

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-529307

(P2019-529307A)

(43) 公表日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 25/14 (2006.01)	CO 1 B 25/14	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00	Z
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2019-512618 (P2019-512618)	(71) 出願人	509043571
(86) (22) 出願日	平成28年9月5日 (2016.9.5)		トヨタ・モーター・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成31年4月25日 (2019.4.25)		TOYOTA MOTOR EUROPE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/070867		ベルギー、1140 ブリュッセル、アブ
(87) 国際公開番号	W02018/041374		ニュ・デュ・ブルジェ、60
(87) 国際公開日	平成30年3月8日 (2018.3.8)	(74) 代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	加藤 祐樹
			ベルギー、1140 ブリュッセル、アブ
			ニュ・デュ・ブルジェ、60、トヨタ・モ
			ーター・ヨーロッパ、ヨーロッパ・テク
			ニカル・アドミニストレーション・ディビ
			ジョン
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 LiTi₂(PS₄)₃の合成方法

(57) 【要約】

本発明は、チオリン酸リチウムチタンLiTi₂(PS₄)₃の合成方法であって、(a) 硫化リチウムLi₂S、硫化リンP₂S₅、および硫化チタンTiS₂の混合物を提供するステップと；(b) ステップ(a)で調整された混合物に、機械ミルまたは融解急冷による予備反応ステップを施して、中間アモルファス硫化混合物を生成するステップと；(c) ステップ(b)で調整された混合物に、350 以上500 未満の最大プラトー温度での熱処理ステップを施すステップと、を備える合成方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の合成方法であって、

(a) 硫化リチウム Li_2S 、硫化リン P_2S_5 、および硫化チタン TiS_2 の混合物を提供するステップと；

(b) ステップ (a) で調整された前記混合物に、機械ミルまたは融解急冷による予備反応ステップを施して、中間アモルファス硫化混合物を生成するステップと；

(c) ステップ (b) で調整された前記混合物に、350 以上 500 未満の最大プラトー温度での熱処理ステップを施すステップと、を備える合成方法。

【請求項 2】

10

中間アモルファス硫化混合物を生成するためにステップ (b) で用いられる前記機械ミルの手順は、プラネタリボールミル、振動ミル、またはジェットミルである、請求項 1 に記載の合成方法。

【請求項 3】

プラネタリボールミルが用いられ、ボールサイズ範囲は 1 mm φ 10 mm の範囲) 内で選択され、温度範囲は 0 T 60 の範囲内で選択され、回転速度は 200 rpm R 500 rpm の範囲内で選択され、期間は 5 h t 200 h の範囲内で選択される、請求項 2 に記載の合成方法。

【請求項 4】

熱処理ステップ (c) において、前記最大プラトー温度は、475 以下であり、好ましくは 375 以上 450 以下である、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

熱処理ステップ (c) において、熱処理の間の前記最大プラトー温度は、1 時間以上 300 時間以下の間維持される、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記硫化リチウム Li_2S 、前記硫化リン P_2S_5 および前記硫化チタン TiS_2 の出発物質は、1 : 3 : 4 の $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{TiS}_2$ モル比で用いられる、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明の分野

本発明は、チオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

背景技術

全固体状態電池システムは、高エネルギー密度の電池パックの可能性を提供する。このようなシステムを実現するために、高イオン伝導度を示す固体電解質が要求される。 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ は、このような固体電解質の候補であり、キム (Kim) ら、Chem. Mater. 2008, 20, 470 - 474 ; キムら、Electrochemistry Communications 10 (2008) 497 - 501 ; およびシン (Shin) ら、Journal of The Electrochemical Society, 161 (1) A154 - A159 (2014) に開示されている。

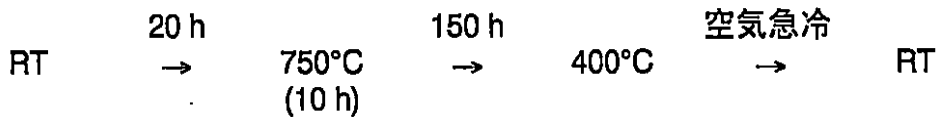
40

【0003】

キムら、Chem. Mater. 2008, 20, 470 - 474 に開示される合成方法によれば、 Li_2S 、 TiS_2 および P_2S_5 の化学量論混合物が、以下の温度プロファイルに従って真空下で混合され加熱される。

【0004】

【数 1】



【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記文献において提案される合成条件は、二次相の形成およびイオン導電度に関して最適化されていない。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の概要

チオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の合成における上述の課題を解決するために、本願の発明者らは、この材料の調整の異なる局面を研究し、この仕事が発明の達成に至った。

【0007】

したがって、1つの局面において、本発明は、チオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の合成方法であって、

(a) 硫化リチウム Li_2S 、硫化リン P_2S_5 、および硫化チタン TiS_2 の混合物を提供するステップと；

20

(b) ステップ(a)で調整された混合物に、機械ミル(mechanical milling)または融解急冷(melt-quenching)による予備反応ステップを施して、中間アモルファス硫化混合物(intermediate amorphous sulfide mixture)を生成するステップと；

(c) ステップ(b)で調整された混合物に、350 以上500 未満の最大プラトー温度での熱処理ステップを施すステップと、を備える合成方法に関する。

【0008】

ここで、「最大プラトー温度」とは、固体化学において一般に用いられるような加熱容器において維持される最大温度を意味し、温度対時間プロファイルは、典型的には、室温から始まる制御された温度の上昇速度を伴う段階的な上昇フェーズ、期間にわたって効果的に一定に維持される選択された反応温度(「最大プラトー温度」)、およびその後、温度が室温に戻される下降フェーズを含む。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1aは、熱処理前の温度傾斜、熱処理の間700 で維持される最大プラトー温度、およびその後のプログラムされた温度低下を伴う、先行技術の方法に従う高温熱処理プロセスの概略図である。図1bは、第1のアモルファス化ステップ、続く低温熱処理を伴う、本発明に従うプロセスの例示的かつ非限定的な実施形態を示し、好ましい最大プラトー温度Tは、熱処理の間、375 T 450 で維持される。

【図2】本発明のプロセス(実施例1~3によって非限定的に示される実施形態)に従って、または従来の合成プロセス(比較例1)に従って、または本発明に従わない他のプロセス(比較例2~4)に従って得られたチオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ サンプルのX線回折パターン(XRD)を示す図である。

40

【図3】アモルファス化された $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ (比較例3および4)の高温熱処理の熱重量分析(TGA)調査を示す図である。

【図4】本発明の例示的かつ非限定的な実施形態(実施例1~3)に従って、または本発明に従わない実施形態(比較例3および4)に従って得られたチオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ サンプルについて観察されたイオン伝導度値を示す図である

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

発明の詳細な説明

いかなる特定の理論に拘束されることを望むものではないが、文献の方法に従って得られた $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の低いイオン導電度は、合成された物質に含まれる TiS_2 の不純物に起因し得ると考えられる。 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の分解融解挙動のために、熱処理の間における物質の融解を回避することが重要である。「分解融解」によって、本願では、新たな化学結合が形成される、融解の際の物質の化学変換について述べる。所望されない融解および不純物形成の制御なしでは、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の単相を得ることは非常に難しい。上述の課題を解決するために、本発明は、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の新たな合成手順を提供する。

【0011】

本発明では、最終的な $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 生成物を生成するための高温反応の前に、中間ステップが提案される。中間ステップは、(商業的供給者から得られ得るような) 3つの反応成分の各々の通常の固体サンプルに基づくステップ(a)で調整された混合物に、機械ミルまたは融解急冷による予備反応ステップを施して、中間アモルファス硫化混合物を生成することからなる。この中間ステップは、以下、「アモルファス化ステップ」とよばれることもあり、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{TiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ に由来するアモルファス物質を提供する。このアモルファス物質は、融解することなく 400°C を超えて熱処理されることが可能である。中間ステップがなければ、検体は、 P_2S_5 の低融点 ($\sim 270^\circ\text{C}$) のために融解される。元素のリンおよび硫黄も低融点を有するため、固相反応で $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 生成物を生成するのに必要な温度の前に融解するだろう。中間ステップの最も重要な効果は、 Li_2S 、 TiS_2 、および P_2S_5 が完全に混合し互いに反応することを可能にすることであると考えられる。中間ステップは、親和的な物理混合を確保することとともに、最終生成物をもたし得る化学変換を開始し得る。したがって、中間ステップは、低融点物質である P_2S_5 を Li_2S と反応させる (または少なくともこの反応を始動させる) ように作用し得る。

【0012】

出発物質のモル比について、上記方法は、生成されることとなる最終生成物 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 生成物を考慮して、その化学量論比にできるだけ近似するように適切に実行される。したがって、硫化リチウム Li_2S 、硫化リン P_2S_5 および硫化チタン TiS_2 の出発物質は、一般に、1 : 3 : 4 の $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{TiS}_2$ モル比で用いられる。

【0013】

「アモルファス化ステップ」を通して得られるアモルファス物質は、有利には、 $350^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ の温度で熱処理されることができる。より一般的には、熱処理ステップ(c)において、最大プラトー温度は、適切には 475°C 以下、好ましくは 375°C 以上、より好ましくは 400°C 以上 450°C 以下である。さらに、熱処理ステップ(c)において、熱処理の間における最大プラトー温度は、適切には1時間以上300時間以下の間維持される。室温から最大プラトー温度まで上がる温度上昇の速度について、熱処理ステップの前において、概ね適切な範囲は、 $0.1 \text{ min}^{-1} \sim 20 \text{ min}^{-1}$ である。好ましい速度は、 $1 \text{ min}^{-1} \sim 5 \text{ min}^{-1}$ の範囲である。サンプルを室温へ下げるために、熱処理ステップ後の類似する温度下降速度も用いられ得る。

【0014】

本発明の方法を用いることによって $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ が生成されるとき、実質的に TiS_2 の不純物のない単相として、それは得られることができる。従来のプロセスによって生成された $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ と比較して、約3倍高いイオン伝導度の値が観察され得る。

【0015】

本発明に係る方法では、方法ステップ(a)、(b)および(c)の各々は、有利には、不活性ガス、たとえば窒素またはアルゴン、好ましくはアルゴン下で実行される。

【0016】

上述されたように、本発明を実行する1つの態様において、本願で「アモルファス化ス

10

20

30

40

50

テップ」ともよばれる中間ステップ (b) であって、中間アモルファス硫化混合物をもたらす中間ステップは、「融解急冷」手順によって実行され得る。適切な融解急冷ステップでは、出発物質は、最終生成物 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の融点より高い温度まで、すなわち 700 を超えるまで加熱される。700 を超える高温を達成するときの蒸発を回避するために、急速加熱手順が用いられ得る。しかしながら、多くの場合、サンプルが急冷の前に平衡状態にあることが好ましい。したがって、たとえば $0.05 \text{ min}^{-1} \sim 20 \text{ min}^{-1}$ の加熱速度で、適切には 3 時間 ~ 300 時間の保持時間で、比較的長い期間の間待つてゆっくりと加熱することが適切である。700 以上の温度まで昇温された、融解された混合物を急冷するために、急速な冷却速度が適切には $300 \sim 1000 \text{ L s}^{-1}$ の間で用いられて混合物を室温以下にする。硫化アモルファス物質のために概ね適切な方法は、氷急冷である。このような方法では、急冷されることとなる物質を含む加熱された石英管は氷水に置かれる。

10

【0017】

本発明を実行するために好ましい実施形態において、本願で「アモルファス化ステップ」ともよばれる中間ステップ (b) であって、中間アモルファス硫化混合物をもたらす中間ステップは、プラネタリボールミル (planetary ball milling)、振動ミル (vibration milling) またはジェットミル (jet milling) などの機械ミル手順によって実行される。プラネタリボールミルの好ましい方法が用いられる場合には、概ね適切なボールサイズ範囲は $1 \text{ mm} \leq \phi \leq 10 \text{ mm}$ の範囲内で選択され、温度範囲は $0 \leq T \leq 60$ の範囲内で選択され、回転速度は $200 \text{ rpm} \leq R \leq 500 \text{ rpm}$ の範囲内で選択され、期間は $5 \text{ h} \leq t \leq 200 \text{ h}$ の範囲内で選択される。

20

【0018】

さらなる局面において、本開示は、以下の要素を備える全固体状態リチウム電池 (all-solid-state lithium battery) に関する：

正極活性化材料層；

固体電解質層；

負極活性化材料層、

ここで、固体電解質層は、本発明に従って生成されたチオリン酸リチウムチタン $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 材料を含み、正極活性化材料層と負極活性化材料層との間に配置される。

30

【0019】

固体電解質として本発明に従って生成される $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 硫化物質を用いる、このような全固体状態リチウム電池において、固体電解質材料の形態について、実施例は、たとえば、真球形状および楕円球形状などの粒形状、または薄いフィルム形態を含む。固体電解質材料が粒形状を有するとき、平均粒径に関しては、それらのサイズは、 $50 \text{ nm} \sim 10 \text{ マイクロメートル}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $100 \text{ nm} \sim 5 \text{ マイクロメートル}$ の範囲内である。

【0020】

固体電解質層に上述されたような 1 つ以上の固体電解質材料のみを有することが好ましいが、この層は、必要であれば結着剤を含んでもよい。固体電解質層のために用いられる結着剤として、これは、正活性化材料層について後述されるものと同じタイプであってもよい。

40

【0021】

固体電解質層の厚さに関して、これは固体電解質材料の種類および全固体電池の全体組成とともに変化し得るが、一般的には、この厚さは、 $0.1 \text{ マイクロメートル} \sim 1000 \text{ マイクロメートル}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \text{ マイクロメートル} \sim 300 \text{ マイクロメートル}$ の範囲内である。

【0022】

正極 (陽極) 活性化材料層に用いられることとなる正活性化材料 (陽極活性化材料) について、これは、平均作動ポテンシャルが 4 V (対 Li / Li^+) よりも大きくなる場合、特に限定されない。正活性化材料の平均作動ポテンシャルとして、これは、適切には 4

50

V (対 Li / Li^+) よりも大きく、4.0 V ~ 6.0 V の制限内であることが好ましく、さらにより好ましくは 4.5 V ~ 5.5 V の制限内である。平均作動ポテンシャルは、たとえばサイクリックボルタンメトリを用いて評価されることができる。特に、サイクリックボルタンメトリは、0.1 mV / 秒のような小さい電位速度で測定され、酸化側でピーク電流を与える電圧と還元側でピーク電流を与える電圧との平均値が、平均作動ポテンシャルであると考えられ得る。

【0023】

正活性化材料として、特に平均作動ポテンシャルが 4 V (対 Li / Li^+) よりも大きくされる場合、特定の限定はないが、材料は高いエネルギー密度を有し得る酸化物正活性化物質であることが好ましい。

10

【0024】

正活性化材料の例として、一般式 LiM_2O_4 (M は、遷移金属元素の少なくとも 1 種である) で表されるスピネル型構造を有する化合物が、例として挙げられ得る。上述の一般式 LiM_2O_4 の M に関しては、特に遷移金属元素である場合、限定されないが、たとえば、Ni、Mn、Cr、Co、V および Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、特に Ni、Mn および Cr からなる群から選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。特に、 $\text{LiCr}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ 、 LiCrMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などが挙げられ得る。正活性化材料の他の例として、一般式 LiMPO_4 (M は、遷移金属元素の少なくとも 1 種である) で表されるオリビン型構造を有する化合物が挙げられ得る。上述の一般式における M は、特に遷移金属元素である場合、限定されないが、たとえば、Mn、Co、Ni、および V からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、特に Mn、Co および Ni からなる群から選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。特に、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 などが挙げられ得る。正活性化材料の他の例として、 LiMO_2 (M は、遷移金属元素の少なくとも 1 タイプである) で表される層構造を有する化合物が挙げられ得る。特に、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ および $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ などが挙げられ得る。上述された正活性化材料以外の例として、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 固溶体、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 固溶体、 Li_2MnO_3 - LiFeO_2 固溶体などが挙げられ得る。

20

【0025】

正活性化材料の形態として、たとえば、真球形状および楕円球形状などの粒形状、薄いフィルム形態などが挙げられ得る。平均粒径については、正活性化材料が粒形状を有するとき、たとえば、0.1 マイクロメートル ~ 50 マイクロメートルのサイズ範囲内であることが好ましい。正活性化材料層における正活性化材料の含有量については、たとえば 10 重量% ~ 99 重量% の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 20 重量% ~ 90 重量% である。

30

【0026】

正活性化材料層については、必要であれば、上述の正活性化材料に加えて、正活性化材料層は、他の物質、たとえば固体電解質材料などを含んでもよい。正活性化材料層における固体電解質材料の含有量について、この含有量は、1 重量% ~ 90 重量% であることが好ましく、より好ましくは 10 重量% ~ 80 重量% である。

40

【0027】

さらに、正活性化材料層は、上述された固体電解質材料以外に、正活性化材料層の伝導度を向上させる観点から導電剤を含んでもよい。導電性材料としては、たとえば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバなどが挙げられ得る。正活性化材料は、結着剤を含んでもよい。このような結着材料 (結着剤) は、たとえば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などのフッ素系結着材料が挙げられ得る。

【0028】

正電荷材料層の厚さは作製される全固体状態電池の種類に従って変化し得るが、一般的

50

に、0.1マイクロメートル～1000マイクロメートルの範囲内であることが好ましい。

【0029】

負極活性化材料層に関して、この層は、1つ以上の負極活性化材料を少なくとも含み、必要であれば、固体電解質材料および導電剤の少なくとも1つ以上をさらに含んでもよい。全固体状態リチウム電池について、伝導イオンである Li イオンの吸蔵および放出が可能であるという条件で、負極活性化材料は限定されない。負極活性化材料として、たとえば、活性炭材料、金属活性化材料などが挙げられ得る。活性炭材料として、たとえば、黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高秩序/配向熱分解グラファイト(HOPG)、硬質炭素、軟質炭素などが挙げられ得る。一方、金属活性化材料としては、たとえば、 Li 合金および Sn-C-Co などの合金、 In 、 Al 、 Si 、 Sn などの電荷が挙げられ得る。他の負極活性化材料の例として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの酸化物ストック材料が挙げられ得る。

10

【0030】

負極活性化材料層のために用いられる固体電解質材料、および導電剤について、これらは、上述された固体電解質層および正活性化材料層のためのそれと同様であってもよい。

【0031】

負極活性化材料層の厚さは、一般的には、適切には0.1マイクロメートル～1000マイクロメートルの範囲内であり得る。

【0032】

本開示の全固体状態電池は、少なくとも、上述された、正活性化材料層と、固体電解質層と、負極活性化材料層とを有する。それは、通常、正活性化材料層を集電させる正極集電体と、負極活性化材料層の電流集電を行う負極集電体とをさらに有する。正極集電体の材料としては、たとえば、 SUS (ステンレス鋼)、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、炭素などが挙げられ得、 SUS が特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、たとえば、 SUS 、銅、ニッケル、炭素などが挙げられ得、 SUS が特に好ましい。正極集電体および負極集電体の厚さ、形態などについて、当業者は、全固体状態電池の使用などに従って好適に選択し得る。一般的な全固体状態電池のために用いられるセルケースが用いられ得、たとえば、 SUS から作製されたセルケースなどが挙げられ得る。全固体状態電池は、絶縁リングの内側に電力発生要素を形成し得る。

20

30

【0033】

本開示の全固体状態電池は、室温環境で、充電可能かつ放電可能な全固体状態電池として考えられ得る。それは一次電池であってもよいが、再充電可能な電池であってもよく、特に再充電可能な電池であることが好ましい。全固体状態電池の形態に関しては、たとえば、コイン型、積層型、円筒形、四角形などが挙げられ得る。

【0034】

全固体状態電池の製造方法に関して、これは特に限定されないが、一般的な全固体状態電池の製造方法が用いられ得る。たとえば、全固体状態電池が薄いフィルム形態であるときは、正活性化材料層は基板上に形成され得、固体電解質層および負極活性化材料層を順番に形成し、その後それらを積層するなどの方法が用いられ得る。

40

【0035】

本発明の実施内で、上記に別々に提示され示された構成または実施形態を、有利で好適で適切となるように、またはそうでなければ本発明の実施において一般に利用可能とされるように組み合わせることが想定され得る。本説明は、このような組み合わせが本願において互いに排他的とされるべきであると言われる、または明らかに互いに排他的であるべきとする文脈で理解される場合を除き、本願において説明された構成または実施形態のすべてのこのような組み合わせを含むように考えられるべきである。

【0036】

実験セクション - 実施例

以下の実験セクションは、本発明の実施を例示的に示すが、発明の範囲は以下の特定の

50

な実施例に限定されるように考えられるべきではない。

【0037】

実施例 1

固体電解質の合成

混合ステップ

固体電解質 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ が、出発物質 Li_2S (シグマ (Sigma))、 TiS_2 (シグマ)、および P_2S_5 (アルドリッチ (Aldrich)) を用いて合成された。それらは、以下の表 1 に記載される重量比率で混合された。

【0038】

【表 1】

10

表1: $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ 合成のための出発物質の重量比率

	出発物質の重量 (g)	出発物質のmmol
Li_2S	0.039584	0.8615
P_2S_5	0.57447	2.5845
TiS_2	0.385946	3.4460

【0039】

アモルファス化ステップ

20

混合されたサンプルは、アルゴン下で、18 ジルコニウムボール ($\phi 10 \text{ mm}$) を有するジルコニウムポット (45 mL) の中へ入れられた。ポットは、閉鎖され、370 rpm で40時間、プラネタリミル設備 (フリッチェ (Fritsch)、P7) で処理されて、前駆体を得た。

【0040】

熱処理ステップ

前駆体は、30 Pa の圧力でガラス管の中へ封止され、その後 $T = 375$ で8時間加熱された。サンプルをこの熱処理温度にするために、 2.2 min^{-1} の温度傾斜が用いられた。

【0041】

30

375 の熱処理温度では、サンプルは融解されなかった。

手順は、文献プロセスと同様に図 1 に示される。

【0042】

Li イオン伝導度の測定

25 の温度における Li イオン伝導度が、得られた硫化物固体電解質材料を用いて測定された。まず、100 mg の硫化物固体電解質材料が、アルミナで作製されたシリンダに添加され、4 トン / cm^2 でプレスされて、固体電解質層を形成した。インピーダンス分光法を測定するために、ピレットが SUS 電流集電体によって挟まれた。

【0043】

FRA (Frequency Response Analyzer (周波数応答分析器)) としての測定のために、バイオロジック (Biologic) (VMP3) によって製造されるインピーダンスゲインフェーズ分析器が用いられた。測定は、5 mV の交流電圧の条件付きの高周波数範囲および 1 Hz ~ 1 MHz の周波数範囲から始められた。

40

【0044】

実施例 1 で調整された物質のイオン伝導度は、 $2.1 \times 10^{-5} \text{ S / cm}$ であった。

X 線回折測定

実施例においておよび比較例において得られた硫化物固体電解質材料を用いることによって、(CuK α 線を用いた) X 線回折測定が行われた。結果は、図 2 に示される。

【0045】

実施例に従って調整されたサンプルについては、基本的に、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ のピ

50

ークのみが検出された。

【0046】

実施例 2

熱処理温度のみが実施例 1 と異なった。ここで、熱処理温度は 400 であり、サンプルは融解されなかった。実施例 2 によって生成された物質のイオン伝導度は、 $2.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。基本的に、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ のピークのみが XRD によって検出された。

【0047】

実施例 3

熱処理温度のみが実施例 1 と異なった。ここで、熱処理温度は 450 であり、サンプルは融解されなかった。実施例 3 によって生成された物質のイオン伝導度は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。基本的に、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ のピークのみが XRD によって検出された。

10

【0048】

比較例 1 (= 文献プロセスを介して合成された)

実施例 1 とは異なり、アモルファス化ステップは行われなかった。熱処理温度は 750 であり、サンプルは融解された。このサンプルのイオン伝導度は、 $0.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ に起因するものに加えて、 TiS_2 のピークが XRD によって検出された。

【0049】

20

比較例 2

実施例 1 との相違として、アモルファス化ステップは行われなかった。熱処理温度は 750 であり、サンプルは融解された。このサンプルのイオン伝導度は、 $0.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。不明な相のピークが XRD によって検出された。

【0050】

比較例 3

実施例 1 との相違として、アモルファス化ステップは行われたが、300 の熱処理温度が用いられ、サンプルは融解されなかった。このサンプルのイオン伝導度は、 $0.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。ハローパターンが XRD によって検出され、アモルファス生成物を示した。

30

【0051】

比較例 4

実施例 1 との相違として、アモルファス化ステップは行われたが、500 の熱処理温度が用いられ、サンプルは融解されなかった。このサンプルのイオン伝導度は、 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。XRD によって、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ に加えて、 TiS_2 のピークが検出された。

【0052】

TGA 測定から、約 400 で重量減少が観察された (図 3)。これは、材料の蒸発を示す。このような蒸発は、500 で $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の分解および TiS_2 の発生の原因となり得る。ここで、これは未反応の二硫化チタンではなく、代わりに、既に生成された $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ から出る (再) 発生された TiS_2 であることが考えられる。 TiS_2 が熱処理の間に (再) 発生されると、熱処理によってそれを除去することは非常に難しい (非常に長い時間が必要となる) ことが観察される。

40

【0053】

アモルファス化ステップの重要性

アモルファス化ステップのない比較例 1 および比較例 2 の結果から、 P_2S_5 の低融点 (~ 270) のために、材料の融解を回避することは非常に難しい。 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ は、 $T = 750$ の高温熱処理条件で得られた。しかしながら、得られた物質は、不純物として TiS_2 を含んでいた。この結果として、そのイオン伝導度が低い可能性がある。 $T = 400$ (実施例 1 と同様) の低温が印加されたにもかかわらず、材料は融解し、

50

不明な相および低イオン伝導度をもたらした。アモルファス化ステップは、融解させることなく 400 を越える温度を印加することを可能にする。したがって、高イオン伝導度を示す $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の単相を合成することができる。

【0054】

温度最適化

実施例 1 および実施例 2 ならびに比較例 3 および比較例 4 の結果から、 $\text{LiTi}_2(\text{PS}_4)_3$ の単相および高イオン伝導度を得るためには、 $375 < T < 500$ の熱処理温度 T 範囲が好ましい (図 4)。300 以下の温度はアモルファス生成物をもたらし、500 以上の温度は TiS_2 の継続する存在および蒸発と関連すると思われる。

【図 1】

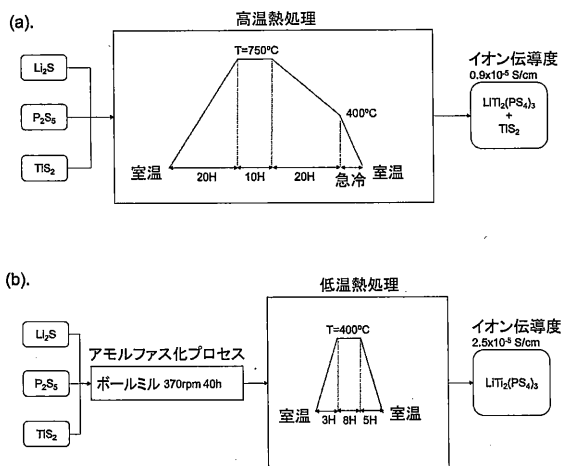


Figure 1

【図 2】

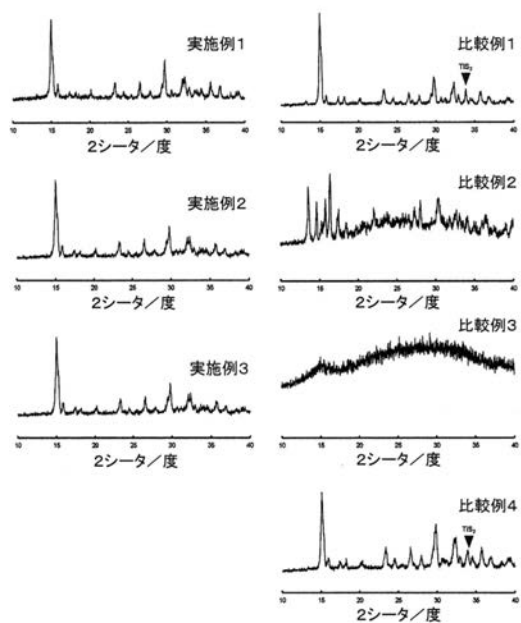


Figure 2

【 図 3 】

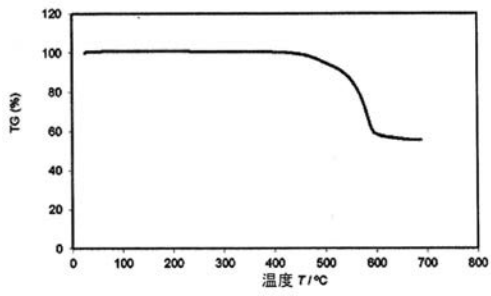


Figure 3

【 図 4 】

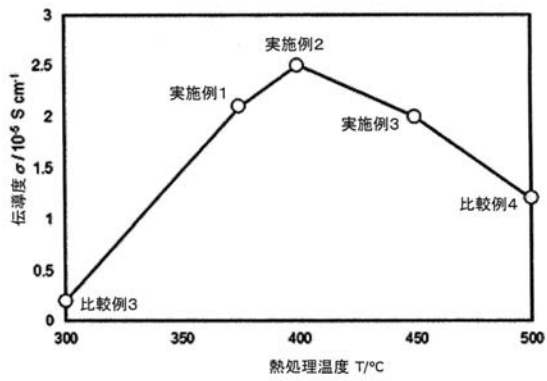


Figure 4

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/070867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/14
ADD.

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)

C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YOUNGSIK KIM ET AL: "3D framework structure of a new lithium thiophosphate, LiTi₂(PS₄)₃, as lithium insertion hosts", CHEMISTRY OF MATERIALS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY USA, vol. 20, no. 2, 22 January 2008 (2008-01-22), pages 470-474, XP002763349, ISSN: 0897-4756 cited in the application abstract page 471, Figure 1 and paragraph "Synthesis" ----- -/--	1-6

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2016

Date of mailing of the international search report

18/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, Bernard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/070867

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 555 307 A1 (TOKYO INST TECH [JP]; TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]) 6 February 2013 (2013-02-06) claims 12-17 paragraphs [0001], [0022] - [0030] figure 5	1-6
A	----- DE 10 2011 121681 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 13 June 2013 (2013-06-13) claims 1, 6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/070867

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2555307	A1	06-02-2013	AU 2011230239 A1 25-10-2012
			CN 102823049 A 12-12-2012
			EP 2555307 A1 06-02-2013
			EP 2988361 A1 24-02-2016
			JP 5527673 B2 18-06-2014
			KR 20120136372 A 18-12-2012
			US 2013040208 A1 14-02-2013
			WO 2011118801 A1 29-09-2011

DE 102011121681	A1	13-06-2013	NONE

 フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム(参考) 5H029 AJ06 AJ14 AK01 AK03 AL03 AL06 AL07 AL08 AL11 AL12
 AM12 CJ01 CJ02 CJ08 CJ30 DJ09 DJ17 EJ07 HJ00 HJ02
 HJ03 HJ14
 5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB03 CB07
 CB08 CB09 CB11 CB12 DA13 EA15 FA19 GA02 GA05 GA10
 GA29 HA02 HA03 HA14 HA20