

(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  
2024年4月11日(11.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/075618 A1

(51) 国際特許分類:  
H01B 13/00 (2006.01) H01G 11/56 (2013.01)  
C01B 25/14 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/035340

(22) 国際出願日: 2023年9月28日(28.09.2023)

(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 2022-162269 2022年10月7日(07.10.2022) 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: 清野 美勝 (SEINO Yoshikatsu); 〒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). 金子安延(KANEKO Yasunobu); 〒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 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S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))

(54) Title: SULFIDE SOLID ELECTROLYTE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質の製造方法

(57) Abstract: Provided is a sulfide solid electrolyte manufacturing method comprising a first step for mixing a raw-material-containing substance containing lithium atoms, phosphorus atoms, sulfur atoms, and halogen atoms in an organic solvent to obtain a mixture, a second step for radiating a microwave of 0.5 to 700 W/g onto the mixture to heat the mixture to 50-360°C, and a third step for cooling the mixture to 20-70°C, wherein the second and third steps are repeated two to 50 times. According to this method, it is possible to employ a liquid phase method, to reduce the heating temperature, to suppress granulation caused by heating so that a particle size is maintained, and to be capable of efficiently manufacturing sulfide solid electrolytes having an higher quality.

(57) 要約: 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原料含有物を、有機溶媒中で混合して混合物を得る第1工程と、前記混合物に0.5~700W/gのマイクロ波を照射して50~360°Cまで加熱する第2工程と、前記混合物を20~70°Cまで冷却する第3工程とを含み、かつ前記第2及び第3工程を2~50回繰り返す、硫化物固体電解質の製造方法により、液相法を採用し、加熱温度を低減し、かつ加熱による造粒を抑制して粒径を維持し、さらに高い品質を有する硫化物固体電解質を効率的に製造し得る、硫化物固体電解質の製造方法を提供する。



WO 2024/075618 A1

## 明 細 書

発明の名称： 硫化物固体電解質の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質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。中でもエネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン電池が注目を浴びている。

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ため、短絡時の温度上昇を抑制する安全装置の取付、短絡防止のための構造、材料面での改善が必要となる。これに対して、電解液を固体電解質にかえて、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の製造方法としては、固相法と液相法とに大別され、さらに液相法には、固体電解質材料を溶媒に完全に溶解させる均一法と、固体電解質材料を完全に溶解させず固液共存の懸濁液を経る不均一法とがある。

例えば固相法としては、硫化リチウム、五硫化二磷等の原料をボールミル、ビーズミル等の装置を用いてメカニカルミリング処理を行い、必要に応じて加熱処理をすることにより、非晶質又は結晶性の固体電解質を製造する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。また、液相法のうち、均一法としては、固体電解質を溶媒に溶解して再析出させる方法が知られ（例えば、特許文献2参照）、不均一法としては、極性非プロトン性溶媒を含む溶媒中で硫化リチウム等の固体電解質原料を反応させる方法が知られている（例えば、特許文献3及び4、非特許文献1参照）。

[0004] また、固体電解質の製造方法として、特許文献5、非特許文献2及び3には有機溶媒中で硫化リチウム及び五硫化ニリンにマイクロ波を照射して非晶性の $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 組成の電解質を作製することが開示されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2017/159667号パンフレット  
特許文献2：特開2014-191899号公報  
特許文献3：国際公開第2014/192309号パンフレット  
特許文献4：国際公開第2018/054709号パンフレット  
特許文献5：特開2020-15661号公報

### 非特許文献

- [0006] 非特許文献1：“CHEMISTRY OF MATERIALS”、2017年、第29号、1830-1835頁  
非特許文献2：“Journal of Materials Chemistry A”、2018年、第6号、21261-21265頁  
非特許文献3：“Journal of Materials Chemistry A”、2018年、第9号、400-405頁

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、液相法を採用し、加熱温度を低減し、かつ加熱による造粒を抑制して粒径を維持し、さらに高い品質を有する硫化物固体電解質を効率的に製造し得る、硫化物固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
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原料含有物を、有機溶媒中で混合して混合物を得る第1工程と、前記混合物に0.5～7

00W/gのマイクロ波を照射して50～360℃まで加熱する第2工程と、前記混合物を20～70℃まで冷却する第3工程とを含み、かつ前記第2及び第3工程を2～50回繰り返す、硫化物固体電解質の製造方法、である。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、液相法を採用し、加熱温度を低減し、かつ加熱による造粒を抑制して粒径を維持し、さらに高い品質を有する硫化物固体電解質を効率的に製造し得る、硫化物固体電解質の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1で得られた硫化物固体電解質のX線回折スペクトルである。  
[図2]実施例2で得られた硫化物固体電解質のX線回折スペクトルである。  
[図3]実施例3で得られた硫化物固体電解質のX線回折スペクトルである。  
[図4]実施例4で得られた硫化物固体電解質のX線回折スペクトルである。  
[図5]比較例1で得られた硫化物固体電解質のX線回折スペクトルである。

### 発明を実施するための形態

[0011] 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合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。

[0012] （本発明に至るために本発明者が得た知見）

本発明者らは、上記の課題を解決す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。

固相法は、固相反応が中心であり、固体電解質を純度よく得られやすいため高いイオン伝導度を実現しやすいが、大量生産に適していないという特徴がある。近年の全固体電池の実用化に向けて、工業生産に向けた大型化（量産化）を図ることが検討されており、汎用性や応用性に加えて簡便かつ大量に合成できる方法として液相法が注目されるようになっている。

[0013] 液相法では、硫化物固体電解質の結晶化度の向上等を目的として、焼成を

行うことが一般的である。とりわけ、アルジロナイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を作製する場合、400℃程度の高温による焼成が必要となる。そして、このような高温での焼成を行うと、造粒が生じることで粒径が焼成前に比べて大きくなるため、粉碎処理を行う必要が生じる場合があり、結果的には硫化物固体電解質のコスト高につながることになる。また、高温による焼成が必要になると、反応機器の腐食の促進等の問題が生じる場合があるため、設備費の増大による硫化物固体電解質のコスト高につながることもある。

[0014] 本発明者らは、上記特許文献2～4、非特許文献1等の開示される従来の液相法による硫化物固体電解質の製造方法では、焼成についての検討は特にされておらず、高温の焼成により造粒が生じ、粒径が大きくなるという問題の提起は一切ないことに着目した。また、硫化物固体電解質の中でも、アルジロナイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を得ようとする場合、これらの文献に開示される従来の液相法による製造方法、また上記非特許文献3に記載される製造方法からも分かるように、高温による焼成は不可避である。

[0015] そこで、本発明者らは、硫化物固体電解質の製造方法において、特に焼成の操作に関して鋭意研究を行ったところ、原料含有物を有機溶媒中で混合した混合物に対してマイクロ波照射を行うことにより、加熱温度を低く抑えることができ、また加熱による造粒を抑制することを見出すに至った。加熱温度の低減は、加熱にかかるエネルギーの低減につながるだけでなく、既述のように設備費の低減にもつながるものである。また加熱による造粒を抑制して粒径を維持し得ることは、加熱後の粉碎処理が不要となるため、製造の効率化、また低コスト化を図る上で、極めて有効である。

[0016] 特許文献5、非特許文献2及び3には、硫化物固体電解質においてマイクロ波照射を行うことが記載されているといえる。しかし、これらの文献に開示される製造方法において、マイクロ波照射は、いずれも $Li_2S$ 及び $P_2S_5$ を用いて $Li_3PS_4$ 組成の電解質（チオリン酸リチウム）を製造する際に採

用されるものであり、ハロゲン原子を含むものに対するマイクロ波照射は行われていない。また、特許文献5及び非特許文献2においては、マイクロ波照射によって非晶性の硫化物固体電解質を製造することは記載されているものの、例えばアルジロダイト型結晶構造を有するような、結晶性の硫化物固体電解質を製造するものではない。そして、非特許文献3には、既述のようにマイクロ波照射を行う一方、高温による焼成も行われていることが記載されている。

よって、従来の製造方法における焼成の操作にかえて、マイクロ波照射を行うという極めて簡便な操作によって、加熱温度を低減し、かつ加熱による造粒を抑制して粒径を維持した硫化物固体電解質を製造し得ることは、従来の製造方法に鑑みれば、驚くべき現象である。

[0017] 本明細書において、「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を意味する。本実施形態の製造方法により得られる「硫化物固体電解質」は、アルカリ金属原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含み、リチウム原子等のアルカリ金属原子に起因するイオン伝導度を有する固体電解質を意味する。なお、上記の「硫化物固体電解質」は、Ge、Na、K、Mg、Ca、Al、Si、Sb、Ti、Zr等の金属原子を含んでもよい。

[0018] 本明細書には、「硫化物固体電解質」には、結晶性硫化物固体電解質と、非晶性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、固体電解質由来のピークが観測される固体電解質であって、これらにおいての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、固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該固体電解質に由来する結晶構造であってもよい、ものである。そして、結晶性硫化物固体電解質は、上記のようなX線回折パターンを有していれば、その一部に非晶性硫化物固体電解質（「ガラス成分」とも称される。）が含まれていてもよいも

のである。したがって、結晶性硫化物固体電解質には、非晶性固体電解質（ガラス成分）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。

[0019] また、本明細書において、非晶性硫化物固体電解質（ガラス成分）とは、X線回折測定においてX線回折パターンが実質的に材料由来のピーク以外のピークが観測されないハローパターンであるもののことであり、固体電解質の原料由来のピークの有無は問わないものであることを意味する。

[0020] [硫化物固体電解質の製造方法]

本実施形態の第一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、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原料含有物を、有機溶媒中で混合して混合物を得る第1工程と、前記混合物に0.5～700W/gのマイクロ波を照射して50～360℃まで加熱する第2工程と、前記混合物を20～70℃まで冷却する第3工程とを含み、かつ前記第2及び第3工程を2～50回繰り返す、硫化物固体電解質の製造方法、である。

[0021] 従来、特に結晶性硫化物固体電解質を製造する場合は、焼成による結晶化の工程が必要となっていた。中でも、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を製造する場合、焼成の際の加熱温度は400℃程度と極めて高い温度が必要となるため、既述のように設備費の増大、造粒による粒径の増加、また加熱にかかるエネルギーの消費等が生じる場合があった。そこで、本発明者らは、焼成の操作について、マイクロ波照射による加熱を行うことに着目した。

[0022] マイクロ波照射による加熱は、マイクロ波を対象物質に照射することで、当該物質の温度を上昇させるものである。本発明者らは、マイクロ波照射の対象物質を加熱するという特徴を活用し、硫化物固体電解質の原料となる物質を含有する原料含有物を選択的に加熱して反応させることにより、反応系の全体としての温度を抑制することができないか、と考えた。そして、有機溶媒中において、マイクロ波照射により原料含有物を選択的に加熱すること

で、原料含有物の熱を有機溶媒で吸収し、反応系の全体としての温度を抑制できるのではないかと考えた。

また本発明者らは、原料含有物の温度を高く維持するだけでは、原料含有物中に含まれる固体電解質原料同士の反応が十分に進まず、原料含有物に対して特定の高出力のマイクロ波を照射している間に、固体電解質原料同士の反応が促進することを見出し、本発明に至った。

[0023] 本実施形態の製造方法は、マイクロ波を特定の出力で照射するという極めて簡便な操作を行うだけで、加熱温度を低減しながら硫化物固体電解質が得られるだけでなく、加熱による造粒を抑制して、粒径を維持し、さらに高品質の硫化物固体電解質が得られる、という製造方法である。そして、加熱温度を低減することで、設備費の低減につながるだけでなく、加熱にかかるエネルギーの消費を低減し得ることとなる。また、加熱による造粒を抑制して粒径を維持することで、加熱後の粉砕処理が不要となる。結果として、本実施形態の製造方法は、硫化物固体電解質の製造の効率化を図り、低コスト化を図りつつ、高い品質を有する硫化物固体電解質を得られるものとなる。

[0024] 本実施形態の第二の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記第2工程を行った後に、前記混合物にマイクロ波を照射して80～360℃の温度に1～300分維持する保温工程を有し、その後前記第3工程を行う上記第一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0025] 混合物を保温工程において所定の温度に維持することで、固体電解質原料同士の反応が促進され、より高品質の硫化物固体電解質が効率よく得られることが期待できる。

[0026] 本実施形態の第三の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記有機溶媒の25℃における誘電損率が、10.0以下である上記第一又は第二の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

第三の形態は、有機溶媒として所定の誘電損率を有するものを採用する、

というものである。

[0027] 物質がマイクロ波照射による電磁界におかれた際のエネルギー損失は、導電損失、誘電損失及び磁性損失の合計量となり、液体がマイクロ波照射による電磁界におかれた場合は、誘電損失が生じることで、電場のエネルギーが熱エネルギーに変換されて発熱することになる。すなわち、誘電損失が少ないほど、マイクロ波照射によるエネルギーを、より効率的に原料含有物に消費することができるといえる。

[0028] 誘電損率は、誘電損失と比例する関係にある損率であり、誘電損率と誘電損失とは、以下の関係を有する。

$$\text{誘電損失} = \pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2$$

( $f$  : 周波数 (1 / sec)、 $\varepsilon_0$  : 真空の誘電率、 $\varepsilon''$  : 物質の誘電率、 $|E|$  : 電界 (V / m) )

[0029] このように、誘電損率は、マイクロ波による加熱のしやすさを示す指標となり、誘電損率が小さいほど誘電損失は小さくなる。よって、本実施形態の製造方法において用いられる有機溶媒の誘電損率が、10.0以下であると、より選択的に原料含有物を加熱することができるため、より効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0030] 本実施形態の第四の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、前記有機溶媒の沸点が、50℃以上である上記第一～第三のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、である。

第四の形態は、有機溶媒として所定の沸点を有するものを採用する、というものである。

[0031] 有機溶媒の沸点が高いほど、原料含有物を選択的に加熱した際に有機溶媒が揮発する量を抑制することができ、有機溶媒において原料含有物をより均一に保持することができる。そのため、原料含有物を選択的に加熱しやすく、また有機溶媒の使用量を低減することが可能となる。

[0032] 本実施形態の第五の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、

前記有機溶媒が、芳香族系溶媒である上記第一～第四のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

第五の形態は、有機溶媒として、芳香族系溶媒、すなわち芳香環を有する有機溶媒を採用する、というものである。

[0033] 芳香環を有する有機溶媒である芳香族系溶媒は、上記第二及び第三の形態における性状、すなわち誘電損率及び沸点を満足しやすい。そのため、より効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0034] 本実施形態の第六の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記混合物に含まれる原料含有物の含有量が、1質量%以上20質量%以下である上記第一～第五のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0035] 第六の形態は、混合物に含まれる原料含有物の含有量を所定の範囲とするものである。有機溶媒の使用量を低減することができるため、より効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0036] 本実施形態の第七の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記第2工程において、前記混合物に130～700W/gのマイクロ波を照射する上記第一～第六のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0037] 第七の形態は、第2工程において照射するマイクロ波の出力を所定の範囲とするものである。第七の形態によれば、固体電解質原料同士の反応が効率よく促進され、より高い品質を有する硫化物固体電解質が得られる。

[0038] 本実施形態の第八の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記第2工程において、前記混合物を150～360℃まで加熱する上記第一～第七のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

本実施形態の第九の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記保温工程において、前記混合物を150～360℃まで加熱する上記  
第二～第八のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0039] 第八の形態は、混合物の温度を所定範囲内に加熱するものである。第九の  
形態は、混合物の温度を所定範囲内に保温するものである。

既述のように、例えばアルジロナイト型結晶構造を有する硫化物固体電解  
質を製造しようとする、従来の製造方法によれば400℃程度の高温によ  
る焼成が必要となる。しかし、本実施形態の製造方法によれば、150℃以  
上360℃以下という低温の条件であっても、アルジロナイト型結晶構造を  
有する硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0040] 本実施形態の第十の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記保温工程において、前記混合物を、前記温度に1～240分間維持す  
る上記第一～第九のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0041] 第十の形態は、前記保温工程における混合物の温度を前記の範囲内に維持  
する時間を所定範囲内とするものである。混合物の温度を保持する時間を所  
定の範囲内とすることで、より効率的に、かつ品質の優れた硫化物固体電解  
質を製造することが可能となる。

[0042] 本実施形態の第十一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記第2及び第3工程を繰り返す回数が、2～20回である上記第一～第  
十のいずれか一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法、  
である。

[0043] 第十一の形態は、第2及び第3工程を繰り返す回数を、生産性と硫化物固  
体電解質の品質を両立する観点から所定の範囲内とするものである。

[0044] 本実施形態の第十二の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、  
前記硫化物固体電解質が、アルジロナイト型結晶構造を有する結晶性硫化  
物固体電解質である上記第一～第十一のいずれか一の形態に係る硫化物固体

電解質の製造方法、  
である。

[0045] 第十二の形態は、得られる硫化物固体電解質が、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質である、というものである。既述のようにアルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質は、従来の製造方法によれば400℃程度の高温による焼成が必要となる。しかし、本実施形態の製造方法によれば、加熱温度を50℃以上360℃以下と低減することが可能となる。すなわち、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を製造する場合に、本実施形態の製造方法の特長をより活用することが可能となる。

[0046] [混合物を得ること]

本実施形態の製造方法は、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原料含有物を、有機溶媒中で混合して混合物を得ること、を含む。以下、混合物を得ることについて、原料含有物から説明する。

[0047] (原料含有物)

原料含有物は、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ものである。原料含有物としては、これらの原子を含むものであれば特に制限はなく、これらの原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む物質を、原料として単独で、又は複数種を含有する含有物が挙げられる。リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む物質から選ばれる二種以上の物質を含む含有物であることが好ましい。よって、本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、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ものとなる。

[0048] 原料として用い得る物質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子の少なくとも一種の原子を含むものであり、より具体的には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等の硫化アルカリ金属；フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム等のハロゲン化リチウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化ナトリウ

ム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化ナトリウムなどのハロゲン化アルカリ金属；三硫化ニリン（ $P_2S_3$ ）、五硫化ニリン（ $P_2S_5$ ）等の硫化リン；各種フッ化リン（ $PF_3$ 、 $PF_5$ ）、各種塩化リン（ $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 、 $P_2Cl_4$ ）、各種臭化リン（ $PBr_3$ 、 $PBr_5$ ）、各種ヨウ化リン（ $PI_3$ 、 $P_2I_4$ ）等のハロゲン化リン；フッ化チオホスホリル（ $PSF_3$ ）、塩化チオホスホリル（ $PSCl_3$ ）、臭化チオホスホリル（ $PSBr_3$ ）、ヨウ化チオホスホリル（ $PSI_3$ ）、二塩化フッ化チオホスホリル（ $PSCl_2F$ ）、二臭化フッ化チオホスホリル（ $PSBr_2F$ ）等のハロゲン化チオホスホリル；などの上記四種の元素から選ばれる少なくとも二種の元素からなる化合物、フッ素（ $F_2$ ）、塩素（ $Cl_2$ ）、臭素（ $Br_2$ ）、ヨウ素（ $I_2$ ）等のハロゲン単体、好ましくは臭素（ $Br_2$ ）、ヨウ素（ $I_2$ ）が代表的に挙げられる。

[0049] 上記以外の原料として用い得る化合物としては、例えば、上記四種の原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含み、かつ該四種の原子以外の原子を含む化合物、より具体的には、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物；硫化ケイ素、硫化ゲルマニウム、硫化ホウ素、硫化ガリウム、硫化スズ（ $SnS$ 、 $SnS_2$ ）、硫化アルミニウム、硫化亜鉛等の硫化金属；リン酸ナトリウム、リン酸リチウム等のリン酸化合物；ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化ゲルマニウム、ハロゲン化ヒ素、ハロゲン化セレン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化テルル、ハロゲン化ビスマス等のハロゲン化金属；オキシ塩化リン（ $POCl_3$ ）、オキシ臭化リン（ $POBr_3$ ）等のオキシハロゲン化リン；などが挙げられる。

[0050] 本実施形態において、ハロゲン原子としては、得ようとする硫化物固体電解質によってかわり得るため一概にはいえないが、より容易に高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を得る観点から、ハロゲン原子の中でも塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましい。また、これらの原子は単独で、又は複数種を組み合わせて用いてもよい。

また、例えば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硫化物固体電解質を得ようとする場合は、臭素原子、ヨウ素原子がより好ましく、またアルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を得ようとする場合は、塩素原子、臭素原子がより好ましい。

[0051] 本実施形態において、より容易に高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を得る観点から、原料に用い得る物質としては、上記の中でも、硫化リチウム、硫化ナトリウム等の硫化アルカリ金属、三硫化二リン ( $P_2S_3$ )、五硫化二リン ( $P_2S_5$ ) 等の硫化リン、フッ素 ( $F_2$ )、塩素 ( $Cl_2$ )、臭素 ( $Br_2$ )、ヨウ素 ( $I_2$ ) 等のハロゲン単体、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム等のハロゲン化リチウムが好ましく、硫化アルカリ金属の中でも硫化リチウムが好ましく、硫化リンの中でも五硫化二リンが好ましい。

[0052] 既述のようにハロゲン原子を含む原料については、得ようとする硫化物固体電解質によってかわり得るため一概にはいえないが、ハロゲン単体の中でも塩素 ( $Cl_2$ )、臭素 ( $Br_2$ )、ヨウ素 ( $I_2$ ) が好ましく、ハロゲン化リチウムの中でも塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムが好ましい。さらに、チオリシコンリージョンII型結晶構造を有する硫化物固体電解質を得ようとする場合、ハロゲン単体としては、臭素 ( $Br_2$ )、ヨウ素 ( $I_2$ ) がより好ましく、ハロゲン化リチウムとしては臭化リチウム、ヨウ化リチウムがより好ましい。また、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質を得ようとする場合、ハロゲン単体としては、塩素 ( $Cl_2$ )、臭素 ( $Br_2$ ) がより好ましく、ハロゲン化リチウムとしては塩化リチウム、臭化リチウムがより好ましい。

[0053] 原料に用い得る物質の組合せとしては、好ましくは硫化リチウム、硫化リン及びハロゲン化リチウムの組合せ、硫化リチウム、硫化リン及びハロゲン単体の組合せ、より好ましくは硫化リチウム、硫化リン及びハロゲン化リチウムの組合せである。ここで、硫化リンとしては五硫化二リンが好ましく、またハロゲン化リチウム、ハロゲン単体としては、既述のように、得ようと

する硫化物固体電解質に応じて選択すればよい。

[0054] また、本実施形態において、原料として用い得る化合物としては、 $PS_4$ ユニット等を含む $Li_3PS_4$ 等の硫化物固体電解質も好ましく挙げられる。本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質に主構造として存在する $Li_3PS_4$ 等のリチウムを含む構造体を原料として用いることで、上記の硫化リチウム等の化合物を原料として用いて、化合物同士の反応により合成しつつ硫化物固体電解質を形成する場合に比べて、当該構造体の構成比率を高くする、すなわち $PS_4$ 分率を向上させることができ、また高いイオン伝導度が得られる。

[0055] 本実施形態において、原料として用いる化合物に採用し得る硫化物固体電解質（以下、「原料硫化物固体電解質」とも称する。）としては、分子構造として $Li_3PS_4$ 構造を有する非晶性硫化物固体電解質（「非晶性 $Li_3PS_4$ 」とも称される。）、又は結晶性硫化物固体電解質（「結晶性 $Li_3PS_4$ 」とも称される。）等が好ましく挙げられる。また、「非晶性硫化物固体電解質」として後述する、ハロゲン原子を含む構造を有する非晶性の硫化物固体電解質、又は結晶性硫化物固体電解質、またこれらに準ずる前駆体（後述する「仮焼物」等）を用いることもできる。

また高いイオン伝導度を得ることを考慮すると、原料硫化物固体電解質としては、 $Li_4P_2S_7$ 構造を含まない非晶性又は結晶性の硫化物固体電解質が好ましい。これらの原料硫化物固体電解質は、例えばメカニカルミリング法、スラリー法、熔融急冷法等の従来より存在する製造方法により製造したものをを用いることができ、市販品を用いることもできる。また、原料を完全に溶解させ合成する溶液法により製造したものも用いることもできる。

[0056] 原料として用いる硫化物固体電解質（原料硫化物固体電解質）は、非晶性であっても、結晶性であってもよく、非晶性のものと結晶性のものとが含まれたものであってもよい。いずれとしても、ハロゲン原子を含む化合物を原料として用いる場合、ハロゲン原子の分散性が向上し、ハロゲン原子と固体電解質中のリチウム原子、硫黄原子及びリン原子との結合が生じやすくなり

、結果としてより高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を得ることができる。

[0057] 本実施形態において、原料として硫化リチウムが用いられる場合、硫化リチウムは粒子であることが好ましい。

硫化リチウム粒子の平均粒径( $D_{50}$ )は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。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、上記の原料として例示したもののうち固体の原料については、上記硫化リチウム粒子と同じ程度の平均粒径を有するものが好ましい、すなわち上記硫化リチウム粒子の平均粒径と同じ範囲内にあるものが好ましい。原料となる化合物の粒径は、必要に応じて粉砕等を行い、調整してもよい。

[0058] 原料として、硫化リチウムと、五硫化ニリン及びハロゲン化リチウムと、を用いる場合、硫化リチウム及び五硫化ニリンの合計に対する硫化リチウムの割合は、得ようとする硫化物固体電解質に応じてかわり得るため一概にはいえないが、より高い化学的安定性を得る観点、また高いイオン伝導度を得る観点から、好ましくは60mol%以上、より好ましくは65mol%以上、更に好ましくは68mol%以上であり、上限として好ましくは85mol%以下、より好ましくは83mol%以下、更に好ましくは80mol%以下である。

[0059] 硫化リチウム、五硫化ニリン、ハロゲン化リチウム、必要に応じて用いられる他の原料を用いる場合の、これらの合計に対する硫化リチウム及び五硫化ニリンの含有量は、好ましくは55mol%以上、より好ましくは58mol%以上、更に好ましくは60mol%以上であり、上限として好ましくは100mol%以下、より好ましくは90mol%以下、更に好ましくは

80 mol%以下、より更に好ましくは70 mol%以下である。

[0060] ハロゲン化リチウムとして、臭化リチウムとヨウ化リチウムとを組合せて用いる場合、高いイオン伝導度を得る観点から、臭化リチウム及びヨウ化リチウムの合計に対する臭化リチウムの割合は、好ましくは1 mol%以上、より好ましくは20 mol%以上、更に好ましくは40 mol%以上、より更に好ましくは50 mol%以上であり、上限として好ましくは99 mol%以下、より好ましくは90 mol%以下、更に好ましくは80 mol%以下、より更に好ましくは70 mol%以下である。

また、ハロゲン化リチウムとして、臭化リチウムと塩化リチウムとを組合せて用いる場合の、臭化リチウム及び塩化リチウムの合計に対する臭化リチウムの割合は、上記臭化リチウム及びヨウ化リチウムの合計に対する臭化リチウムの割合と同様である。

[0061] [有機溶媒]

本実施形態の製造方法において、上記原料含有物を、有機溶媒中で混合する。原料含有物の混合において用いられる溶媒としては、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。

[0062] 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、脂環式炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒が挙げられる。

[0063] 脂肪族炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の飽和脂肪族炭化水素、またペンテン、ヘキセン等の上記飽和脂肪族炭化水素に対応する不飽和脂肪族炭化水素等が挙げられ、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、またシクロヘキセン、メチルシクロヘキセン等の上記飽和脂環式炭化水素に対応する不飽和脂肪族炭化水素等が挙げられる。

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、ビフェニル、ナフタレン

、テトラヒドロナフタレン（テトラリン、シクロヘキシルベンゼン）、アントラセン等が挙げられる。

[0064] また、上記炭化水素溶媒の他、炭素原子、水素原子以外の原子、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む溶媒も挙げられる。

ヘテロ原子として酸素原子を含む溶媒としては、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、ケトン系溶媒が好ましく挙げられる。

[0065] 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（ジフェニルオキサイド）等の芳香族エーテルが好ましく挙げられる。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] ヘテロ原子として窒素原子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。

例えば、アミノ基を有する溶媒（アミン溶媒）としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、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、シクロヘキサレンジアミン、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、ピリジン、メチルピリジン、ジメチルピリジン、メチルエチルピリジン、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、ジメチルアニリン等の芳香族アミンが好ましく挙げられる。

[0069] また、ニトリル基を有する溶媒（ニトリル溶媒）としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、3-クロロプロピオニトリル、ベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、tert-ブチロニトリル、イソブチロニトリル、アクリロニトリル、シクロヘキシルニトリル、カプロニトリル、イソカプロニトリル、マロノニトリル、フマルニトリル等が好ましく挙げられ、その他ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン等の窒素原子を含む溶媒も好ましく挙げられる。

[0070] ヘテロ原子としてハロゲン原子を含む溶媒として、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romoベンゼン等が好ましく挙げられる。

また、硫黄原子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。

[0071] 有機溶媒の使用量は、上記の原料含有物の全量と有機溶媒との合計量に対する原料含有物の全量の含有量として、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、より更に好ましくは8質量%以上であり、上限として好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは12質量%以下、となるような使用量である。有機溶媒の使用量が上記範囲内であると、原料含有物が有機溶媒中で均一に保持されやすくなるため、マイクロ波照射により原料含有物が選択的に加熱されやすくなり、より効率的に硫化物固体電解質を製造することができる。

[0072] (有機溶媒の誘電損率及び沸点)

本実施形態の製造方法において用いられる有機溶媒としては、上記の有機溶媒の中でも、25℃における誘電損率が10.0以下のものが好ましい。誘電損率が10.0以下の有機溶媒を用いることで、より選択的に原料含有物を加熱することができるため、より効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となるからである。このような観点から、有機溶媒の誘電損率としては、より好ましくは8.0以下、更に好ましくは5.0以下、より更に好ましくは1.0以下、特に好ましくは0.5以下であり、下限としては特に制限はなく、通常0.01以上である。

本明細書における誘電損率は、2.45GHzでの25℃における誘電損率であり、常法に基づき測定した測定値である。例えば、誘電率測定装置（例えば、LCRメータやインピーダンスマテリアルアナライザ、ネットワークアナライザ、TDR測定装置、パルスTHz分光法等の各種装置）を用いて、比誘電率及び誘電正接を測定し、誘電損率を算出することができる。

[0073] 本実施形態の製造方法において用いられる有機溶媒としては、上記の有機溶媒の中でも、沸点が50℃以上のものが好ましい。沸点が50℃以上であると、原料含有物を選択的に加熱した際の有機溶媒の揮発量を抑制し、また有機溶媒において原料含有物をより均一に保持することができるので、原料含有物を選択的に加熱しやすく、また有機溶媒の使用量を低減することが可能となるからである。このような観点から、有機溶媒の沸点としては、より好ましくは65℃以上、更に好ましくは75℃以上、より更に好ましくは100℃以上、特に好ましくは200℃以上である。

[0074] 上記例示した有機溶媒のうち、芳香族炭化水素溶媒、芳香族エーテル溶媒、芳香族エステル溶媒等の芳香環を有する芳香族系溶媒、また脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、エーテル溶媒（上記芳香族エーテル溶媒を除く。）、エステル溶媒（上記芳香族エステル溶媒を除く。）、アミノ基を有する溶媒（アミン溶媒）、ハロゲン原子を含む溶媒がより好ましく、これらの中でも芳香環を有する芳香族系溶媒が特に好ましい。これらの有機溶媒は、上記の誘電損率及び沸点の条件を満足しやすいものであり、選択的に原料含有物を加熱しやすく、より効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0075] 芳香族系溶媒としては、芳香族炭化水素溶媒及び芳香族エーテルから選択されるものが好ましく、芳香族エーテルがより好ましい。また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、ビフェニル、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン（テトラリン、シクロヘキシルベンゼン）が好ましく、また芳香族エーテルとしては、ジフェニルエーテル（ジフェニルオキサイド）が好ましい。

[0076] 脂肪族炭化水素としてはペンタン、ヘキサンが好ましく、脂環式炭化水素としては、シクロヘキサンが好ましい。

エーテル溶媒（上記芳香族エーテル溶媒を除く。）としては、脂肪族エーテル、脂環式エーテルが好ましく、中でもジエチルエーテル、テトラヒドロフランが好ましい。エステル溶媒（上記芳香族エステル溶媒を除く。）とし

ては、脂肪族エステルが好ましく、中でも酢酸エチルが好ましい。

[0077] アミノ基を有する溶媒（アミン溶媒）としては、脂肪族アミン、複素環式アミンが好ましく、中でもトリエチルアミン、ピリジンが好ましい。

また、ハロゲン原子を含む溶媒としては、ジクロロメタンが好ましい。

[0078] [第1工程]

上記第1工程は、上記原料含有物を、上記有機溶媒中で混合して、混合物を得る工程である。このようにして得られる混合物は、有機溶媒中に原料含有物が分散された、スラリー（懸濁液）となる。混合して混合物とすることで、有機溶媒中において原料含有物をより均一に保持することができるので、原料含有物を選択的に加熱しやすくなり、効率的に硫化物固体電解質を製造することが可能となる。

[0079] 上記第1工程は、例えば混合機を用いて行うことができる。また、攪拌機、粉砕機等を用いて行うこともできる。攪拌機を用いても原料の混合は起こり得るし、また粉砕機により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。すなわち、混合物は、原料含有物を、有機溶媒中で、攪拌、混合、粉砕、又はこれらのいずれかを組合せた処理を行うことで得られ得るものである、ともいえる。

本実施形態の製造方法において、混合は、攪拌機、混合機、粉砕機のいずれを用いて行ってもよいが、効率的に有機溶媒中に原料含有物が分散されたスラリー（懸濁液）を得る観点から、攪拌機、混合機のいずれかを用いることが好ましく、混合機を用いることがより好ましい。

[0080] 攪拌機、混合機としては、例えば反応槽内に攪拌翼を備えて攪拌（攪拌による混合、攪拌混合とも称し得る。）ができる機械攪拌式混合機が挙げられる。機械攪拌式混合機としては、高速攪拌型混合機、双腕型混合機等が挙げられる。また、高速攪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。

[0081] 機械攪拌式混合機において用いられる攪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。

[0082] 機械攪拌式混合機を用いる場合、攪拌翼の回転数は、反応槽内の流体の容量、温度、攪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5 rpm以上400 rpm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、10 rpm以上300 rpm以下が好ましく、15 rpm以上250 rpm以下がより好ましく、20 rpm以上200 rpm以下が更に好ましい。

[0083] 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40~375時間である。

[0084] 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、媒体攪拌式粉砕機に大別される。容器駆動式粉砕機としては、攪拌槽、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、媒体攪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、アクマイザー、サンドグラインダー等の攪拌槽型粉砕機；ビスコムル、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、ビーズミルが好ましく、中でも遊星型のものが好ましい。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 上記ボールミル、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20.0mmφ以下、好ましくは15.0mmφ以下、より好ましくは10.0mmφ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。

[0089] 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。

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0.5時間以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは5時間以上、更に好ましくは10時間以上であり、上限としては通常100時間以下、好ましくは72時間以下、より好ましくは48時間以下、更に好ましくは36時間以下である。

[0090] 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、攪拌、粉砕、これらのいずれか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。

[0091] 混合により得られる混合物に含まれる原料含有物の含有量は、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、より更に好ましくは8質量%以上であり、上限として好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは12質量%以下である。原料含有物の含有量が上記範囲内であると、原料含有物が有機溶媒中で均一に保持されやすくなるため、マイクロ波照射により原料含有物が選択的に加熱されやすくなり、より効率的に硫化物固体電解質を製造することができる。

[0092] [第2工程]

上記第2工程においては、上記第1工程で得られた混合物に0.5~700W/gのマイクロ波を照射して50~360℃まで加熱する。原料含有物及び有機溶媒を含む混合物にマイクロ波照射を行うことで、原料含有物が選択的に加熱され、固体電解質原料同士の反応が促進される。

[0093] マイクロ波を照射するマイクロ波発生装置としては、例えば、マイクロ波

を発振する高周波発振器を備えた照射装置を使用することができ、規模が小さければ市販されている電子レンジ等を使用することもできる。

[0094] マイクロ波の周波数としては、0.3 GHz以上3000 GHz以下程度の範囲内とすれば特に制限はなく、より効率的に原料含有物を加熱すること、またマイクロ波発生装置の入手の容易さ等を考慮すると、好ましくは0.5 GHz以上、より好ましくは1.0 GHz以上、更に好ましくは1.5 GHz以上であり、上限として好ましくは100 GHz以下、より好ましくは10.0 GHz以下、更に好ましくは6.0 GHz以下である。

[0095] 出力は、マイクロ波照射の対象となる混合物に含まれる有機溶媒の種類、混合物の量等に応じて変わり得るため一概にはいえないが、より効率的に原料含有物を加熱することを考慮すると、0.5~700 W/gであることを要し、好ましくは60 W/g以上、より好ましくは100 W/g以上、更に好ましくは130 W/g以上であり、上限は700 W/g以下であることを要し、より好ましくは300 W/g以下、更に好ましくは280 W/g以下である。

[0096] 第2工程におけるマイクロ波の照射時間は、混合物の温度を50~360℃まで昇温し得る時間であればよく、マイクロ波照射の対象となる混合物に含まれる有機溶媒の種類、混合物の量等に応じて変わり得るため一概にはいえないが、好ましくは1分以上、より好ましくは2分以上、更に好ましくは3分以上であり、上限として好ましくは360分以下、より好ましくは300分以下、更に好ましくは240分以下である。

[0097] マイクロ波照射による加熱温度は、得ようとする硫化物固体電解質の組成、非晶性のものを得ようとするのか、結晶性の硫化物固体電解質を得ようとするかによって変わり得るため、一概にはいえないが、混合物の温度として、50~360℃であり、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上、更に好ましくは230℃以上であり、上限として好ましくは350℃以下、より好ましくは310℃以下、更に好ましくは275℃以下である。

[0098] マイクロ波照射による加熱温度については、既述のように得ようとする硫化物固体電解質の組成、非晶性か結晶性かによって変わり得る。すなわち、マイクロ波照射による加熱温度によって、非晶性の硫化物固体電解質とするか、結晶性の硫化物固体電解質とするか、を制御することができる。

[0099] 例えば、得られる原料硫化物固体電解質の結晶化に必要な温度、すなわち当該非晶性の硫化物固体電解質を、示差熱分析装置（D T A 装置）を用いて、10℃/分の昇温条件で示差熱分析（D T A）を行い、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度を結晶化温度とする。そして、マイクロ波照射による加熱の対象となる上記混合により得られた混合物中の原料含有物の温度が、結晶化温度よりも高い温度となるように加熱すれば、結晶性の硫化物固体電解質が得られ、結晶化温度よりも低い温度となるように加熱すれば、非晶性の硫化物固体電解質が得られる。

[0100] 結晶性の硫化物固体電解質を製造する場合、より安定して、かつ効率的に結晶性の硫化物固体電解質を得る観点から、原料含有物の温度として、結晶化温度に対して、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは20℃以上の範囲とすればよく、上限としては特に制限はないが、40℃以下程度とすればよい。

他方、非晶性の硫化物固体電解質を製造する場合、より安定して、かつ効率的に非晶性の硫化物固体電解質を得る観点から、原料含有物の温度として、結晶化温度に対して、好ましくは5℃以下、より好ましくは10℃以下、更に好ましくは20℃以下の範囲であって、かつ混合物に含まれる有機溶媒の沸点以上とすればよく、下限としては混合物に含まれる有機溶媒の沸点以上であれば特に制限はないが、例えば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−40℃以上程度とすればよい。

[0101] 本実施形態の製造方法において、既述のように原料含有物を選択的に加熱することから、原料含有物自体の温度は有機溶媒の温度（混合物の温度と同じものと考えられる。）よりも高いと考えられる。そのため、本実施形態の製造方法において、上記混合により得られる混合物の温度は把握できるが、

混合物中の原料含有物の温度は混合物の温度から間接的に把握することとなる。

[0102] 後述する実施例によれば、混合物の温度を250℃とすることで、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質が得られている。アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質は、既述のように従来法によれば400℃程度の高温による焼成が必要であることを考慮すると、原料含有物自体の温度は、混合物の温度+150℃程度になっていると考えることができる。厳密には、混合物中の有機溶媒の種類、その含有量等によっても変わり得るものの、原料含有物自体の温度は混合物の温度+150℃を中心に目安として、結晶化温度に至っているか否かを判断し、加熱温度を設定するとよい。

[0103] [保温工程]

本実施形態の製造方法は、前記第2工程を行った後に、さらに保温工程を有し、その後第3工程を行ってもよい。

保温工程においては、混合物にマイクロ波を照射して80～360℃の温度に1～300分間維持するが、より具体的にどのような温度設定とすべきか等については、上記第2工程と同様である。また、保温工程中において、混合物の温度を上記80～360℃の範囲内で変動させてもよいが、第2工程において目標とした温度を中心に、±20℃の範囲内に維持することが好ましく、±10℃の範囲内に維持することがより好ましい。

また、保温工程におけるマイクロ波の照射時間としては、1分以上、好ましくは2分以上、より好ましくは3分以上であり、上限としては300分以下、好ましくは240分以下、より好ましくは210分以下、更に好ましくは190分以下、より更に好ましくは180分以下である。

[0104] 保温工程中において照射するマイクロ波の出力は、好ましくは0～133 W/g程度であり、より好ましくは0～100 W/g程度であり、断続的に照射してもよい。

[0105] [第3工程]

第3工程においては、前記混合物を20～70℃まで冷却する。混合物を一旦冷却し、再度第2工程において所定の高出力のマイクロ波を照射することで、過剰な加熱による造粒などの問題を抑止しつつ、固体電解質原料同士の反応を促進することができる。

混合物の冷却は、常温中で保持することで行ってもよいし、混合物を保持する容器を水などの熱媒体に接触させて積極的に冷却してもよい。また、反応容器に直接、空気を吹き付けることにより冷却してもよい。

[0106] [第2及び第3工程の繰り返し]

本実施形態の製造方法においては、上記第2工程、必要に応じて設けられる保温工程及び第3工程を2～50回繰り返すことを要し、好ましくはこれらの工程を2～20回繰り返す、より好ましくはこれらの工程を3～10回繰り返す。なお、上記第2及び第3工程の繰り返し回数は、最初の1回目も数えた値である。

これらの工程を繰り返すことで、第2工程において固体電解質原料同士の反応が促進されて得られる硫化物固体電解質の品質が向上するとともに、第3工程によって加熱による造粒を抑止することができる。

各繰り返しにおける第2工程、必要に応じて設けられる保温工程及び第3工程の温度条件、時間等は、同じでもよいし、異なってもよいが、作業の容易性を考慮すると、同じであることが好ましい。

[0107] [乾燥]

本実施形態の製造方法は、さらに上記第2工程、必要に応じて設けられる保温工程及び第4工程の繰り返しにより得られた流体を乾燥することを含んでもよい。得られた流体は、マイクロ波照射により生成した硫化物固体電解質、残存した有機溶媒等を含有しており、通常スラリー（懸濁液）となっている。よって、流体を乾燥することにより、硫化物固体電解質の粉末が得られる。

[0108] 乾燥は、混合物にマイクロ波照射を行って得られた流体を、溶媒の種類に応じた温度で行うことができる。

また、通常5～200℃、好ましくは10～180℃、より好ましくは15～160℃で真空ポンプ等を用いて減圧乾燥（真空乾燥）して、溶媒を揮発させて行うことができる。

[0109] 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。

[0110] 乾燥は、上記の減圧乾燥（真空乾燥）、ろ過、固液分離のいずれによって行ってもよく、例えばろ過、固液分離を行った後に減圧乾燥（真空乾燥）を行ってもよい。

[0111] [原料含有物に含まれる原料の製造]

原料含有物に含まれる原料として、既述のように、分子構造として $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 構造を有する硫化物固体電解質（チオリン酸リチウム）等の硫化物固体電解質を好ましく用いることができる。以下、原料含有物に用いられる硫化物固体電解質（原料硫化物固体電解質）の製造方法について、主に分子構造として $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 構造を有する硫化物固体電解質（チオリン酸リチウム）について、説明する。

[0112] 原料硫化物固体電解質の製造は、既述のように、メカニカルミリング法、スラリー法、熔融急冷法等の従来より存在する製造方法により行うことができ、好ましくは、

少なくとも二種の化合物を含む原料含有物を、溶媒中で混合及び粉碎することで、原料混合物を得ること、

前記原料混合物を仮焼することで、仮焼物を得ること、  
を含む製造方法により行うことができる。

[0113] (原料含有物)

少なくとも二種の化合物を含む原料含有物（上記第1工程において用いられる原料含有物と区別するため、以下、第1工程において用いられる原料含有物を「原料含有物A」と称し、「原料含有物に含まれる原料の製造」に用いられる原料含有物を「原料含有物B」と称する。）としては、原料となる化合物である硫化リチウム及び硫化リンを含む原料含有物Bが好ましく用い

られ、硫化リンとしては五硫化ニリンが好ましい。硫化リチウム及び硫化リンの使用量は、得ようとする硫化物固体電解質に応じて適宜決定すればよく、硫化リチウムと五硫化ニリンとを用いて $Li_3PS_4$ 構造を有する硫化物固体電解質を得ようとする場合は、モル比で3 : 1となるように用いればよい。

また、他の硫化物固体電解質を得ようとする場合は、当該硫化物固体電解質に応じたモル比で用いればよく、またハロゲン原子を含む硫化物固体電解質を得ようとする場合は、これに応じたハロゲン原子を含む原料となる化合物を用いればよい。硫化物固体電解質に応じたモル比、使用する原料となる化合物等については、既述の原料含有物Aについて説明したことと同様である。

[0114] 原料含有物Bに含まれる化合物は、予め粉砕して用いるとよい。粉砕は、上記の混合物を得ることにおいて用いられ得るものとして説明した粉砕機を用いればよく、例えばピンミル、中でも定量供給機を有するピンミルを用いることが好ましい。

[0115] (混合及び粉砕すること)

原料硫化物固体電解質の製造方法は、少なくとも二種の化合物を含む原料含有物Bを、溶媒中で混合及び粉砕することで、原料混合物を得ることを含む。例えば、上記原料含有物Bに含まれ得る硫化リン、五硫化ニリンを、必要に応じて予め粉砕したものを、所望の原料硫化物固体電解質に応じた量で秤量し、粗混合して原料含有物Bとし、これを溶媒中で混合及び粉砕することで、原料混合物が得られる。

[0116] 原料混合物は、原料含有物Bに含まれる原料である化合物が含まれるが、これらの化合物は主に微粒結晶を形成しているものと考えられる。原料となる化合物を混合粉砕することにより、原料含有物Bに含まれる化合物の微粒化が進行するからである。また、原料である化合物の一部は反応し、原料硫化物固体電解質も形成しているものと考えられる。

[0117] 原料含有物Bの混合及び粉砕は、上記混合物を得ることにおいて用いられ

得るものとして説明した粉碎機を用いればよく、ボールミル、ビーズミル等の媒体式粉碎機が好ましい。また、一軸又は多軸混練機等の混練機を用いることもできる。

[0118] 上記混合及び粉碎することにおいて用いられる溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒としては、上記混合物を得ることにおいて用いられる有機溶媒から適宜選択して用いればよい。

上記の有機溶媒の中でも、脂肪族炭化水素溶媒、脂環式炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒が好ましく、芳香族炭化水素溶媒がより好ましく、特にトルエン、キシレンが好ましい。

[0119] また、上記混合及び粉碎することにおいて用いられる溶媒としては、上記のヘテロ原子を含む溶媒を用いることも好ましく、上記炭化水素溶媒と組み合わせて用いることがより好ましい。

ヘテロ原子を含む溶媒の中でも、酸素原子を含む溶媒、窒素原子を含む溶媒が好ましく、酸素原子を含む溶媒としてはエーテル溶媒が好ましく、窒素原子を含む溶媒としてはニトリル基を含む溶媒（ニトリル溶媒）が好ましく、ニトリル基を含む溶媒（ニトリル溶媒）がより好ましい。エーテル溶媒としては、中でもテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等が好ましく、ニトリル溶媒としては、中でもプロピオニトリル、イソカプロニトリル、イソブチロニトリルが好ましい。

[0120] 上記混合及び粉碎することにおいて用いられる溶媒としては、上記炭化水素溶媒と、上記ヘテロ原子を含む溶媒と、を組み合わせ用いることが好ましい。この場合、溶媒の全量に対するヘテロ原子を含む溶媒の含有量は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、上限として好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

[0121] 混合及び粉碎することの対象となる原料含有物B及び溶媒は、通常スラリー（懸濁液）を形成している。混合及び粉碎することの対象物となるスラリー中の原料含有物Bの含有量は、上記の混合物を得ることにおける混合物に

おける原料含有物Aの含有量の範囲の中から適宜選択すればよい。

[0122] (仮焼すること)

原料硫化物固体電解質の製造方法は、上記原料含有物Bを混合及び粉碎することにより得られた原料混合物を仮焼することで、仮焼物を得ることを含む。仮焼することで、原料混合物に含まれる原料である化合物の反応が促進して原料硫化物固体電解質が生成し、また溶媒が除去されるため、粉末状の原料硫化物固体電解質が得られる。すなわち、仮焼することにより得られる仮焼物は、原料硫化物固体電解質となる。

[0123] 仮焼の方法は、特に制限されるものではないが、例えば、ホットプレート、オートクレーブ、真空加熱装置、アルゴンガス雰囲気気炉、焼成炉等を用いる方法等を挙げることができる。また、FMミキサ、ナウタミキサ等の剪断式の乾燥機、ハースキルン等の静置式の炉、ロータリーキルン等の回転式の炉を用いる方法、さらに工業的には、加熱手段と送り機構を有する横型乾燥機、横型振動流動乾燥機等を用いることもできる。仮焼の方法は、仮焼する処理量に応じて選択すればよい。

[0124] 仮焼における加熱温度及び時間は、仮焼物の組成、非晶性の仮焼物を得ようとするか、結晶性の仮焼物を得ようとするかによって変わり得るため、一概にはいえないが、例えば、加熱温度は、好ましくは150℃以上、より好ましくは160℃以上、更に好ましくは170℃以上であり、上限として好ましくは300℃以下、より好ましくは280℃以下、更に好ましくは250℃以下である。

[0125] 既述のように、原料硫化物固体電解質は、非晶性、結晶性のいずれであってもよいが、ハロゲン原子の分散性を向上させて、ハロゲン原子と硫化物固体電解質中のリチウム原子、硫黄原子及びリン原子との結合を生じさせやすくして、より高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を得る観点から、非晶性であることが好ましい。

よって、仮焼における加熱温度は、非晶性の原料硫化物固体電解質が得られる温度であることが好ましく、上記マイクロ波照射による加熱温度につい

て説明した、結晶化温度を起点にした方法により決定すればよい。

[0126] また、加熱時間は、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.2時間以上、更に好ましくは0.25時間以上であり、上限として好ましくは8時間以下、より好ましくは6時間以下、更に好ましくは4時間以下である。

[0127] 仮焼することは、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。また、水素ガスを含む不活性ガス雰囲気でもよい。原料硫化物固体電解質の劣化（例えば、酸化）を防止できるからである。

[0128] また、仮焼することの前に、乾燥を行ってもよい。乾燥することで、予め原料混合物に含まれる溶媒を除去することができる。乾燥の方法は、上記マイクロ波照射を行い得られた流体の乾燥と同様にすればよい。

[0129] 以上の製造方法により得られる原料硫化物固体電解質は、主に分子構造として $Li_3PS_4$ 構造を有する硫化物固体電解質（チオリン酸リチウム）を想定したものであるが、原料含有物Bに用いられる原料の配合比（モル比）、また例えばハロゲン原子を含む原料となる化合物を用いた場合は、これに応じた硫化物固体電解質が得られることはいうまでもない。

[0130] 分子構造として $Li_3PS_4$ 構造を有する硫化物固体電解質（チオリン酸リチウム）の場合は、上記の好ましい加熱温度で仮焼すると、非晶性の硫化物固体電解質となる。

また、例えば原料の配合比として、後述するアルジロナイト型結晶構造の硫化物固体電解質が得られるような配合比を採用した場合、仮焼物は、あくまで中間体であり、マイクロ波照射の条件等により状態が変わり得るためその詳細は不明であるが、マイクロ波照射するとアルジロナイト型結晶構造の硫化物固体電解質が生成する前駆体であると考えられる。

[0131] [硫化物固体電解質]

本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、非晶性の硫化物固体電解質（ガラス成分）、及び結晶性の硫化物固体電解質のいずれかとなる。非晶性、結晶性のいずれとするかは、上記のマイクロ波照射による加

熱温度により調整することができる。

[0132] (非晶性硫化物固体電解質)

本実施形態の製造方法により得られる非晶性硫化物固体電解質としては、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、代表的なものとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 等の、硫化リチウム、硫化リン及びハロゲン化リチウムから構成される硫化物固体電解質；酸素原子、珪素原子等の他の原子を含む、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 等の硫化物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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 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く挙げられる。

非晶性硫化物固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ICP発光分光分析装置により確認することができる。

[0133] 非晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の非晶性硫化物固体電解質の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲内を例示できる。

[0134] (結晶性硫化物固体電解質)

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、非晶性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であってもよく、その結晶構造としては、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 結晶構造、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 結晶構造、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造、 $2\theta = 20.2^\circ$ 近傍及び $23.6^\circ$ 近傍にピークを有する結晶構造(例えば、特開2013-16423号公報)等が挙げられる。また、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としては、より高いイオン伝導度を得る観点から、以下のアルジロダイト型結晶構造、チオリシコンリージョンII型

結晶構造が好ましく挙げられる。

[0135] 上記の  $Li_7PS_6$  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  $-0.6 \sim 0.6$ 、 $y$  は  $0.1 \sim 0.6$ ) 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、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、主に  $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、及び  $52.0^\circ$  の位置に現れるピークを有する。上記の組成式  $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.7$ 、 $0 < y \leq -0.25x + 0.5$ ) で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、主に  $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、及び  $52.0^\circ$  の位置に現れるピークを有する。また、上記の組成式  $Li_{7-x}PS_{6-x}Ha_x$  ( $Ha$  は  $Cl$  もしくは  $Br$ 、 $x$  が好ましくは  $0.2 \sim 1.8$ ) で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、主に  $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、及び  $52.0^\circ$  の位置に現れるピークを有する。これらの  $Li_7PS_6$  の構造骨格を基本的に有する結晶構造は、アルジロダイト型結晶構造とも称される。

なお、これらのピーク位置については、 $\pm 0.5^\circ$  の範囲内で前後していてもよい。

[0136] また、 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型結晶構造 (Kannoら、Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 参照)、 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 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 (Solid State Ionics, 177 (2006), 2721-2725 参照) 等も挙げられる。

[0137] 本明細書において、「チオリシコンリージョンII型結晶構造」は、 $Li_4$

$-x\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型結晶構造、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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、本実施形態の製造方法で得られる結晶性硫化物固体電解質は、上記チオリシコンリージョンII型結晶構造を有するものであってもよいし、主結晶として有するものであってもよいが、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、本実施形態の製造方法により得られる結晶性硫化物固体電解質は、より高いイオン伝導度を得る観点から、結晶性 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ) を含まないものであることが好ましい。

[0138]  $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 17.5^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $27.3^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 付近に現れ、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 16.9^\circ$ 、 $27.1^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 付近に現れ、 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 15.3^\circ$ 、 $25.2^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $31.0^\circ$ 付近に現れ、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 17.8^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $19.7^\circ$ 、 $21.8^\circ$ 、 $23.7^\circ$ 、 $25.9^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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 $2\theta = 20.1^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $29.5^\circ$ 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 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 $2\theta = 20.2$ 、 $23.6^\circ$ 付近に現れる。なお、これらのピーク位置については、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後していてもよい。

[0139] 上記したとおり、本実施形態においてチオリシコンリージョンII型結晶

構造が得られる場合には、結晶性  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ( $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ) を含まないものであることが好ましい。本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、結晶性  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  に見られる  $2\theta = 17.5^\circ$ 、 $26.1^\circ$  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 I I 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。

[0140] 結晶性硫化物固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の結晶性硫化物固体電解質の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、 $0.1 \sim 200\ \mu\text{m}$  の範囲内を例示できる。

[0141] (硫化物固体電解質の用途)

本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、イオン伝導度が高く、優れた電池性能を有しているため、電池に好適に用いられる。本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、正極層、負極層、電解質層のいずれに用いてもよい。なお、各層は、公知の方法により製造することができる。

[0142] また、上記電池は、正極層、電解質層及び負極層の他に集電体を使用することが好ましく、集電体は公知のものを用いることができる。例えば、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、又は、 $\text{Cu}$  等のように、上記の固体電解質と反応するものを  $\text{Au}$  等で被覆した層が使用できる。

## 実施例

[0143] 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。

[0144] (調製例 1 : 原料硫化物固体電解質の調製)

硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) を、窒素雰囲気下にて、定量供給機を有するピンミル (「100UPZ (型番)」、ホソカワミクロン株式会社製) を用いて粉碎した (投入速度 :  $80\ \text{g}/\text{min}$ 、円板の回転速度 :  $18000\ \text{rpm}$ ) 。

また、五硫化ニリン ( $P_2S_5$ 、イタルマッチジャパン製)、臭化リチウム ( $LiBr$ 、本荘ケミカル社製) 及び塩化リチウム ( $LiCl$ 、本荘ケミカル社製) についても、上記ピンミルを用いて粉碎した。ここで、五硫化ニリン ( $P_2S_5$ ) の投入速度は  $140\text{ g}/\text{min}$ 、臭化リチウム ( $LiBr$ ) の投入速度は  $230\text{ g}/\text{min}$ 、塩化リチウム ( $LiCl$ ) の投入速度は  $250\text{ g}/\text{min}$  とし、円板の回転速度はいずれも  $18000\text{ rpm}$  とした。

[0145] 次に、窒素雰囲気グローブボックス内にて、上記によりで粉碎した各化合物を、モル比が  $Li_2S : P_2S_5 : LiBr : LiCl = 47.5 : 12.5 : 15.0 : 25.0$  であり、合計  $110\text{ g}$  となるように計量したものを、ガラス容器に投入し、容器を振盪することにより粗混合した。

粗混合した原料  $110\text{ g}$  を、窒素雰囲気下で、脱水トルエン (和光純薬製)  $720\text{ mL}$  と脱水イソブチロニトリル (キシダ化学製)  $2.9\text{ mL}$  (原料に対して  $2\text{ wt}\%$ ) との混合溶媒中に分散させ、約  $10\text{ 質量}\%$  のスラリーとした。スラリーを窒素雰囲気に保ったまま、ビーズミル (LMZ015、アシザワ・ファインテック社製) を用いて混合及び粉碎した。具体的に、粉碎媒体には直径  $0.5\text{ mm}$  のジルコニアビーズ  $456\text{ g}$  を使用し、周速  $12\text{ m}/\text{s}$ 、流量  $500\text{ mL}/\text{min}$  の条件でビーズミルを稼働させ、スラリーをミル内に投入し、1時間循環運転し、原料の混合物を得た。

[0146] 上記で得た原料の混合物  $400\text{ mL}$  を、攪拌機及び加熱用オイルバスを具備したオートクレーブ (容量  $500\text{ mL}$ 、SUS316製) に投入し、回転数  $350\text{ rpm}$  で攪拌しながら、 $200^\circ\text{C}$  で2時間加熱処理した。処理後、減圧乾燥して溶媒を留去して、仮焼物を得た。

[0147] (実施例1)

調製例1で得られた原料硫化物固体電解質を原料含有物として用いた。

調製例1で得られた原料硫化物固体電解質  $1.5\text{ g}$  を、有機溶媒であるビフェニル及びジフェニルオキサイドを含む溶媒 (「DAW THERM A 熱媒体 (商品名)」、ダウ・ケミカル日本株式会社製、ビフェニルの含有量:  $27\text{ 質量}\%$ )  $13.5\text{ g}$  中で混合し、混合物 (スラリー濃度:  $10\text{ 質量}\%$ )

を得た。

得られた混合物を、マイクロ波照射装置内（「Initiator+（イニシエータープラス）（型番）」、バイオタージ社製）に配置し、マイクロ波照射（出力：300W、周波数：2.45GHz）を開始し、混合物の温度を250℃に到達させた（第2工程）。

次いで、マイクロ波の出力を0～200W（装置が温度維持のため、自動的に出力（W）を変化さる）の間で随時変更して混合物の温度を250℃に維持しながら30分間維持した（保温工程）。

さらに、マイクロ波照射を停止し、得られた混合物をエアパージ（空気を吹き付け）することで50℃まで冷却した（第3工程）。

その後、上記マイクロ波照射による加熱、混合物の温度維持及び冷却の一連の第2工程、保温工程及び第3工程をもう1度繰り返した後（繰り返し回数：2回）、真空下で、溶媒をトルエンに置換後、室温で溶媒がなくなるまで乾燥し、その後180℃で4時間の乾燥を行い、硫化物固体電解質の粉体を得た。

[0148] 得られた硫化物固体電解質の粉体について、下記の方法により粉末XRD回折の測定を行った。その結果を図1に示す。図1により、アルジロダイト型結晶構造に由来する、 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、及び $52.0^\circ$ における回折ピークを確認した。

[0149] 下記の方法によりイオン伝導度を測定したところ、 $0.7\text{ mS/cm}$ であった。

また、下記の方法により平均粒径を測定したところ、平均粒径は $2.23\text{ }\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ )であり、原料として用いた $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の平均粒径の $2.53\text{ }\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ )とほぼ同じとなった。

[0150] (イオン伝導度の測定)

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 $S : 0.785\text{ cm}^2$ ）、高

さ (L) 0.1~0.3 cm の円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、25℃において交流インピーダンス法により測定し (周波数範囲: 1 MHz~100 Hz、振幅: 10 mV)、Cole-Cole プロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、 $-Z''$  (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  $\sigma$  (S/cm) を計算した。

$$R = \rho (L / S)$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

[0151] (粉末 X 線回折 (XRD) 測定)

本明細書において、粉末 X 線回折 (XRD) 測定は以下のようにして実施した。

実施例及び比較例で得られた粉末を、直径 20 mm、深さ 0.2 mm 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密閉し、空気に触れさせずに、以下の条件で測定した。

測定装置: MO3 x hf (型番、(株) マックサイエンス製)

管電圧: 40 kV

管電流: 40 mA

X 線波長: Cu-K $\alpha$  線 (1.5418 Å)

光学系: 集中法

スリット構成: 発散スリット 0.5°、散乱スリット 0.5°、受光スリット 0.3 mm、モノクロメータ使用

検出器: 半導体検出器

測定範囲:  $2\theta = 10 - 60 \text{ deg}$

ステップ幅、スキャンスピード: 0.05 deg、10 秒 / step

[0152] (平均粒径)

本明細書において、平均粒径の測定は以下のようにして実施した。

実施例及び比較例で得られた粉末について、レーザー回折式粒度分布測定装置 (「LA-950 (商品名)」、(株) 堀場製作所製) を用いて、累積

体積百分率が50%のときの粒子径 ( $D_{50}$ ) を測定し、平均粒子径とした。

[0153] (実施例2)

実施例1において、マイクロ波照射から冷却までの一連の工程を合計3回行った(第2工程、保温工程及び第3工程の繰り返し回数:3回)以外は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を得た。

得られた硫化物固体電解質について、上記の方法によりイオン伝導度の測定を行ったところ、 $1.4\text{ mS/cm}$ であった。

また、得られた硫化物固体電解質について、上記の方法により平均粒径の測定を行ったところ、平均粒径は $2.35\text{ }\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ) であった。

[0154] さらに、得られた硫化物固体電解質の粉末について、上記の方法により粉末X線回折(XRD)測定を行った。その結果を、図2に示す。図2に示されるように、実施例2で得られた硫化物固体電解質も、実施例1の硫化物固体電解質と同様に、アルジロダイト型結晶構造に由来する、 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、及び $52.0^\circ$ における回折ピークを有することが確認された。

[0155] (実施例3)

実施例1において、マイクロ波照射から冷却までの一連の工程を合計4回行った(第2工程、保温工程及び第3工程の繰り返し回数:4回)以外は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を得た。

得られた硫化物固体電解質について、上記の方法によりイオン伝導度の測定を行ったところ、 $2.1\text{ mS/cm}$ であった。

また、得られた硫化物固体電解質について、上記の方法により平均粒径の測定を行ったところ、平均粒径は $2.34\text{ }\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ) であった。

[0156] さらに、得られた硫化物固体電解質の粉末について、上記の方法により粉末X線回折(XRD)測定を行った。その結果を、図3に示す。図3に示されるように、実施例3で得られた硫化物固体電解質も、実施例1の硫化物固体電解質と同様に、アルジロダイト型結晶構造に由来する、 $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $30.0^\circ$ 、 $31.4^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $47$

、 $0^{\circ}$ 、及び $52.0^{\circ}$ における回折ピークを有することが確認された。

[0157] (実施例4)

実施例1において、マイクロ波照射工程を以下のようにして行った以外は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を得た。

得られた混合物を、マイクロ波照射装置内に配置し、マイクロ波照射（出力： $300\text{W}$ 、周波数： $2.45\text{GHz}$ ）を開始し、混合物の温度が $300^{\circ}\text{C}$ に到達後、出力を $0\sim 200\text{W}$ （装置が温度維持のため、自動的に出力（ $\text{W}$ ）を変化させる）の間で随時変更して混合物の温度を $300^{\circ}\text{C}$ に保持しながら $30$ 分保持し、その後マイクロ波照射を停止し、得られた混合物をエアパーズ（空気を吹き付け）することで $50^{\circ}\text{C}$ まで冷却した

その後、上記マイクロ波照射から冷却までの一連の工程をもう2度繰り返した後（第2工程、保温工程及び第3工程の繰り返し回数： $3$ 回）、真空下で、溶媒をトルエンに置換後、室温で溶媒がなくなるまで乾燥し、その後 $180^{\circ}\text{C}$ で4時間の乾燥を行い、硫化物固体電解質の粉体を得た。

得られた硫化物固体電解質について、上記の方法によりイオン伝導度の測定を行ったところ、 $2.6\text{mS}/\text{cm}$ であった。

また、得られた硫化物固体電解質について、上記の方法により平均粒径の測定を行ったところ、平均粒径は $2.18\mu\text{m}$ （ $D_{50}$ ）であった。

[0158] さらに、得られた硫化物固体電解質の粉末について、上記の方法により粉末X線回折（XRD）測定を行った。その結果を、図4に示す。図4に示されるように、実施例4で得られた硫化物固体電解質も、実施例1の硫化物固体電解質と同様に、アルジロダイト型結晶構造に由来する、 $2\theta = 15.5^{\circ}$ 、 $18.0^{\circ}$ 、 $25.0^{\circ}$ 、 $30.0^{\circ}$ 、 $31.4^{\circ}$ 、 $45.3^{\circ}$ 、 $47.0^{\circ}$ 、及び $52.0^{\circ}$ における回折ピークを有することが確認された。

[0159] (比較例1)

実施例1において、マイクロ波照射から冷却までの一連の工程を1回しか行わなかった（第2工程、保温工程及び第3工程の繰り返し回数： $1$ 回）以外は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を得た。

得られた硫化物固体電解質について、上記の方法によりイオン伝導度の測定を行ったところ、 $0.4 \text{ mS/cm}$ であった。

また、得られた硫化物固体電解質について、上記の方法により平均粒径の測定を行ったところ、平均粒径は $2.28 \mu\text{m}$  ( $D_{50}$ )であった。

[0160] さらに、得られた硫化物固体電解質の粉末について、上記の方法により粉末X線回折 (XRD) 測定を行った。その結果を、図5に示す。図5に示されるように、比較例1で得られた粉末は、上記実施例で得られた粉末で確認されたような、アルジロダイト型結晶構造に由来する回折ピークは確認されなかった。

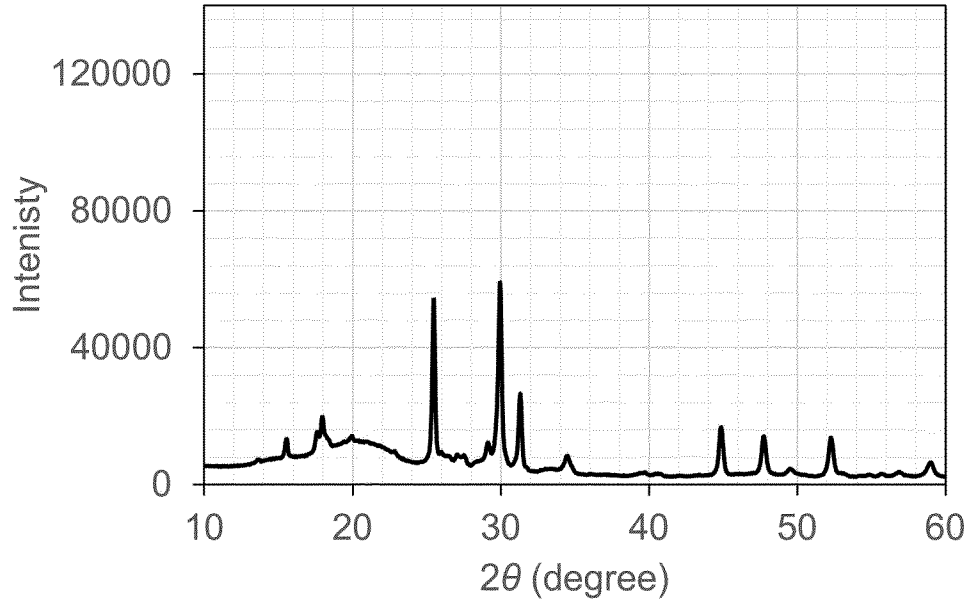
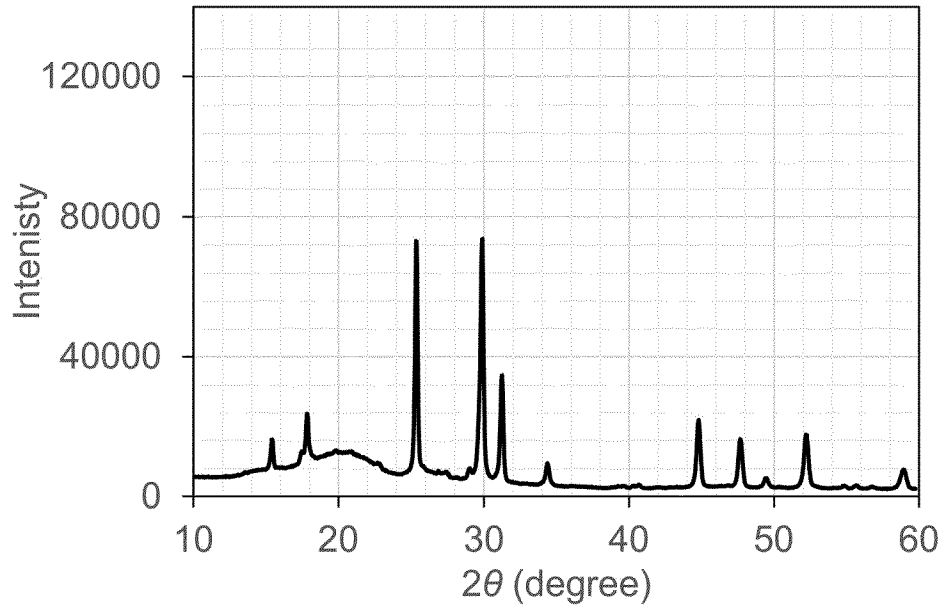
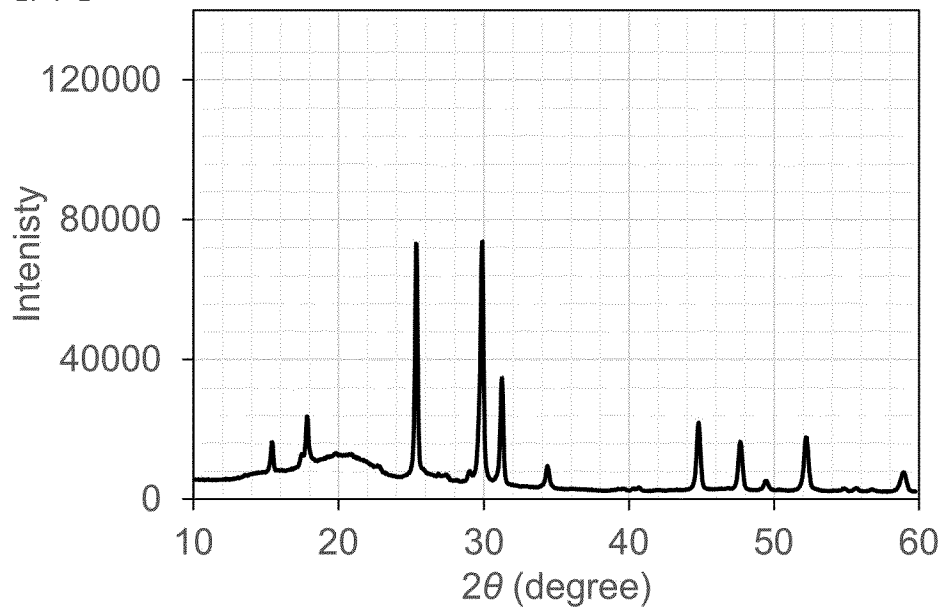
### 産業上の利用可能性

[0161] 本実施形態の製造方法によれば、液相法を採用し、加熱温度を低減し、かつ加熱による造粒を抑制して粒径を維持した硫化物固体電解質を効率的に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硫化物固体電解質は、電池に、とりわけ、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等に用いられる電池に好適に用いられる。

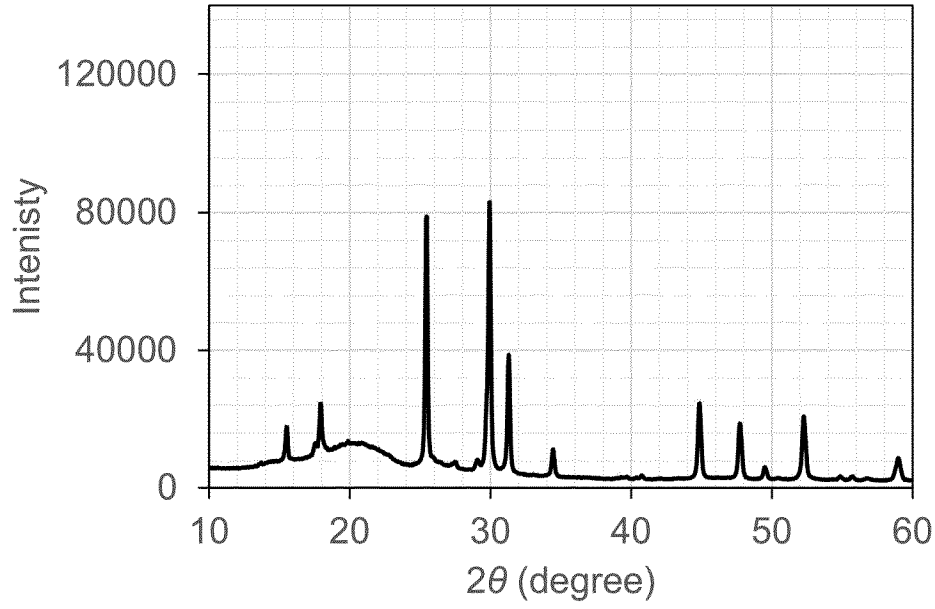
## 請求の範囲

- [請求項1] 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原料含有物を、有機溶媒中で混合して混合物を得る第1工程と、前記混合物に0.5～700W/gのマイクロ波を照射して50～360℃まで加熱する第2工程と、前記混合物を20～70℃まで冷却する第3工程とを含み、かつ前記第2及び第3工程を2～50回繰り返す、硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項2] 前記第2工程を行った後に、前記混合物にマイクロ波を照射して80～360℃の温度に1～300分維持する保温工程を有し、その後前記第3工程を行う請求項1に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項3] 前記有機溶媒の25℃における誘電損率が、10.0以下である請求項1又は2に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項4] 前記有機溶媒の沸点が、50℃以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記有機溶媒が、芳香族系溶媒である請求項1～4のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項6] 前記混合物に含まれる原料含有物の含有量が、1質量%以上20質量%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項7] 前記第2工程において、前記混合物に130～700W/gのマイクロ波を照射する請求項1～6のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項8] 前記第2工程において、前記混合物を150～360℃まで加熱する請求項1～7のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項9] 前記保温工程において、前記混合物を150～360℃の温度に維持する請求項2～8のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

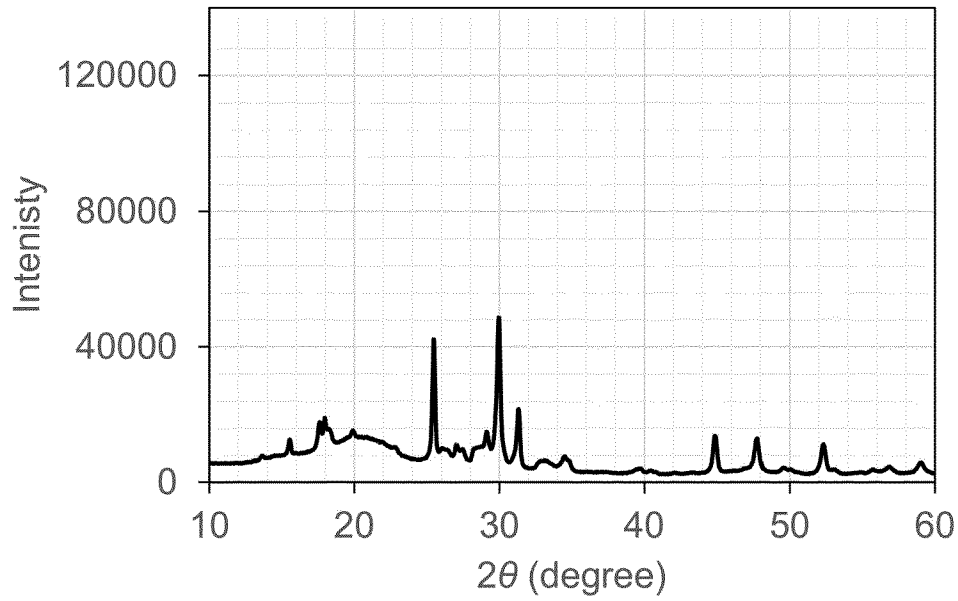
- [請求項10] 前記保温工程において、前記混合物を、前記温度に1～240分間維持する請求項2～9のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項11] 前記第2及び第3工程を繰り返す回数が、2～20回である請求項1～10のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。
- [請求項12] 前記硫化物固体電解質が、アルジロダイト型結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質である請求項1～11のいずれか1項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[1][2][3]

[圖4]



[圖5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/035340**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01B 13/00</i> (2006.01)i; <i>C01B 25/14</i> (2006.01)i; <i>H01G 11/56</i> (2013.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B13/00 Z; C01B25/14; H01G11/56; H01M10/0562		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B13/00; C01B25/14; H01G11/56; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-95953 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-12
A	JP 2021-158120 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07)	1-12
A	JP 2020-15661 A (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 30 January 2020 (2020-01-30)	1-12
A	JP 2015-146299 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO., INC.) 13 August 2015 (2015-08-13)	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>01 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2023/035340**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-95953	A	18 June 2020	US 2022/0311049 US 2020/0185767	A1 A1
-----					
JP	2021-158120	A	07 October 2021	JP 6882620 US 2023/0021458 WO 2021/132173 EP 4084019 CN 114868210	B1 A1 A1 A1 A
-----					
JP	2020-15661	A	30 January 2020	US 2020/0030768 EP 3599659 CN 110783567	A1 A1 A
-----					
JP	2015-146299	A	13 August 2015	(Family: none)	
-----					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  H01B 13/00(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i                  FI: H01B13/00 Z; C01B25/14; H01G11/56; H01M10/0562</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  H01B13/00; C01B25/14; H01G11/56; H01M10/0562</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 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
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									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2020-95953 A（出光興産株式会社）18.06.2020（2020 - 06 - 18）	1-12								
A	JP 2021-158120 A（出光興産株式会社）07.10.2021（2021 - 10 - 07）	1-12								
A	JP 2020-15661 A（トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニュファクチャリ ング ノース アメリカ, インコーポレイティド）30.01.2020（2020 - 01 - 30）	1-12								
A	JP 2015-146299 A（東京電力株式会社）13.08.2015（2015 - 08 - 13）	1-12								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  “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</p>										
<p>“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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	01.12.2023	国際調査報告の発送日 12.12.2023								
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）  岩井 一央 5G 5290  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/JP2023/035340

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-95953	A	18.06.2020	US	2022/0311049	A1	
				US	2020/0185767	A1	
-----							
JP	2021-158120	A	07.10.2021	JP	6882620	B1	
				US	2023/0021458	A1	
				WO	2021/132173	A1	
				EP	4084019	A1	
				CN	114868210	A	
-----							
JP	2020-15661	A	30.01.2020	US	2020/0030768	A1	
				EP	3599659	A1	
				CN	110783567	A	
-----							
JP	2015-146299	A	13.08.2015	(ファミリーなし)			
-----							