量はニードルバルブＶで調整される。

加湿しない窒素及び加湿した窒素の流量を、ニードルバルブ付きフローメーターＦＭで調整することにより露点を制御する。具体的に、加湿しない窒素の流量を８００ｍＬ／ｍｉｎ、加湿した窒素の流量を１０～３０ｍＬ／ｍｉｎで、スタティックミキサー２０に供給し、混合して、露点計３０にて混合ガス（加湿しない窒素及び加湿した窒素の混合物）の露点を確認した。

[0188] 露点を－２０℃に調整した後、三方コック４３を回転して、混合ガスを反応管４０内部に２時間流通させた。試料４１を通過した混合ガスに含まれる硫化水素量を、硫化水素計測器６０で測定した。この間に発生した硫化水素量をサンプル１ｇ当りに換算して求めた（単位：ｃｃ／ｇ）。なお、測定後のガスは硫化水素を除去するため、アルカリトラップ７０を通過させた。

所定時間試料を暴露させた後、加湿した窒素の供給を止め、加湿しない窒素で反応管４０を密閉した。

[0189] （１－６）誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いた組成の決定

硫化物固体電解質の粉末を秤量し、アルゴン雰囲気中で、バイアル瓶に採取した。バイアル瓶にＫＯＨアルカリ水溶液を入れ、硫黄分の捕集に注意しながらサンプルを溶解し、適宜希釈、測定溶液とした。得られた測定溶液を

、パッシェンルンゲ型ＩＣＰ－ＯＥＳ装置（ＳＰＥＣＴＲＯ社製ＳＰＥＣＴＲＯ　ＡＲＣＯＳ）にて測定し、組成を決定した。

[0190] 検量線溶液は、Ｌｉ、Ｐ、ＳはＩＣＰ測定用１０００ｍｇ／Ｌ標準溶液を、Ｂｒはイオンクロマトグラフ用１０００ｍｇ／Ｌ標準溶液を、Ｉはよう化カリウム（試薬特級）を用いて調製した。

各硫化物固体電解質とも２つの測定溶液を調整し、各測定溶液で４回の測定を行い、平均値を算出した。その２つの測定溶液の測定値の平均から組成を決定した。得られた元素比からLi_2Sのモル分率（$I2Li_2S$）とP_2S_5のモル分率（$I2P_2S_5$）の比（$I2Li_2S/I2P_2S_5$）を計算した。

[0191] （２） 硫化リチウム（Li_2S）及び五硫化二リン（P_2S_5）の作製例

（２－１） 硫化リチウム（Li_2S）の作製例

[0192] （２－１－１）Li_2Sの作製

非水溶性媒体としてトルエン（住友商事株式会社製）を脱水処理（カールフィッシャー水分計にて測定し、水分量が１００ｐｐｍ以下であることを確認した。）した３０３．８ｋｇを、窒素気流下で、５００Ｌ（リットル）ステンレス製反応釜に加え、続いて無水水酸化リチウム３３．８ｋｇ（本荘ケミカル株式会社製）を投入し、９５℃で２時間、ツインスター撹拌翼を用いて、１３１ｒｐｍで撹拌しスラリーとした。

[0193] 更に撹拌を継続しながら、スラリー中に硫化水素（住友精化株式会社製）を１００Ｌ／分の供給速度で吹き込みながら、１０４℃まで昇温した。反応釜からは、水とトルエンの共沸ガスが連続的に排出された。この共沸ガスを、系外のコンデンサで凝縮させることにより脱水した。この間、留出するトルエンと同量のトルエンを連続的に供給し、反応液レベルを一定に保持した。

凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後２４時間で水の留出は認められなくなった。なお、反応の間は、トルエン中に固体が分散して撹拌された状態であり、トルエンから分層した水分は無かった。

[0194] この後、硫化水素を窒素に切り替え１００Ｌ／分で１時間流通した。

得られた固形分をろ過及び乾燥して、白色粉末であるLi_2Sを得た。Li_2SのD_{50}は４１２μｍであった。

[0195] （２－１－２）　Li_2Sの粉砕

（２－１－１）で得たLi_2Sを、窒素雰囲気下にて、定量供給機を有するピンミル（ホソカワミクロン株式会社製　１００ＵＰＺ）にて粉砕した。投入速度は８０ｇ／ｍｉｎ、円板の回転速度は１８０００ｒｐｍとした。

粉砕処理後のLi_2SのD_{50}は７．７μｍであった。

[0196] （２－２）　五硫化二リン（P_2S_5）の作製例

（２－２－１）　P_2S_5の粉砕

（２－１－２）において、（２－１－１）で得たLi_2Sに換えてP_2S_5（サーモフォス製、D_{50}＝１２５μｍ）を用いる以外は同様にして粉砕した。

粉砕処理後のP_2S_5のD_{50}は８．７μｍであった。

[0197] （実施例１）

工程（Ａ）

（２－１－２）で製造したLi_2Sを０．４８８ｇ（４５．９４７ｇ／ｍｏｌ、０．０１０６２ｍｏｌ）、（２－２－１）で製造したP_2S_5を１．０１２ｇ（２２２．２７２ｇ／ｍｏｌ、０．００４５５ｍｏｌ）及び直径１０ｍｍのジルコニア製ボール１０個（約３２ｇ）とを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）ジルコニア製ポット（４５ｍＬ）に入れ、完全密閉し、ポット内をアルゴン雰囲気とした。加熱冷却することなく、遊星型ボールミルで回転数を３７０ｒｐｍとし、４０時間処理（メカニカルミリング）し、粉末（固体電解質（Ａ１））を得た。

得られた粉末（固体電解質（Ａ１））について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（図９を参照のこと。）により非晶質固体電解質であることが確認できた。

[0198] 加熱（結晶化）工程（１回目）

工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、電気炉にて３００℃で３時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕

して粉末（結晶性固体電解質（Ａ２））を得た。Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定の結果を図１０に示す。

[0199] 工程（Ｂ）

工程（Ａ）で得た固体電解質（Ａ２）を１．００１ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．０９３ｇ（０．００２０２ｍｏｌ）、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．４０６ｇ（１３３．８４５ｇ／ｍｏｌ、０．００３０４ｍｏｌ）を添加する以外は前記工程（Ａ）と同様にして非晶質固体電解質（Ｂ１）を得た。非晶質固体電解質（Ｂ１）のＸ線回折（ＸＲＤ）測定の結果を図１１に示す。また、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定で$P_2S_6^{4-}$リン比率を評価した（表５を参照のこと。）。

[0200] 加熱（結晶化）工程

工程（Ｂ）で得られた非晶質固体電解質（Ｂ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローボックス内で、ホットプレートにて１８０℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１））を得た。

[0201] 得られた粉末についてＸ線回折（ＸＲＤ）測定（図１２を参照のこと。）により、2θ＝２０．２°、２３．６°及び２９．３°にチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測された。また、図１２から、Li_2S、及びＬｉＩの原料が消費されていることが確認でき、不純物として、これら原料の少ない硫化物固体電解質ガラスセラミクスが得られることが分かった。

[0202] （比較例１）

（２－１－２）で製造したLi_2Sを０．４５１ｇ（０．００９８１ｍｏｌ）、（２－２－１）で製造したP_2S_5を０．７２７ｇ（０．００３２７ｍｏｌ）、ハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．１０９ｇ（０．０００８２ｍｏｌ）、さらにＬｉＢｒを０．２１３ｇ（８６．８４５ｇ／ｍｏｌ、０．００２４５ｍｏｌ）添加する以外は実施例１の前記工程（Ｂ）と同様にして非

晶質固体電解質（Ｃ１）を得た。

[0203] 結晶化工程

得られた非晶質硫化物固体電解質（Ｃ１）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１９０℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定（図１３を参照のこと。）によりチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測され、硫化物固体電解質ガラスセラミクスであることが確認できた。

[0204]（比較例２）

工程（Ａ）で得られた固体電解質（Ａ１）を加熱した固体電解質（Ａ２）を１．０７０ｇ量り取り、それにLi_2Sを０．１００ｇ（０．００２１８ｍｏｌ）、更にハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．１０９ｇ（０．０００８２ｍｏｌ）、さらにＬｉＢｒを０．２１３ｇ（８６．８４５ｇ／ｍｏｌ、０．００２４５ｍｏｌ）添加する以外は実施例１の前記工程（Ｂ）と同様にして非晶質固体電解質（Ｃ２）２を得た。

得られた非晶質硫化物固体電解質（Ｃ２）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて１８０℃で２時間加熱し、硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ２）を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行い、チオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測された。

[0205]（比較例３）

（２－１－２）で製造したLi_2Sを０．４４０ｇ（０．００９５８ｍｏｌ）、（２－２－１）で製造したP_2S_5を０．７０９ｇ（０．００３１９ｍｏｌ）、ハロゲン化リチウムとしてＬｉＩを０．２１３ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）、ＬｉＢｒを０．１３８ｇ（０．００１５９ｍｏｌ）及び直径２ｍｍのジルコニア製ボール５３ｇ、溶媒エチルベンゼン（５ｍＬ）とを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番Ｐ－７）ジルコニア製ポット（４５ｍＬ）

に入れ、完全密閉し、ポット内をアルゴン雰囲気とした。加熱冷却することなく、遊星型ボールミルで回転数を５００ｒｐｍとし、４０時間処理（メカニカルミリング）し、得られたスラリーを真空下で室温乾燥した後、８０℃の加熱を行い粉末（非晶質固体電解質（Ｃ３））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により非晶質固体電解質であることが確認できた。

[0206] 結晶化工程

得られた非晶質硫化物固体電解質（Ｃ３）の全量をアルゴン雰囲気としたグローブボックス内で、ホットプレートにて２０３℃で２時間加熱した。

その後、徐冷し、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、乳鉢で粉砕して粉末（硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３））を得た。

得られた粉末について、Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定を行い、チオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測された。

[0207]（実施例２～１０）

実施例１の工程（Ｂ）で用いた固体電解質固体電解質（Ａ２）、Li_2S、ＬｉＩ、ＬｉＢｒ及びその量、結晶化工程での加熱温度を表４に記載したものとした以外は実施例１と同様にして、硫化物固体電解質ガラスセラミクス（２）～（１０）を得た。表４中、電解質Ａ２は、工程（Ｂ）で用いた結晶性固体電解質（Ａ２）の使用量（ｇ）を意味し、比較例１及び３では結晶性固体電解質（Ａ２）を使用せず、Li_2S、P_2S_5及びハロゲン化リチウムを一括で処理しているため、電解質Ａ２の使用量として、「－」と記載している。表４中のP_2S_5は、その際に使用したP_2S_5の量を表す。実施例１～１０及び比較例２では、工程（Ｂ）でP_2S_5を用いていないため、「－」と記載している。

これらについても硫化物固体電解質ガラスセラミクス（１）と同様に、２θ＝２０．２°、２３．６°及び２９．３°にチオリシコンリージョンＩＩ類似の結晶構造に由来するピークが観測された。

[0208]

[表4]

表４

	電解質Ａ２	Li_2S	P_2S_5	ＬｉＩ	ＬｉＢｒ	加熱温度
実施例1	1.001g	0.093g (0.00202mol)	–	0.406g (0.003046mol)	–	175℃
実施例2	1.013g	0.094g (0.00205mol)	–	0.360g (0.00269mol)	0.033g (0.00038mol)	180℃
実施例3	1.025g	0.095g (0.00207mol)	–	0.312g (0.00233mol)	0.068g (0.00078mol)	180℃
実施例4	1.035g	0.096g (0.00209mol)	–	0.369g (0.00276mol)	–	180℃
実施例5	1.046g	0.097g (0.00212mol)	–	0.326g (0.00244mol)	0.030g (0.00035mol)	175℃
実施例6	1.058g	0.098g (0.00214mol)	–	0.283g (0.00211mol)	0.061g (0.00070mol)	180℃
実施例7	1.081g	0.101g (0.00219mol)	–	0.193g (0.00144mol)	0.125g (0.00144mol)	180℃
実施例8	1.087g	0.101g (0.00220mol)	–	0.312g (0.00233mol)	–	195℃
実施例9	0.980g	0.091g (0.00198mol)	–	0.393g (0.00294mol)	0.036g (0.00042mol)	175℃
実施例10	0.993g	0.092g (0.00201mol)	–	0.341g (0.00255mol)	0.074g (0.00085mol)	175℃
比較例1	–	0.451g (0.00981mol)	0.727g (0.003271mol)	0.109g (0.00082mol)	0.213g (0.00245mol)	190℃
比較例2	1.077g	0.100g (0.00218mol)	–	0.109g (0.00082mol)	0.213g (0.00245mol)	190℃
比較例3	–	0.440g (0.00958mol)	0.709g (0.00319mol)	0.213g (0.00159mol)	0.138g (0.00159mol)	203℃

[0209] 実施例１～１０及び比較例１～３で得られた硫化物固体電解質セラミクスの、原料における各元素の含有量から計算されたリチウム原子の含有量（ｍｏｌ）当たりの硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子の含有量（ｍｏｌ）を表４に示す。

[0210] また、P_A/P_B、I_A/I_B、M_{Br}/M_I、$P_2S_6^{4-}$リン比率及び$I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$を表５に、結晶子径、イオン伝導度及びH_2S発生量を表６に示す。表５及び表６の空欄部分は未測定である。

[0211]

[表5]

表５

	P_A/P_B	I_A/I_B	M_{Br}/M_I	$P_2S_6^{4-}$ リン比率	$I1_{Li2S}/I1_{P2S5}$	$I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$
実施例１	6.7	1.68	－	0.4	3.0	2.75
実施例２	2.7	1.08	0.143	1.3	3.0	2.99
実施例３	1.6	0.94	0.333	1.6	3.0	3.03
実施例４	6.3	1.94	－	0.0	3.0	2.98
実施例５	3.2	0.99	0.143	2.0	3.0	3.00
実施例６	2.0	0.8	0.333	1.4	3.0	2.96
実施例７	1.2	0.79	1.000	1.2	3.0	3.00
実施例８	5.5	1.19	－	1.0	3.0	2.84
実施例９	2.7	1.08	0.143	0.8	3.0	2.94
実施例１０	1.6	0.92	0.333		3.0	3.05
比較例１	0.8	0.57	3.000	6.2	3.0	2.98
比較例２	0.7	0.51	3.000	1.7	3.0	2.98
比較例３	1.0	0.77	1.000	5.6	3.0	3.01

[0212] [表6]

表６

	結晶子径（ｎｍ）	イオン伝導度（ｍＳ／ｃｍ）	H_2S発生量（ｃｃ／ｇ）
実施例１	133	7.9	0.2
実施例２	79	8.4	0.3
実施例３	38	7.6	0.4
実施例４	94	7.7	
実施例５	74	7.8	
実施例６	56	7.6	
実施例７	38	6.3	
実施例８	77	6.0	
実施例９	57	7.6	
実施例１０	40	7.5	
比較例１	29	4.3	
比較例２	34	4.8	
比較例３	22	5.4	2.1

[0213] 実施例１～１０の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、イオン伝導度が高く、リチウムイオン電池等の材料として好適であることが分かった。また、原料における各元素の含有量から計算される比Ｉ１Li_2S／Ｉ１P_2S_5と、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いて測定される比Ｉ２Li_2S／Ｉ２P_2S_5と、は、実施例１及び８では、各々９．１％及び５．６％の組成のずれがあるが、他の実施例については２％程度のずれであり、概

ね原料における比率と一致していることが確認された。よって、本実施形態の製造方法の製造方法によれば、硫化リチウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）、さらにはこれらを含む原料から得られる固体電解質（Ａ）及び（Ｂ）を有効に活用しながら、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質ガラスセラミックスが得られることが確認された。

[0214] 比較例１の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）は、本実施形態の硫化物固体電解質ガラスセラミックスの製造方法とは異なり、工程（Ａ）を含まない製造方法で製造したものであるが、P_A/P_Bが０．８であった。この硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ１）は、実施例の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと比べてイオン伝導度が低いものであり、P_A/P_Bが１．０以下であると本願発明の効果が発現しないことがわかった。

[0215] 比較例２の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ２）は、ＬｉＩ及びＬｉＢｒの使用量を変えることで、P_A/P_Bが０．７となったものであるが、この硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ２）は、実施例の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと比べてイオン伝導度が低いものであることが確認できた。また、比較例２では、工程（Ａ）を含んでいるものの、P_A/P_Bが１．０以下であるため、結晶子径も大きくならないことがわかった。

[0216] 比較例３の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３）は、ＬｉＩ及びＬｉＢｒの使用量を調整したため、P_A/P_Bは１．０であり、P_A/P_Bが１超となっていないため、イオン伝導度は低いものであった。また、比較例３の硫化物固体電解質ガラスセラミクス（Ｃ３）は、実施例２～４の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと比べて$P_2S_6^{4-}$リン比率が高く、H_2Sの発生量において、劣るものであった。

[0217] また、実施例１～１０の硫化物固体電解質ガラスセラミクスは、比較例１～３の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと比べて小さく、H_2Sの発生が抑制されていることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0218] 本実施形態によれば、イオン伝導度が高く、電池性能に優れる結晶性硫化

物固体電解質を製造することができる。本実施形態の製造方法により得られる結晶性硫化物固体電解質は、リチウムイオン電池に、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。

請求の範囲

[請求項1] リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定において、回折角度（２θ）が、２０．２°及び２９．３°にピークを有し、前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク強度（P_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク強度（P_B）の強度比の値（P_A／P_B）が、１．０超であり、結晶子径が３０ｎｍ以上である、硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項2] 前記２θ＝２０．２°に現れるピークのピーク面積強度（I_A）と、前記２θ＝２９．３°に現れるピークのピーク面積強度（I_B）の強度比の値（I_A／I_B）が、０．７８以上である、請求項１に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項3] 更に２θ＝２３．６°にピークを有する請求項１又は２に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項4] 前記ハロゲン原子として、ヨウ素原子を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項5] 前記ハロゲン原子として、更に臭素原子を含む、請求項４に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項6] 前記硫化物固体電解質ガラスセラミクスに含まれる臭素原子の含有量（M_{Br}ｍｏｌ）とヨウ素原子の含有量（M_Iｍｏｌ）が、M_{Br}／M_I≦１．００の関係を満たす、請求項５に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項7] 固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、７．５モル％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項8] 原料における各元素の含有量から計算されるLi_2Sのモル分率（$I1_{Li2S}$）とP_2S_5のモル分率（$I1_{P2S5}$）との比（$I1_{Li2S}$／$I1_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下である、請求項１～７

のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項9] 誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置を用いて測定されるLi_2Sのモル分率（$I2_{Li2S}$）とP_2S_5のモル分率（$I2_{P2S5}$）との比（$I2_{Li2S}/I2_{P2S5}$）が、２．６０以上、３．３０以下である、請求項１～８のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項10] リチウム原子の含有量（ｍｏｌ）、リン原子原子の含有量（ｍｏｌ）、硫黄原子の含有量（ｍｏｌ）及びハロゲン原子の含有量（ｍｏｌ）の比（含有量比）が、リチウム原子：リン原子原子：硫黄原子：ハロゲン原子＝（３．２０～３．７０）：（０．７０～１．３０）：（３．００～５．００）：（０．２０～０．７０）である、請求項１～９のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項11] チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス。

[請求項12] 硫化リチウム（Li_2S）及び硫化リン（P_2S_5）を撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも一種により処理し、固体電解質（Ａ）を得ること、

前記固体電解質（Ａ）及びハロゲン化リチウムを撹拌、混合及び粉砕から選ばれる少なくとも１種により処理し、固体電解質（Ｂ）を得ること、

を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項13] 更に固体電解質（Ａ）を加熱することを含む、請求項１２に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

[請求項14] 更に固体電解質（Ｂ）を加熱することを含む、請求項１２又は１３に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

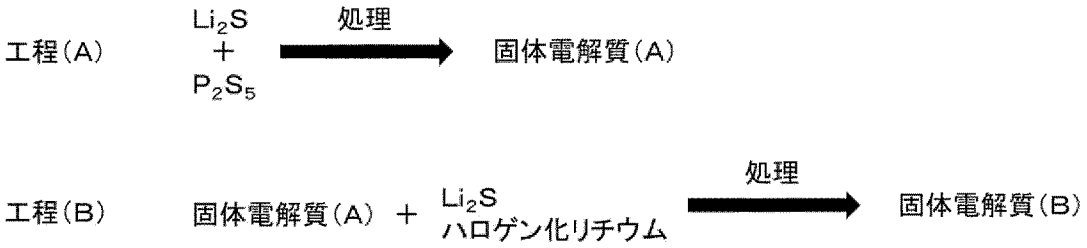
[請求項15] 前記固体電解質（Ｂ）の固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定から求められる$P_2S_6^{4-}$リン比率が、１５．０モル％以下である、請求項１２～１４の

いずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスの製造方法。

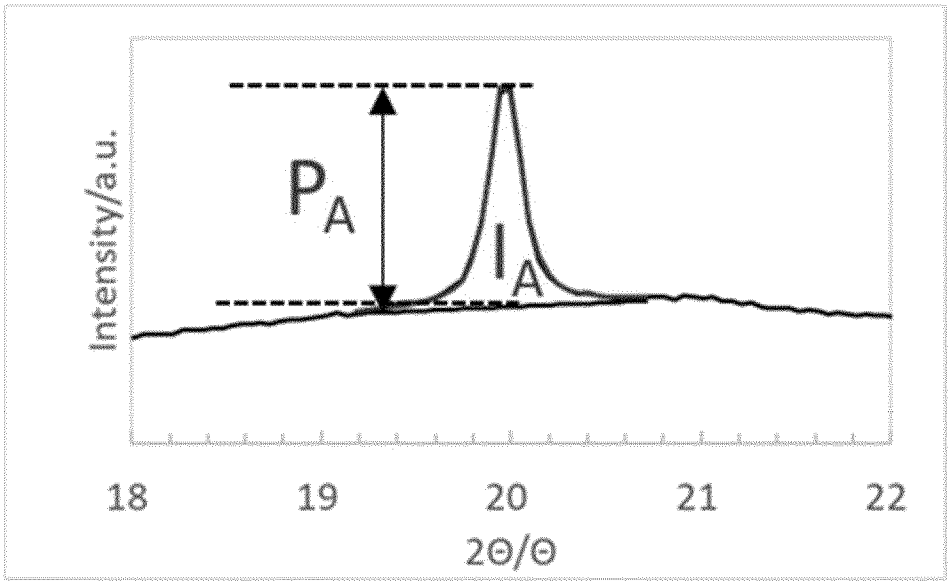
[請求項16] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクスと、電極活物質と、を含む、電極合材。

[請求項17] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質ガラスセラミクス及び請求項１６に記載の電極合材の少なくとも一方を含む、リチウムイオン電池。

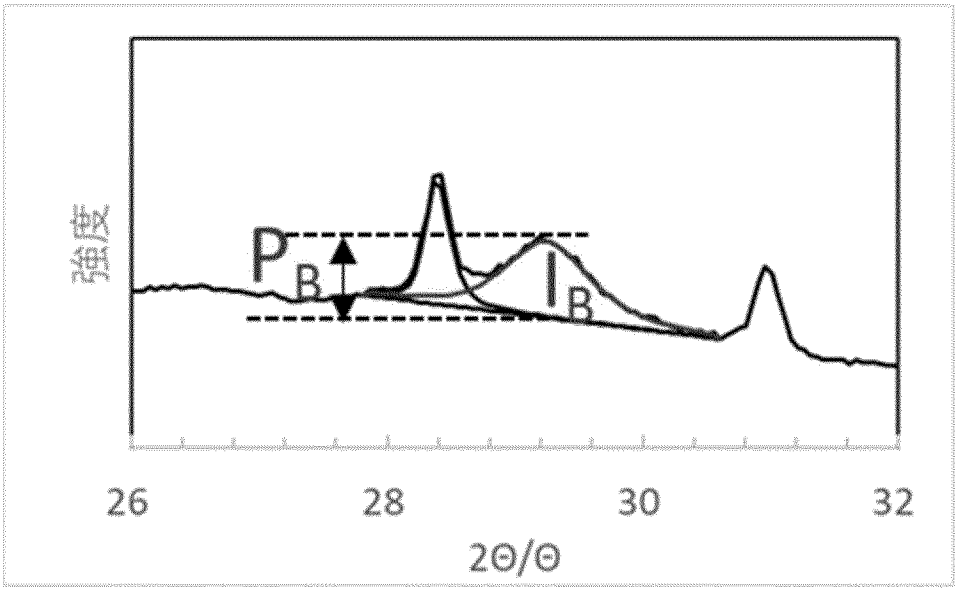
[図1]


工程(A)
Li_2S
＋
P_2S_5
処理
固体電解質(A)
工程(B)
固体電解質(A) ＋
Li_2S
ハロゲン化リチウム
処理
固体電解質(B)

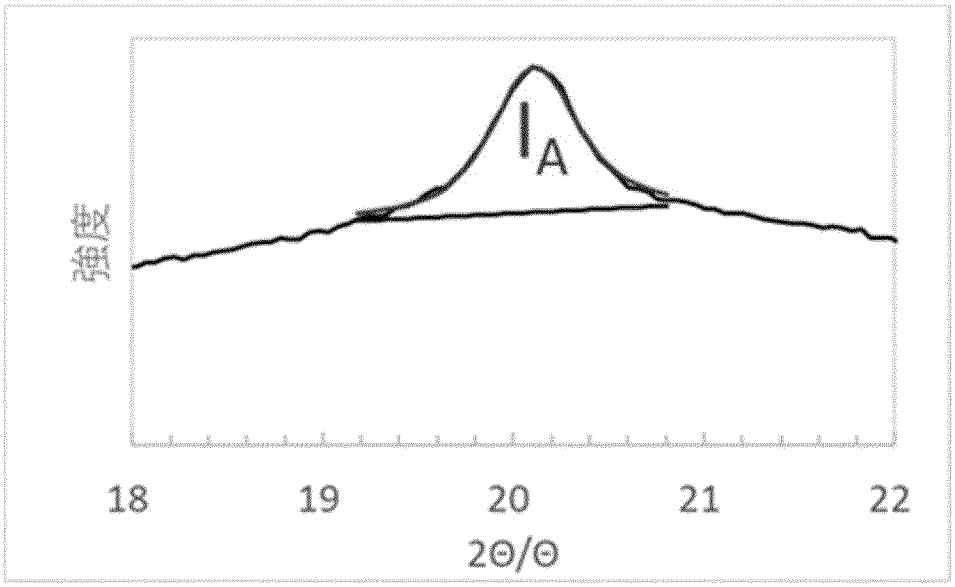
[図2]


Intensity/a.u.
P_A
I_A
18
19
20
21
22
2Θ/Θ

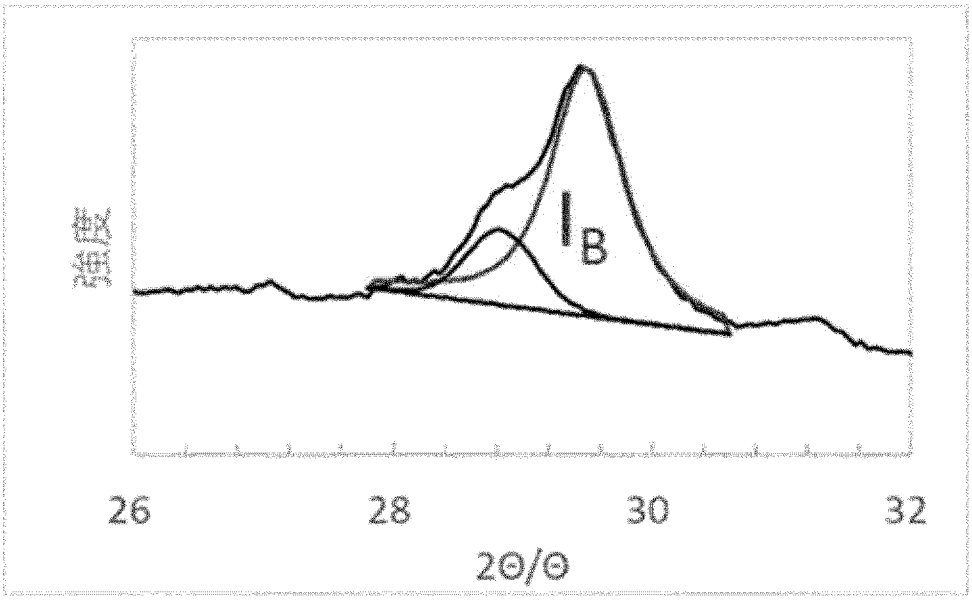
[図3]


強度
P_B
I_B
26
28
30
32
2Θ/Θ

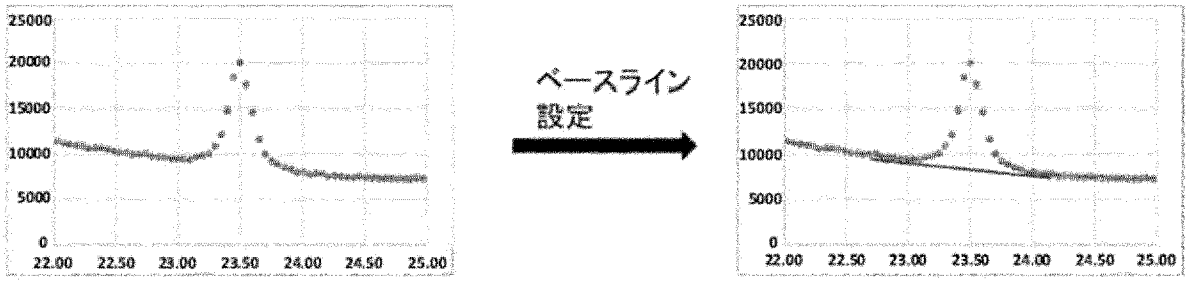
[図4]


I_A
18
19
20
21
22
2Θ/Θ

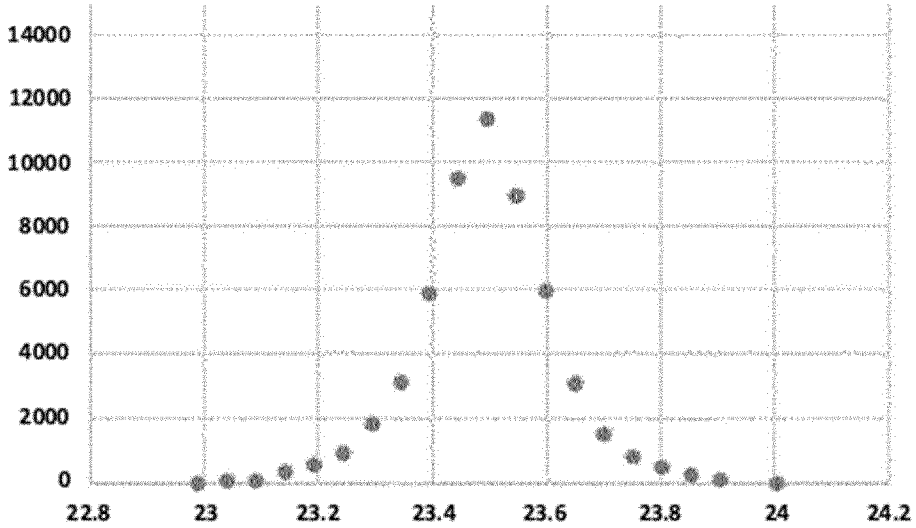
[図5]


I_B
26
28
30
32
2Θ/Θ

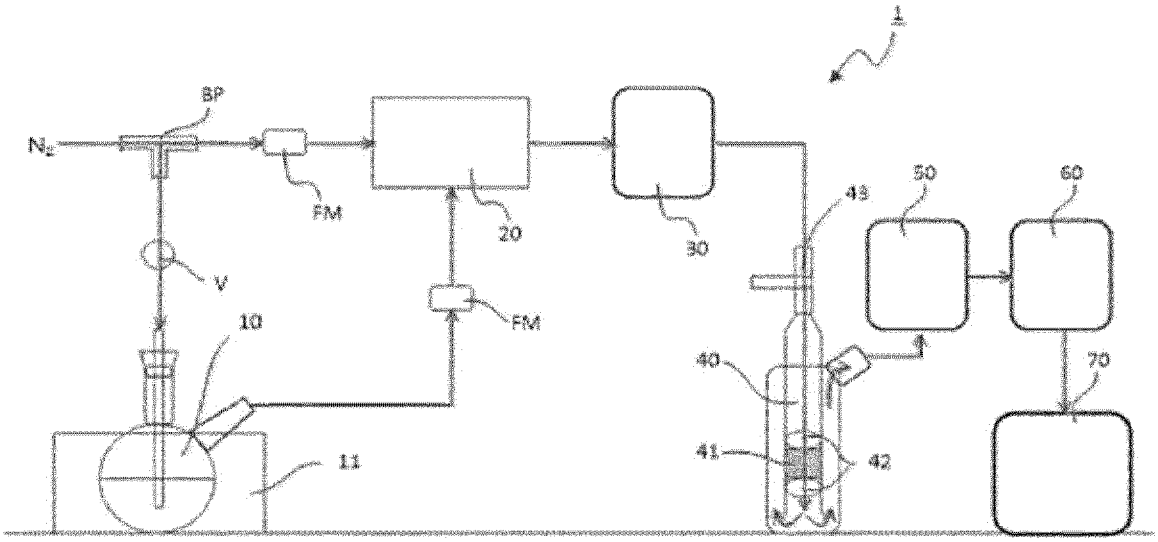
[図6]


25000
20000
15000
10000
5000
0
22.00
22.50
23.00
23.50
24.00
24.50
25.00
ベースライン
設定

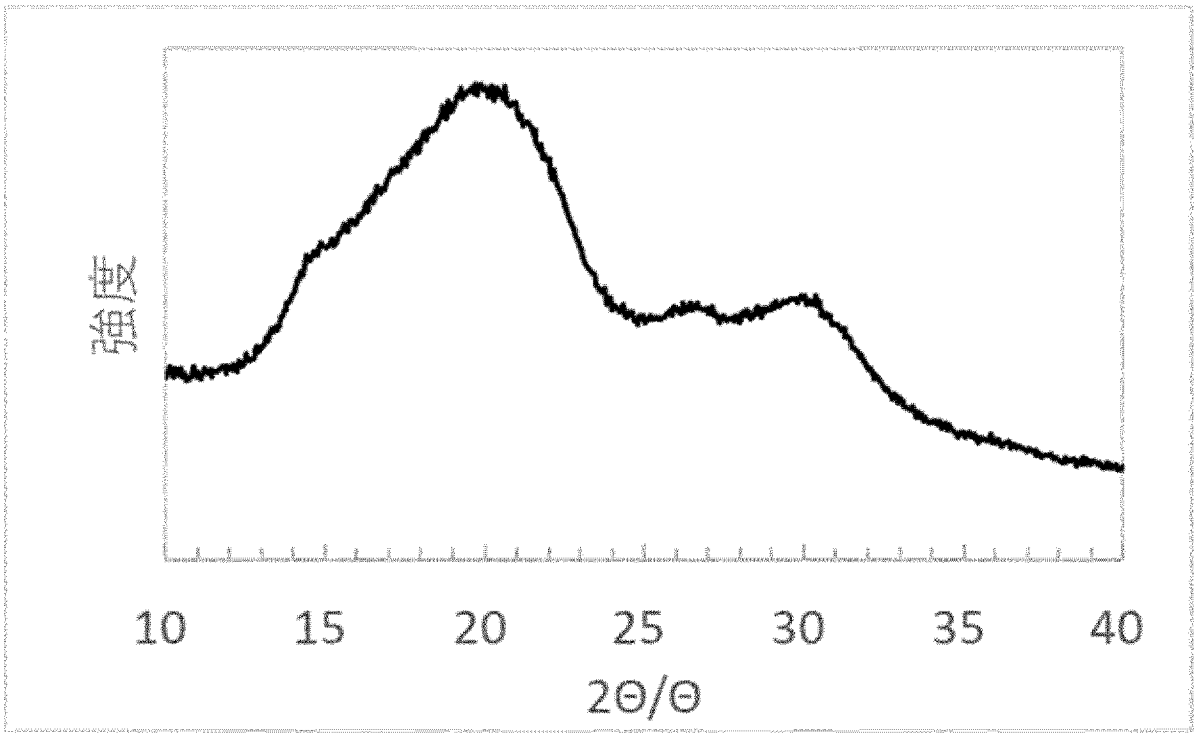
[図7]


14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
22.8
23
23.2
23.4
23.6
23.8
24
24.2

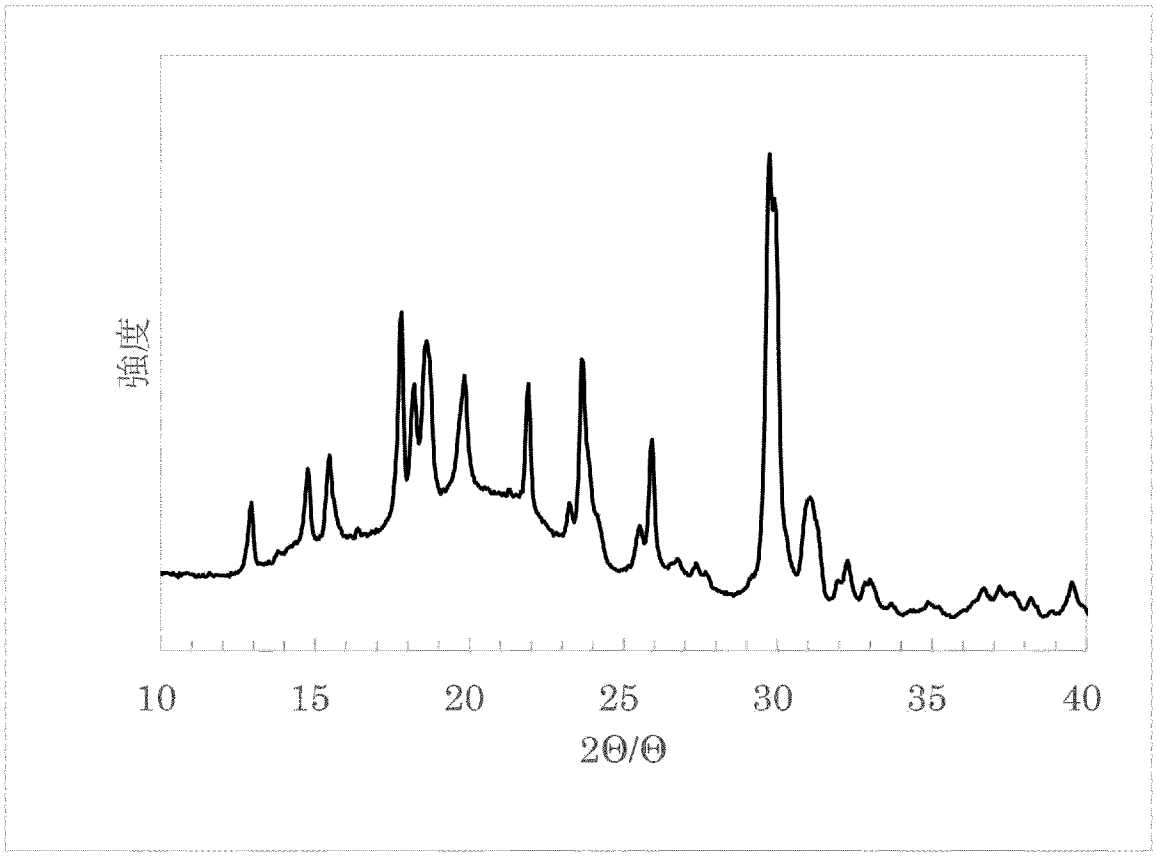
[図8]


1
BP
N_2
FM
20
30
43
50
60
V
10
FM
40
70
41
42
11

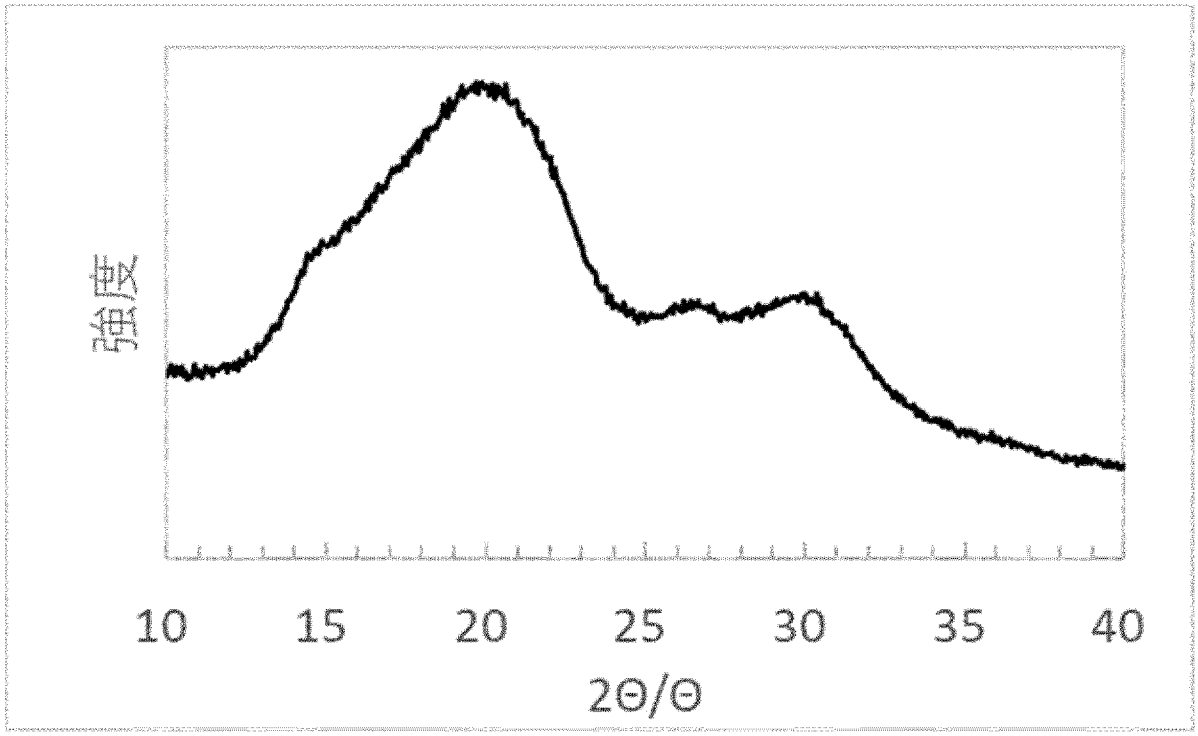
[図9]


強度
10
15
20
25
30
35
40
2Θ/Θ

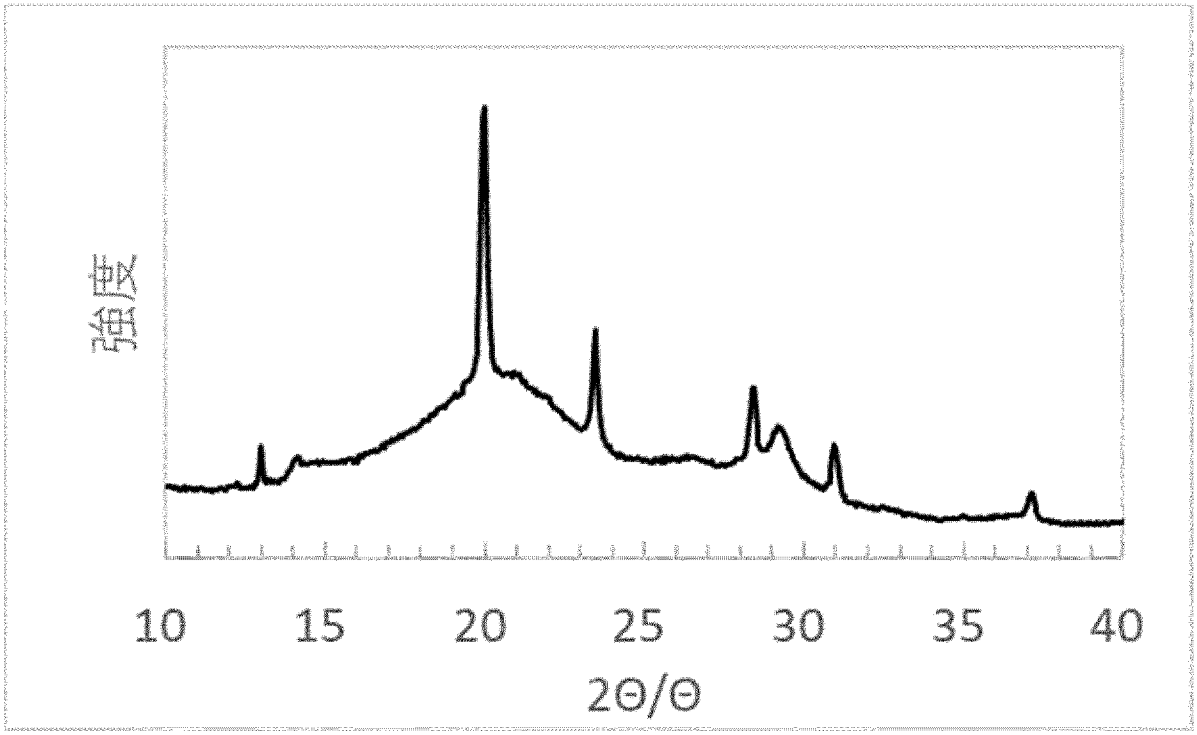
[図10]



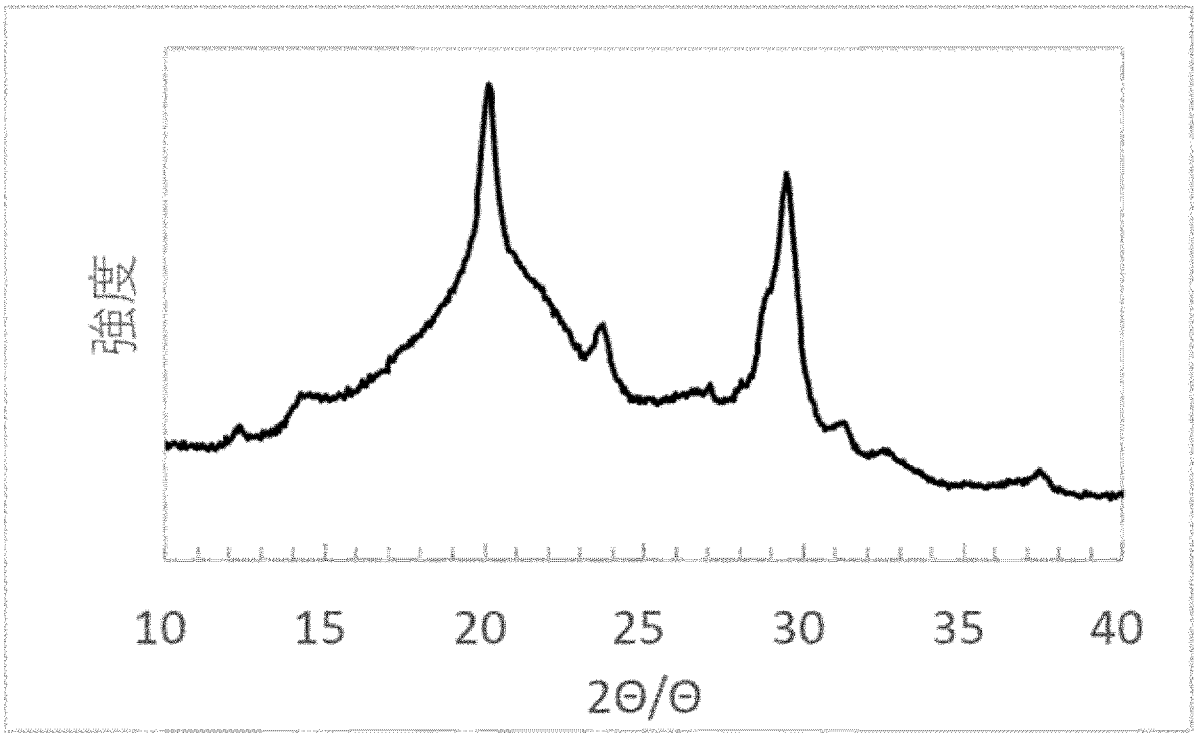
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/013168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/10(2006.01)i; ***C01B 25/14***(2006.01)i; ***H01B 1/06***(2006.01)i; ***H01B 13/00***(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/139***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i

FI: H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06 A

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)

H01B1/10; C01B25/14; H01B1/06; H01B13/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2021-180174 A (IDEMITSU KOSAN CO) 18 November 2021 (2021-11-18) paragraphs [0020]-[0176], fig. 1-14	1, 3-6, 11, 16-17
A	paragraphs [0020]-[0176], fig. 1-14	2, 7-10, 12-15
A	WO 2020/105737 A1 (IDEMITSU KOSAN CO) 28 May 2020 (2020-05-28) paragraphs [0014]-[0177], fig. 1-11	2, 7-10, 12-15
A	WO 2021/029229 A1 (IDEMITSU KOSAN CO) 18 February 2021 (2021-02-18) paragraphs [0011]-[0168], fig. 1-9	2, 7-10, 12-15
A	WO 2021/230281 A1 (IDEMITSU KOSAN CO) 18 November 2021 (2021-11-18) paragraphs [0013]-[0129], fig. 1-7	2, 7-10, 12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 June 2023	**20 June 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2023/013168

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-180174 A	18 November 2021	US 2021/0351434 A1 paragraphs [0052]-[0296], fig. 1-14	
WO 2020/105737 A1	28 May 2020	WO 2020/105736 A1 US 2021/0249685 A1 US 2021/0391596 A1 paragraphs [0032]-[0298], fig. 1-11 EP 3886122 A1 EP 3886119 A1 CN 112334999 A CN 112384993 A KR 10-2021-0091047 A KR 10-2021-0091046 A	
WO 2021/029229 A1	18 February 2021	US 2022/0255062 A1 paragraphs [0023]-[0284], fig. 1-9 KR 10-2022-0047254 A	
WO 2021/230281 A1	18 November 2021	JP 2021-184382 A US 2021/0408581 A1 paragraphs [0023]-[0217], fig. 1-5 CN 115516577 A KR 10-2023-0010639 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/013168

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 1/10(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i

FI: H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B1/10; C01B25/14; H01B1/06; H01B13/00; H01M4/13; H01M4/139; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2021-180174 A (出光興産株式会社) 18.11.2021 (2021-11-18) [0020]-[0176], 図1-14	1, 3-6, 11, 16-17
A	[0020]-[0176], 図1-14	2, 7-10, 12-15
A	WO 2020/105737 A1 (出光興産株式会社) 28.05.2020 (2020-05-28) [0014]-[0177], 図1-11	2, 7-10, 12-15
A	WO 2021/029229 A1 (出光興産株式会社) 18.02.2021 (2021-02-18) [0011]-[0168], 図1-9	2, 7-10, 12-15
A	WO 2021/230281 A1 (出光興産株式会社) 18.11.2021 (2021-11-18) [0013]-[0129], 図1-7	2, 7-10, 12-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
09.06.2023	20.06.2023

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

権限のある職員（特許庁審査官）
木村　励 5G 4092

電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2023/013168

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-180174 A	18.11.2021	US 2021/0351434 A1 [0052]-[0296], Figs.1-14	
WO 2020/105737 A1	28.05.2020	WO 2020/105736 A1 US 2021/0249685 A1 US 2021/0391596 A1 [0032]-[0298], Figs.1-11 EP 3886122 A1 EP 3886119 A1 CN 112334999 A CN 112384993 A KR 10-2021-0091047 A KR 10-2021-0091046 A	
WO 2021/029229 A1	18.02.2021	US 2022/0255062 A1 [0023]-[0284], Figs.1-9 KR 10-2022-0047254 A	
WO 2021/230281 A1	18.11.2021	JP 2021-184382 A US 2021/0408581 A1 [0023]-[0217], Figs.1-5 CN 115516577 A KR 10-2023-0010639 A	