(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1月11日(11.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/010077 A1

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

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/025216

(22) 国際出願日： 2023年7月7日(07.07.2023)

(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 2022-109696 2022年7月7日(07.07.2022) JP
特願 2023-037187 2023年3月10日(10.03.2023) 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：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). 柿沼 卓宏(**KAKINUMA Takahiro**)；〒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).

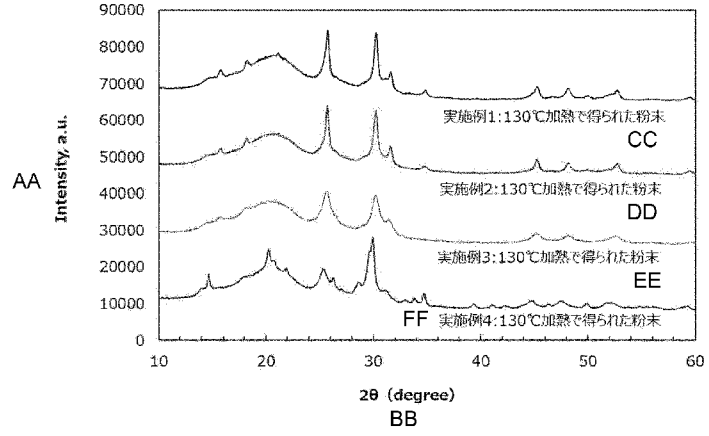
(74) 代理人：弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称： 硫化物固体電解質の製造方法

[図1]



AA Intensity, a.u.
BB 2θ (degree)
CC Example 1: powder obtained through heating at 130°C
DD Example 2: powder obtained through heating at 130°C
EE Example 3: powder obtained through heating at 130°C
FF Example 4: powder obtained through heating at 130°C

(57) **Abstract:** This method for producing a sulfide solid electrolyte involves mixing, in a solvent, raw material-containing matter that includes multiple kinds of raw materials each including at least one atom selected from a lithium atom, a phosphorus atom, a sulfur atom, and a halogen atom, and subsequentially heating same, wherein the raw material-containing matter includes elemental sulfur and lithium sulfide, and the use amount of elemental sulfur is more than 1.0 mol based on 1.0 mol of the lithium sulfide.

WO 2024/010077 A1

［続葉有］

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)）

(57) 要約：溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、次いで、加熱すること、を含み、前記原料含有物が、単体硫黄及び硫化リチウムを含み、前記単体硫黄の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である、硫化物固体電解質の製造方法である。

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。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、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１参照）、また不均一法としては、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（例えば、特許文献２及び３参照）、さらにはアミノ基を有する特定の化合物を錯化剤として使用する、固体電解質の製造方法（例えば、特許文献４及び５参照）も知られている。非特許文献１には、テトラヒドロフラン及びエタノールを用いて、Li_6PS_5Brのテトラヒドロフラン－エタノール前駆体溶液を調製し、これを乾燥し、加熱することで、Li_6PS_5Brの組成を有するアルジロダイト型結晶構造を有する固体電解質を作製することが記載されている。

[0004] また、非特許文献２及び３には、アセトニトリル、テトラヒドロフラン及びエタノールの混合溶媒（１：１：０．０５（容量比））に、Li_2S、P_2

S_5、及びSを（７：３：ｘ（ｘ＝３、５及び７）のモル比）加えることで、リチウム多硫化物、反応性の高い硫黄のラジカルを発生させ、数分撹拌した後、真空下で乾燥し、２７０℃、３５０℃等の加熱温度で加熱して、$Li_7P_3S_{11}$の組成を有する結晶性の固体電解質を作製することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－１９１８９９号公報

特許文献2：国際公開第２０１４／１９２３０９号パンフレット

特許文献3：国際公開第２０１８／０５４７０９号パンフレット

特許文献4：国際公開第２０２０／１０５７３７号パンフレット

特許文献5：国際公開第２０２１／２３０１８９号パンフレット

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J.Ｍａｔｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ａ，２０１９，７，５５８－５６６

非特許文献2：第６２回電池討論会　予稿集，令和３年１１月２９日発行，全固体電池／硫化物系電解質，３Ｅ０１

非特許文献3：Ａｄｖ．Ｅｎｅｒｇｙ　Ｓｕｓｔａｉｎａｂｉｌｉｔｙ　Ｒｅｓ．　２０２２，３，２２０００１９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007]　本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率的に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、

溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、

次いで、加熱すること、

を含み、

前記原料含有物が、単体硫黄及び硫化リチウムを含み、

前記単体硫黄の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である、

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、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率的に提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図2]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図3]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図4]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図5]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図6]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図7]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図8]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図9]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図10]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図11]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図12]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図13]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図14]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図15]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図16]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図17]実施例及び比較例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図18]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図19]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図20]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図21]実施例で得られた粉末のＸ線回折スペクトルである。

[図22]実施例で得られた粉末の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。また、好ましいとされている規定は任意に採用することができる。即ち、好ましいとされている一の規定を、好ましいとされている他の一又は複数の規定と組み合わせて採用することができる。好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。

[0012] （本発明に至るために本発明者らが得た知見）

本発明者は、上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。

[0013] 近年の全固体電池の実用化に向けて、汎用性及び応用性に加えて、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。固相法は、メカニカルミリング法に代表される、固体電解質原料を粉砕機で粉砕混合して反応させて、固体電解質を得る方法が挙げられるが、機器のコストが高く、多大な初期投資を要することから、低コスト化が難しいからである。

他方、液相法については、例えば特許文献１に記載される方法は、Li_2S及びP_2S_5（８０：２０）を２０時間のメカニカルミリングを行った後、Ｎ－メチルホルムアミド（ＮＭＦ）溶解させて、乾燥させて固体電解質が得られる、というものであり、２０時間のメカニカルミリングが必要となる。特許文献２に記載される方法は、炭化水素溶媒（トルエン）及び極性非プロトン性溶媒（テトラヒドロフラン）の混合溶媒中でLi_2SとP_2S_5とを２４時

間接触させて反応させており、特許文献３に記載される方法は、ジメトキシエタン（ＤＭＥ）中でＬｉ$_3$ＰＳ$_4$・ＤＭＥ（電解質前駆体；錯体）を製造する際に１０日間程度の撹拌が行われている。また、特許文献４及び５に記載される錯化剤を用いた方法では、固体電解質原料を錯化剤とともに１２～７２時間、更にはそれ以上の撹拌を行うことで反応を進行させており、また非特許文献１に記載される方法でも、一晩反応させている、すなわち１２時間程度の反応を行っている。このように、従来技術による製造方法では、反応時間が長いことから、より優れた生産効率が求められている。

[0014] また、非特許文献１に記載される方法では、テトラヒドロフラン及びエタノールを除去するために３時間の乾燥を行っている。しかし、一部残留したエタノールと固体電解質との反応により不純物として酸化物が生成する場合がある。固体電解質の原料として汎用されるＬｉ$_2$Ｓは、その一部がエタノール等のアルコール溶媒と反応してリチウムエトキシド等のリチウムアルコキシドが生成し、Ｌｉ$_2$Ｓとともに汎用される硫化リン（例えば五硫化二リン（Ｐ$_2$Ｓ$_5$））等の原料との反応に寄与しなくなる。そのため、硫化物固体電解質の純度が低下し、イオン伝導度が低下する場合があり、品質の向上も求められている。

[0015] 非特許文献２及び３に記載される方法では、数分の撹拌、１時間の乾燥及び１時間の加熱により結晶性の硫化物固体電解質が得られており、優れた生産効率を有するものといえる。しかし、ハロゲン原子を含んでいないため、イオン伝導度は０．９～１．３ｍＳ／ｃｍ程度であり、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質とはいえないものである。そして、これらの非特許文献には、リチウム多硫化物のリチウムにエタノールが作用することで、反応性の高い硫黄のラジカルが発生すると述べられている。そのため、Ｌｉ$_2$Ｓと同様にＬｉを含むハロゲン化リチウム等を原料として用いると、硫黄のラジカルの発生機構が阻害され、効率的な反応が進行しない場合も想定される。

このように、従来技術には一長一短があり、高いイオン伝導度を有する硫

化物固体電解質を、高い生産効率で製造することには、改善の余地がある。

[0016] そこで、本発明者らは、原料としての単体硫黄に着目した。原料として単体硫黄を用い、かつイオン伝導度の向上のためにハロゲン原子を含む原料を用いることについて検討したところ、単体硫黄を過剰に使用することにより、極めて短時間でイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質が得られることを見出した。

[0017] （本実施形態の各種形態について）

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、

溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、

次いで、加熱すること、

を含み、

前記原料含有物が、単体硫黄及び硫化リチウムを含み、

前記単体硫黄の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である、

硫化物固体電解質の製造方法である。

[0018] 本実施形態の硫化物固体電解質の製造方法において、原料として単体硫黄及び硫化リチウムを組み合わせて用いることを要する。溶媒中で単体硫黄は、硫化リチウムと反応することで、リチウムの多硫化物となり、硫黄のラジカルが生成すると考えられる。硫黄のラジカルは反応性が高く、他の原料である、例えば五硫化二リン、その他ハロゲン原子を含む原料との反応が促進することで硫化物固体電解質の前駆体（以下、「電解質前駆体」とも称する。）である可溶性の多硫化物（以下、単に「多硫化物」とも称する。）が生成する。この多硫化物を加熱等により分解させることで、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率よく製造することができるものと考えられる。

[0019] また、単体硫黄の使用量は、硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モ

ル超と、過剰な使用量で用いる。この使用量は、詳細は後述するが、得ようとする硫化物固体電解質に要する硫黄原子に比べて過剰な使用量ともなる。このように、単体硫黄を過剰に使用することで、上記硫黄のラジカルの生成が促進するため、結果としてイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率よく製造することができる。

[0020] 上記原料含有物を混合することにより、主に、更に加熱することにより硫化物固体電解質を生成する前駆体、非晶性硫化物固体電解質、更には結晶性硫化物固体電解質が生成し得る。混合することにより電解質前駆体である可溶性の多硫化物が生成し、次いで加熱することにより、多硫化物の分解を経て、非晶性硫化物固体電解質、又は結晶性硫化物固体電解質となり、結晶性硫化物固体電解質はその結晶化度が向上する。また、溶媒の除去も行われる。よって、本実施形態の製造方法において、加熱することは、主に多硫化物の分解、溶媒の除去及び結晶化のために行われるものといえる。また、多硫化物の分解により生成する単体硫黄の除去も、加熱による蒸発で行うことが可能であるが、これは溶媒洗浄、水素化脱硫など、加熱以外の方法を適用してもよい。

[0021] 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、上記第一の形態において、

前記ハロゲン原子が、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一種の原子である、

というものである。

[0022] 硫化物固体電解質がハロゲン原子を含むと、高いイオン伝導度を有するものとなる。中でも、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれかを含有することで、特に高いイオン伝導度を発現する、アルジロダイト型結晶構造、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を形成しやすくなる。

[0023] 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、上記第一又は第二の形態において、

前記溶媒が、酸素原子及び窒素原子から選ばれる少なくとも一種の原子を

含む有機溶媒である、

というものであり、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、上記第一～第三の形態において、

前記溶媒が、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒である、

というものである。

[0024] 溶媒として、ヘテロ原子を含む溶媒を用いると、単体硫黄と硫化リチウムとの反応によるリチウムの多硫化物を経て、硫黄のラジカルの生成が促進される。硫黄のラジカルは反応性が高いため、他の原料である、例えば五硫化二リン、その他ハロゲン原子を含む原料に作用し、硫化リチウムもしくは多硫化リチウムと反応することで、可溶性の多硫化物の生成を促進させる。この可溶性の多硫化物は硫化物固体電解質の前駆体であり、加熱することで多硫化物の分解を経て、速やかに非晶性硫化物固体電解質、又は結晶性硫化物固体電解質となり、結晶性硫化物固体電解質はその結晶化度が向上する。その結果、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質が効率的に得られる。

[0025] また、このようなヘテロ原子を含む溶媒としては、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒の少なくともいずれかを用いることが好ましい。これらの溶媒を用いることで、上記ヘテロ原子を含む溶媒を用いることによる効果、すなわち硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成が促進する。また、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒を併用することで、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成がバランスよく促進する。その結果、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質が効率的に得られる。

[0026] 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、上記第一～第四の形態において、

前記溶媒が、アルコール溶媒を含む、

というものであり、第六の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記

第一～第五の形態において、

前記溶媒が、アルコール溶媒と、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒と、を含む、

というものである。

[0027] ヘテロ原子を含む溶媒の中でも、上記アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒は、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成において有効であるが、中でもアルコール溶媒は特に硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成を促進する溶媒である。アルコール溶媒を用いることで、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質をより効率的に製造することができる。

[0028] また、上記アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒について、アルコール溶媒を用い、かつエーテル溶媒及びニトリル溶媒の少なくとも一方を用いることも有効である。これにより、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成がバランスよく促進しやすくできる。

[0029] 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、上記第一～第六の形態において、

前記溶媒が、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒を含む有機溶媒である、

というものである。

[0030] 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、上記第五～第七のいずれか一の形態において、

前記アルコール溶媒の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して０．００５モル以上２０．０モル以下である、

というものであり、第九の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第六～第八の形態において、

前記エーテル溶媒及び前記ニトリル溶媒の合計使用量が、アルコール溶媒の使用量１．０容量部に対して、２．０容量部以上１００００．０容量部以下である、

というものである。

[0031] 既述のように、ヘテロ原子を含む溶媒を用いることで、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成が促進され、中でもアルコール溶媒を用いることで、電解質前駆体（他硫化物）の形成の効果が向上する。この場合、アルコール溶媒の使用量を上記範囲とすることで、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成がより促進される。また、エーテル溶媒及びニトリル溶媒の合計使用量を上記範囲とすることで、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成がより促進される。

[0032] 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、上記第一～第九の形態において、

前記加熱することにおける加熱温度が、２０℃以上５００℃以下である、

というものであり、第十一の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第一～第十の形態において、

前記加熱することにおける加熱が、加熱温度２０℃以上１５０℃未満である第一加熱と、加熱温度１５０℃以上５００℃以下の第二加熱と、により行われる、

というものである。

[0033] 既述のように、本実施形態の製造方法において、加熱することは、主に電解質前駆体（多硫化物）の分解、溶媒の除去及び結晶化のために行われるものである。加熱することにおける加熱温度が上記範囲内であると、より効率的かつ確実な溶媒の除去とともに結晶化を行うことが可能となる。

また、第一加熱及び第二加熱と多段階で加熱を行うことにより、多硫化物の分解、溶媒の除去及び結晶化を更に効率的に行うことが可能となる。さらに、加熱することにより、多硫化物の分解により生成する単体硫黄の除去も行うことができる。単体硫黄の除去については、加熱に限らず、溶媒洗浄、及び水素化脱硫など、その他方法でも行うことができる。

[0034] 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、上記第一～第十一の形態において、

前記混合することにおいて、前記原料を同時に混合する、

というものであり、第十三の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第一～第十一の形態において、

前記混合することにおいて、前記原料から選ばれる一部の原料を含む原料群１を混合した後、前記一部の原料以外の原料を含む原料群２を混合する、

というものである。

[0035] 本実施形態の製造方法において、原料の供給順序は特に制限されないが、より容易に作業を行う観点から、全ての原料を同時に混合する（「一括混合」とも称し得る。）ことは好ましい態様となる。また、より高い原料の溶解性及びイオン伝導度を得ることを考慮すると、後述する２つの原料群に分けて、順々に混合する（「分割混合」とも称し得る。）ことが好ましい。

本実施形態の製造方法において、一括混合とするか、分割混合とするかについては、作業の容易性、イオン伝導度のどちらを重視するかに応じて、適宜選択すればよい。

[0036] 本実施形態の第十四の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第十三の形態において、

前記原料群１が、単体硫黄を含む、

というものであり、第十五の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第十三又は第十四の形態において、

前記原料群１がリチウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と、単体硫黄及び硫化リチウムとを含み、前記原料群２がハロゲン原子を含む原料を含む、

というものである。

[0037] 二段階に分けて原料を混合する場合、原料群１は単体硫黄を含む、すなわち単体硫黄を先に混合することが好ましい。硫黄のラジカルを先に形成することができることから、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率よく製造することができる。

[0038] また、原料の残存量を低減し、より高いイオン伝導度を得る観点から、リ

チウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と、ハロゲン原子を含む原料と、を原料群１及び２のいずれかに割り振ることが好ましい。

[0039] リチウムの多硫化物を経て硫黄のラジカルの形成を、また電解質前駆体の形成をより促進させて、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率的に製造する観点から、原料群１がリチウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と、単体硫黄及び硫化リチウムとを含み、前記原料群２がハロゲン原子を含む原料を含むものとすることが特に好ましい。

[0040] 本実施形態の第十六の形態に係る硫化物固体電解質の製造方法は、上記第一～第十五の形態において、

アルジロダイト型結晶構造又はチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質を製造する、

というものである。

[0041] 本実施形態の製造方法において、原料含有物に含まれる固体電解質原料の種類及び配合比をかえることで、所望の硫化物固体電解質を製造することが可能である。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、チオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質は、イオン伝導度が極めて高い硫化物固体電解質として知られており、本実施形態の製造方法により得ようとする硫化物固体電解質として好ましいものである。

[0042] （硫化物固体電解質）

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。本実施形態における硫化物固体電解質は、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、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する固体電解質である。

[0043] 「硫化物固体電解質」には、非晶性硫化物固体電解質と、結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線回折測定におけるＸ線回折パターンにおいて、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ものである。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。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が含まれていてもよい。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。

また、本明細書において、非晶性硫化物固体電解質とは、Ｘ線回折測定におけるＸ線回折パターンにおいて、材料由来のピーク以外のピークが実質的に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は問わないものである。

[0044] ［硫化物固体電解質の製造方法］

本実施形態の硫化物固体電解質の製造方法は、

溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、

次いで、加熱すること、

を含み、

前記原料含有物が、単体硫黄及び硫化リチウムを含み、

前記単体硫黄の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である、

硫化物固体電解質の製造方法、

である。

[0045] 〔原料含有物を混合すること〕

本実施形態の製造方法は、溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、を含む。

本実施形態の製造方法について、まず原料含有物から説明する。

[0046] （原料含有物）

本実施形態で用いられる原料含有物は、リチウム原子、硫黄原子、リン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原料を複数種含む含有物であり、単体硫黄及び硫化リチウムを含むものである。すなわち、原料含有物は、少なくとも単体硫黄及び硫化リチウムを含み、さらにリチウム原子、硫黄原子、リン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原料を複数種含む含有物である。

[0047] 原料含有物に含まれる原料としては、例えば硫化リチウム；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；三硫化二リン（P_2S_3）、五硫化二リン（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；などの上記四種の原子から選ばれる少なくとも二種の原子からなる原料、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、好ましくは塩素（Cl_2）、臭素（Br_2）、ヨウ素（I_2）が代表的に挙げられる。

[0048] 上記以外の原料として用い得るものとしては、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原料、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；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；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等のリチウム以外のアルカリ金属のハロゲン化物；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。

[0049] 上記の中でも、硫化リチウム、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い。また、酸素原子を固体電解質に導入する場合、酸化リチウム、水酸化リチウム及びリン酸リチウム等のリン酸化合物が好ましい。

[0050] ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が好ましく、これらの中から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

よって、上記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、ヨウ化リチウムが好ましく、ハロゲン単体としては、塩素（Cl_2）、臭素（Br_2）、ヨウ素（I_2）が好ましい。また、これらを単独で、又は複数種を組み合わせて用いることができる。

[0051] 原料の組み合わせとしては、例えば、硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン及びハロゲン化リチウムの組み合わせ、硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン及びハロゲン単体の組み合わせが好ましく挙げられ、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、ヨウ化リチウムが好ましく、ハロゲン単体としては塩素、臭素及びヨウ素が好ましい。

[0052] 本実施形態においては、PS_4構造を含むLi_3PS_4を原料の一部として用いることもできる。具体的には、先にLi_3PS_4を製造する等して用意し、これを原料として使用する。

原料の合計に対するLi_3PS_4の含有量は、６０～１００ｍｏｌ％が好ましく、６５～９０ｍｏｌ％がより好ましく、７０～８０ｍｏｌ％が更に好ましい。

[0053] また、Li_3PS_4とハロゲン単体とを用いる場合、Li_3PS_4に対するハロゲン単体の含有量は、１～５０ｍｏｌ％が好ましく、１０～４０ｍｏｌ％がより好ましく、２０～３０ｍｏｌ％が更に好ましく、２２～２８ｍｏｌ％が更により好ましい。

[0054] 本実施形態で用いられる硫化リチウムは、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、０．１μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましく、０．５μｍ以上１００μｍ以下であることがより好ましく、１μｍ以上２０μｍ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％（体積基準）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。

[0055] （原料の配合比について）

本実施形態の製造方法において、単体硫黄の使用量は、硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である。このように単体硫黄を過剰に用いることで、硫黄のラジカルの生成が促進するため、結果としてイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率よく製造することができる。単体硫黄の使用量は、より効率的にイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を製造する観点から、好ましくは１．２モル以上、より好ましくは１．５モル以上、更に好ましくは１．７モル以上である。上限としては特に制限はないが、より効率的に硫化物固体電解質を得る観点から、４．０モル以下程度とすればよく、好ましくは３．０モル以下である。

[0056] また、単体硫黄の使用量は、本実施形態の製造方法により得ようとする硫化物固体電解質の組成とするために要する硫黄原子に対して、好ましくは１４０％以上、より好ましくは１５０％以上、更に好ましくは１６０％以上、より更に好ましくは１７０％以上である。また上限としては特に制限はないが、より効率的に硫化物固体電解質を得る観点から、３００％以下程度とすればよく、好ましくは２８０％以下、より好ましくは２５０％以下、更に好ましくは２３０％以下である。

[0057] 原料として、硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン及びハロゲン化リチウムを用いる場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの合計に対する硫化リチウムの割合は、より高い化学的安定性及びより高いイオン伝導度を得る観点から、６５～８５ｍｏｌ％が好ましく、７０～８２ｍｏｌ％がより好ましく、７４～８０ｍｏｌ％が更に好ましい。

硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン、ハロゲン化リチウム及び必要に応じて用いられる他の原料を用いる場合、これらの合計に対する硫化リチウム及び五硫化二リンの含有量は、５０～９９ｍｏｌ％が好ましく、５５～９０ｍｏｌ％がより好ましく、６０～８５ｍｏｌ％が更に好ましい。

[0058] 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み合わせて用いる場合、イオン伝導度を向上させる観点から、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、１～９９ｍｏｌ％が好ましく、２０～８０ｍｏｌ％がより好ましく、３５～８０ｍｏｌ％が更に好ましく、４５～７０ｍｏｌ％が特に好ましい。

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、イオン伝導度を向上させる観点から、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、１～９９ｍｏｌ％が好ましく、１５～７５ｍｏｌ％がより好ましく、２５～６０ｍｏｌ％が更に好ましく、３５～４５ｍｏｌ％が特に好ましい。

[0059] 原料としてハロゲン単体を用いる場合であって、硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リンを用いる場合、ハロゲン単体のモル数と同モル数の硫化リチ

ウムを除いた硫化リチウム及び五硫化二リンの合計モル数に対する、ハロゲン単体のモル数と同モル数の硫化リチウムとを除いた硫化リチウムのモル数の割合は、６０～９０％の範囲内であることが好ましく、６５～８５％の範囲内であることがより好ましく、６８～８２％の範囲内であることが更に好ましく、７２～７８％の範囲内であることが更により好ましく、７３～７７％の範囲内であることが特に好ましい。これらの割合であれば、より高いイオン伝導度が得られるからである。

また、これと同様の観点から、硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン及びハロゲン単体を用いる場合、硫化リチウム、五硫化二リン及びハロゲン単体の合計量に対するハロゲン単体の含有量は、１～５０ｍｏｌ％が好ましく、２～４０ｍｏｌ％がより好ましく、３～２５ｍｏｌ％が更に好ましく、３～１５ｍｏｌ％が更により好ましい。

[0060] 硫化リチウム、単体硫黄、五硫化二リン、ハロゲン単体及びハロゲン化リチウムを用いる場合には、硫化リチウム、五硫化二リン、ハロゲン単体及びハロゲン化リチウムの合計量に対するハロゲン単体の含有量（αｍｏｌ％）、及びハロゲン化リチウムの含有量（βｍｏｌ％）は、下記式(２)を満たすことが好ましく、下記式(３)を満たすことがより好ましく、下記式(４)を満たすことが更に好ましく、下記式(５)を満たすことが更により好ましい。

$$2 \leqq 2\alpha+\beta \leqq 100 \cdots (2)$$

$$4 \leqq 2\alpha+\beta \leqq 80 \cdots (3)$$

$$6 \leqq 2\alpha+\beta \leqq 50 \cdots (4)$$

$$6 \leqq 2\alpha+\beta \leqq 30 \cdots (5)$$

[0061] 二種のハロゲンを単体として用いる場合には、一方のハロゲン原子の物質中のモル数をＡ１とし、もう一方のハロゲン原子の物質中のモル数をＡ２とすると、Ａ１：Ａ２が１～９９：９９～１が好ましく、１０：９０～９０：１０であることがより好ましく、２０：８０～８０：２０が更に好ましく、３０：７０～７０：３０が更により好ましい。

[0062] 二種のハロゲン単体を用いる場合であって、二種のハロゲン単体が臭素と

ヨウ素である場合、臭素のモル数をＡ１とし、ヨウ素のモル数をＡ２とすると、Ａ１:Ａ２が１：９９～９９：１が好ましく、２０：８０～８０：２０であることがより好ましく、３５：６５～８０：２０が更に好ましく、４５：５５～７０：３０が更により好ましい。

また、二種のハロゲン単体が、臭素と塩素である場合、臭素のモル数をＢ１とし、塩素のモル数をＢ２とすると、Ｂ１:Ｂ２が１：９９～９９：１が好ましく、１５：８５～７５：２５であることがより好ましく、２５：７５～６０：４０が更に好ましく、３５：４５～６５：５５が更により好ましい。

[0063]（溶媒）

上記原料の混合を行う際に用いられる溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられ、中でもヘテロ原子を含む溶媒を用いることが好ましい。溶媒に含まれるヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、塩素原子、リン原子等が好ましく挙げられ、中でも酸素原子、窒素原子が好ましい。ヘテロ原子を含む溶媒としては、これらのヘテロ原子を一種含むものであってもよいし、複数種含むものであってもよい。

[0064] このようなヘテロ原子を含む溶媒としては、例えばアルコール溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、アルデヒド溶媒、ケトン溶媒等の酸素原子を含む溶媒；アミン溶媒、ニトリル溶媒等の窒素原子を含む溶媒；アミド溶媒等の酸素原子及び窒素原子を含む溶媒等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を含む溶媒としては、アルコール溶媒、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溶媒が好ましい。これらの溶媒を用いると、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成が促進し、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質が効率的に得られる。

[0065] これらの溶媒は、一種単独で、また複数種を組み合わせて用いてもよく、上記の中でもアルコール溶媒を含むことが好ましい。アルコール溶媒を用いることで、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成の促進効果が特に向上する。また、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多

硫化物）の形成の促進効果をバランスよく向上させるため、アルコール溶媒と、他の溶媒とを組み合わせて用いることが好ましい。

[0066] 他の溶媒としては、アルコール溶媒以外の酸素原子を有する溶媒及び窒素原子を有する溶媒から選ばれる一種の溶媒を用いることが好ましく、アルコール溶媒以外の酸素原子を有する溶媒としてはエーテル溶媒が好ましく、窒素原子を有する溶媒としてはニトリル溶媒が好ましい。すなわち、溶媒は、アルコール溶媒と、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒と、を含むことが好ましい。特にアルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒を組み合わせて用いることが好ましい。硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成がバランスよく促進するため、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質が効率的に得られる。

[0067] （アルコール溶媒）

アルコール溶媒としては、例えば脂肪族アルコール、脂環式アルコール、複素環式アルコール、芳香族アルコールが挙げられ、入手の容易性、費用の点を考慮すると、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコールが好ましく、脂肪族アルコールがより好ましい。

[0068] 脂肪族アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、各種プロパノール、アリルアルコール、各種ブタノール、各種ブテンオール等の飽和又は不飽和の１価脂肪族アルコール；各種プロパンジオール、各種プロペンジオール、各種ブタンジオール、各種ブテンジオール、各種ヘキサンジオール、各種ヘキセンジオール、各種ブタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の飽和又は不飽和の多価脂肪族アルコール；等が代表的に好ましく挙げられる。

本明細書において「各種」は、例えば各種ブタノールであれば、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、１，１－ジメチルエタノールのように、想定される全ての異性体を含むことを意味する。また、「各種」がつかなくても、置換位置番号が規定されていない形式で記載

される化合物には、想定される全ての異性体が含まれる。

[0069] 脂肪族アルコール中の脂肪族炭化水素基は、直鎖状でも分岐状でもよく、飽和でも不飽和でもよい。

脂肪族アルコールの炭素数としては、好ましくは１以上、より好ましくは２以上、上限として好ましくは１２以下、より好ましくは８以下、更に好ましくは４以下である。

[0070] 脂肪族アルコールは、その一部が置換されたものであってもよく、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン等の一部がアミノ基に置換されたアルカノールアミン、またフルオロアルコール等の一部がハロゲン原子で置換されたアルコール等も好ましく挙げられる。

[0071] 脂環式アルコールとしては、シクロプロパノール、メチルシクロプロパノール、シクロプロパンメタノール、シクロブタノール、シクロブテンオール、シクロペンタノール、シクロペンテンオール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキセンオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサントリオール等の１価又は多価の飽和又は不飽和の単環脂環式アルコール；シクロペンチルシクロペンタノール、シクロヘキシルシクロヘキサノール、シクロヘキシルフェニルシクロヘキサノール、ビシクロヘキサノール等の１価又は多価の多環脂環式アルコール；等が代表的に好ましく挙げられる。

[0072] 脂環式アルコールの炭素数としては、好ましくは３以上であり、上限として好ましくは１２以下、より好ましくは１０以下、更に好ましくは８以下である。

[0073] 脂環式アルコールは、その一部が置換されたものであってもよく、アルキル基、アルケニル基等の飽和又は不飽和の炭化水素基（直鎖状及び分岐状のものを含む。）でその一部が置換されたもの、例えばアミノメチルシクロプロパノールのようにその一部がアミノ基で置換されたもの、またハロゲン原子でその一部が置換されたもの等も好ましく挙げられる。その他、アミド基、シアノ基等の置換基により置換されたものであってもよい。

[0074] 複素環式アルコールとしては、オキセタンオール、オキセタンメタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、テトラヒドロピランメタノール、モルホリンエタノール、ピリジンメタノール等の単環複素環式アルコール；ベンゾフランメタノール、ジヒドロベンゾフランメタノール等の多環縮合複素環式アルコール；等が代表的に好ましく挙げられる。

[0075] 複素環式アルコールの炭素数としては、好ましくは３以上であり、上限として好ましくは２４以下、より好ましくは１８以下、更に好ましくは１２以下である。

複素環式アルコールは、上記脂環式アルコールと同様にその一部が置換されたものであってもよい。

[0076] 芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、サリチルアルコール、ベンゼンジメタノール、メトキシフェニルメタノール、トリメトキシフェニルメタノール、フェネチルアルコール等の単環芳香族アルコール；ジフェニルメタノール、トリフェニルメタノール等の多環芳香族アルコール；またナフタレンメタノール、アントラセンメタノール、ベンゾフランメタノール、ジヒドロベンゾフランメタノール等の縮合多環芳香族アルコール；等が代表的に好ましく挙げられる。

[0077] 芳香族アルコールの炭素数としては、好ましくは７以上であり、上限として好ましくは２４以下、より好ましくは２０以下、更に好ましくは１６以下である。

芳香族アルコールは、上記脂環式アルコールと同様にその一部が置換されたものであってもよい。

[0078] 上記例示はあくまで好ましいアルコール溶媒を代表的に例示したものであり、本実施形態の製造方法で用いられ得る溶媒は、上記例示のものに限られるものではない。

[0079] アルコール溶媒は、第１級アルコール、第２級アルコール、第３級アルコールのいずれであってもよく、好ましくは第１級アルコールである。また、

アルコール溶媒は、１つの水酸基を有する１価アルコールであってもよく、２以上の水酸基を有する多価アルコールであってもよく、好ましくは１価アルコールである。

[0080]（エーテル溶媒）

エーテル溶媒としては、例えば脂肪族エーテル、脂環式エーテル、複素環式エーテル、芳香族エーテル等が挙げられ、入手の容易性、費用の点を考慮すると、脂肪族エーテル、脂環式エーテル、芳香族エーテルが好ましく、脂肪族エーテル、脂環式エーテルがより好ましく、脂環式エーテルが更に好ましい。

[0081] 脂肪族エーテルとしては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルメチルエーテル等のモノエーテル；ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン等のジエーテル；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）等のエーテル基を３つ以上有するポリエーテル；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水酸基を含有するエーテル等が代表的に好ましく挙げられる。

[0082] 脂肪族エーテルの炭素数は、好ましくは２以上、より好ましくは３以上、更に好ましくは４以上であり、上限として好ましくは１０以下、より好ましくは８以下、更に好ましくは６以下である。

また、脂肪族アルコールは、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0083] 脂環式エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、フラン、テトラヒドロフラン、ピラン、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、ジオキセン、ジオキシン、ジオキソラン等の単環脂環式エーテル；ジシクロペンチルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル等の多環脂環式エーテル等が代表的に好ましく挙げられる。

[0084] 複素環式エーテルとしては、モルホリン、ヒドロキシメチルジメトキシピ

リジン等の単環複素環式エーテル；ベンゾフラン、ベンゾピラン、ジベンゾフラン、メトキシインドール等の多環縮合複素環式エーテル；等が代表的に好ましく挙げられる。

脂環式エーテル、複素環式エーテルの炭素数は、好ましくは３以上であり、上限として好ましくは１６以下、より好ましくは１４以下、更に好ましくは１０以下である。

[0085] また、芳香族エーテルとしては、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等の単環式芳香族エーテル；ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、ベンジルフェニルエーテル等の多環芳香族エーテル；ベンジルナフチルエーテル、ビスナフチルエーテル等の縮合多環芳香族エーテル等が代表的に好ましく挙げられる。

[0086] 芳香族エーテルの炭素数は、好ましくは７以上、より好ましくは８以上であり、上限として好ましくは１６以下、より好ましくは１４以下、更に好ましくは１２以下である。

[0087] 本実施形態で用いられるエーテル化合物は、アルキル基、アルケニル基等の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、アルコキシル基（アルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。）、水酸基、アミノ基、アミド基、シアノ基等の置換基、ハロゲン原子により置換されたものであってもよい。

[0088] 上記のエーテル化合物の中でも、より高いイオン伝導度を得る観点から、脂環式エーテルが好ましく、単環の脂環式エーテルがより好ましく、特にテトラヒドロフランがより好ましい。

[0089]（ニトリル溶媒）

ニトリル溶媒としては、例えば脂肪族ニトリル、脂環式ニトリル、複素環式ニトリル、芳香族ニトリル等が挙げられ、入手の容易性、費用の点を考慮すると、脂肪族ニトリルが好ましい。

[0090] 脂肪族ニトリルとしては、アセトニトリル、アクリロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、ブチロニトリル等の一つのニトリル基を有する飽和又は不飽和の脂肪族ニトリル；プ

ロパンジニトリル、プロパントリカルボニトリル、ブタンジニトリル、ブテンジニトリル、ブタントリカルボニトリル、ペンタンジニトリル、ペンタントリカルボニトリル、ヘキサンジニトリル、ヘキセンジニトリル、ヘキサントリカルボニトリル、メチレンペンタンジニトリル等の二つ以上のニトリル基を有する飽和又は不飽和の脂肪族ニトリルが代表的に好ましく挙げられる。

[0091] 脂肪族ニトリルの炭素数は、好ましくは２以上であり、上限として好ましくは１０以下、より好ましくは８以下、更に好ましくは４以下である。また、脂肪族ニトリル中の脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは１以上であり、上限として好ましくは８以下、より好ましくは６以下、更に好ましくは２以下である。

また、脂肪族ニトリル中の脂肪族炭化水素基は、直鎖状でも分岐状でもよい。

[0092] 脂環式ニトリルとしては、シアノシクロプロパン、シクロブタンカルボニトリル、ヒドロキシシクロブタンカルボニトリル、オキソシクロブタンカルボニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、フランカルボニトリル、テトラヒドロピランカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、ビシクロブタンカルボニトリル等の一つのニトリル基を有する単環又は多環の脂環式ニトリル；フランジカルボニトリル、シクロブタンジカルボニトリル、シクロペンタンジカルボニトリル、シクロヘキサンジカルボニトリル、シクロヘキサントリカルボニトリル等の二つ以上のニトリル基を有する脂環式ニトリル；等が代表的に好ましく挙げられる。

[0093] 複素環式ニトリルとしては、モルホリンカルボニトリル、テトラヒドロフルフリルカルボニトリル、シアノピリジン、ピリジンジカルボニトリル、ピリジントリカルボニトリル、フルフリルマロノニトリル等の一つ又は二つ以上のニトリル基を有する単環複素環式ニトリル；ベンゾフランカルボニトリル、ジベンゾフランジカルボニトリル、ジシアノビピリジン等の一つ又は二つ以上のニトリル基を有する多環又は多環縮合の複素環式ニトリル；等が代

表的に好ましく挙げられる。

[0094] 脂環式ニトリル、複素環式ニトリルの炭素数は、好ましくは３以上であり、上限として好ましくは１６以下、より好ましくは１４以下、更に好ましくは１０以下である。

[0095] 芳香族ニトリルとしては、フェニルアセトニトリル、シアノトルエン、ベンゾニトリル、ベンゼンジカルボニトリル、ベンゼントリカルボニトリル等の一つ又は二つ以上のニトリル基を有する単環芳香族ニトリル；ビフェニルジカルボニトリル、フェニルシクロブタンカルボニトリル、ナフタレンカルボニトリル、ナフタレンジカルボニトリル、ナフタレントリカルボニトリル、アントラセンカルボニトリル、シクロペンチルベンゾニトリル等の一つ又は二つ以上のニトリル基を有する多環又は縮合多環の芳香族ニトリル；等が代表的に好ましく挙げられる。

[0096] 芳香族ニトリルの炭素数は、好ましくは７以上、より好ましくは８以上であり、上限として好ましくは１６以下、より好ましくは１４以下、更に好ましくは１２以下である。

[0097] 本実施形態で用いられるエーテル化合物は、アルキル基、アルケニル基等の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、アルコキシル基（アルキル基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。）、水酸基、アミノ基、アミド基、シアノ基等の置換基、ハロゲン原子により置換されたものであってもよい。

[0098] （その他ヘテロ原子を有する溶媒）

また、上記アルコール溶媒、エーテル溶媒、ニトリル溶媒以外のヘテロ原子を有する溶媒として例示したアミン溶媒、アミド溶媒については、例えばピリジン等の複素環式芳香族系のアミン溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド溶媒；等も好ましく挙げられる。

[0099] （その他溶媒）

本実施形態の製造方法において、溶媒としては上記溶媒以外のその他溶媒として、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、トリデカン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒；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－ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒を用いてもよい。

[0100] この場合、その他溶媒の使用量は、少なければ少ないほど好ましく、例えば、上記溶媒（すなわちヘテロ原子を含む溶媒）の使用量１００．０容量部に対して、好ましくは５０．０容量部以下、より好ましくは３０．０容量部以下、更に好ましくは１５．０容量部以下である。また、その他溶媒を使用せず、上記溶媒（すなわちヘテロ原子を含む溶媒）のみを使用することが好ましいことはもちろんのことである。

[0101]（溶媒の使用量）

本実施形態の製造方法において、アルコール溶媒を用いる場合、アルコール溶媒の使用量は、原料として用いる硫化リチウム１．０モルに対して、好ましくは０．００５モル以上、より好ましくは０．０１０モル以上、更に好ましくは０．０１５モル以上、より更に好ましくは０．０２０モル以上であり、上限として好ましくは２０．０モル以下、より好ましくは１６．０モル以下、更に好ましくは１０．０モル以下である。

[0102] また、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒を用い、かつアルコール溶媒を用いる場合、エーテル溶媒及びニトリル溶媒の合計使用量は、アルコール溶媒の使用量１．０容量部に対して、好ましくは２．０容量部以上、より好ましくは５．０容量部以上、更に好ましくは１５．０容量部以上、より更に好ましく５０．０容量部以上、特に好ましくは１５０．０容量部以上であり、上限として好ましくは１００００．０容量部以下、より好ましくは９０００．０容量部以下、更に好ましくは８０００．０容量部以下、より更に好ましくは７８００．０容量部以下である。

[0103]（混合）

本実施形態の製造方法は、上記溶媒中で、原料を含む原料含有物を混合す

る。溶媒中で原料含有物を混合することにより、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体の形成が促進し、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質が効率的に得られる。

[0104] 溶媒中において原料含有物を混合する方法には特段の制限はなく、溶媒中で原料含有物を混合できる装置に、溶媒及び原料含有物を投入して混合すればよい。例えば、溶媒を槽内に供給し、撹拌翼を作動させた後に、原料含有物を徐々に加えていくことが好ましい。また、原料含有物を槽内に供給し、撹拌翼を作動させた後に、溶媒を徐々に加えていくことも好ましい。原料含有物の良好な混合状態が得られるので、原料の分散性が向上し、硫黄のラジカルの生成及び電解質前駆体（多硫化物）の形成が促進する。

ただし、原料としてハロゲン単体を用いる場合、原料が固体ではない場合があり、具体的には常温常圧下において、フッ素及び塩素は気体、臭素は液体となる。このような場合、例えば原料が液体の場合は、他の固体の原料とは別に溶媒とともに槽内に供給すればよく、また原料が気体の場合は、溶媒中に固体の原料を加えたものに吹き込むように供給すればよい。

[0105] 原料含有物の原料を投入して混合する順序については特に制限はなく、作業効率を考慮すると、全ての原料を同時に投入して混合する、一括混合が好ましい。

[0106] また、原料の溶解性を向上させて、不純物の生成をより抑制し、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質をより効率的に得ることを考慮すると、原料を原料群１及び２の２つの原料群に分けて、原料群１を混合した後、原料群２を混合する、分割混合が好ましい。

[0107] 分割混合を行う場合、既述のように原料群１は単体硫黄を含むことが好ましい。硫黄のラジカルの形成を促進し、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質をより効率的に得られる。

これと同様の観点から、既述のように、リチウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と単体硫黄及び硫化リチウムとを含む原料群１と、ハロゲン原子を含む原料を含む原料群２と、の組

み合わせが好ましい。原料群１には、単体硫黄及び硫化リチウムが含まれるため、これらの反応によりリチウムの多硫化物を経て、硫黄のラジカルの形成が促進されるからである。また、これと同様の観点から、ハロゲン原子を含む原料、単体硫黄及び硫化リチウムを含む原料群１と、リン原子及び硫黄原子を含む原料を含む原料群２と、の組み合わせも好ましい。

[0108] 本実施形態の製造方法において、原料を投入して混合する順序については、作業効率を重要視するか、硫化物固体電解質のイオン伝導度を重要視するか、に応じて選択すればよい。

[0109] また、既述のように、本実施形態の製造方法において、原料含有物に含まれる原料として、PS_4構造を含むLi_3PS_4を先に製造する等して用意して、用いることができる。Li_3PS_4は、例えば硫化リチウムと五硫化二リンとを、各々７５：２５のモル比で配合して製造することができるものである。本実施形態の製造方法において、原料として硫化リチウムに加えて五硫化二リンを用いる場合、原料群１として硫化リチウムと五硫化二リンとを７５：２５等の所定のモル比で含み、かつ単体硫黄を含む原料群を溶媒中で混合し、次いで、原料群２としてハロゲン化リチウム等のハロゲン原子を含む原料、その他所望の硫化物固体電解質の製造に要する残りの原料、例えば硫化リチウムの不足分を含む原料群を加えて混合することもできる。予め、Li_3PS_4の基本構造を含む電解質前駆体（多硫化物）を形成することで、より効率的に硫化物固体電解質が得られる。

ここで、上記の硫化リチウムと五硫化二リンとの所定のモル比としては、好ましくは５５～８５：１５～４５、より好ましくは６０～８０：２０～４０、更に好ましくは６５～７５：２５～３５である。

[0110] 本実施形態の製造方法は、溶媒中で原料含有物を混合することを含むことを特徴とする。すなわち、原料含有物は混合すれば足り、粉砕までは要しないから、ボールミル、ビーズミル等の媒体式粉砕機等の、一般に粉砕機と称される固体電解質原料の粉砕を目的として用いられる機器を用いない方法でも製造できる。本実施形態の製造方法では、溶媒中で原料含有物を単に混合

するだけで、溶媒と原料とが混合され、電解質前駆体である多硫化物が生成し、これを加熱等により分解させると、非晶性硫化物固体電解質、更には結晶性硫化物固体電解質が形成し得る。

なお、電解質前駆体を得るための混合時間を短縮したり、微粉化したりするために、溶媒中における原料の混合物を粉砕機によって粉砕してもよいが、既述のように粉砕機は用いないことが好ましい。

[0111] 溶媒中で、原料含有物を混合する装置としては、例えば槽内に撹拌翼を備える機械撹拌式混合機が挙げられる。機械撹拌式混合機は、高速撹拌型混合機、双腕型混合機等が挙げられ、原料含有物の混合物中において、原料の均一性を高め、より高いイオン伝導度を得る観点から、高速撹拌型混合機が好ましく用いられる。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。

[0112] 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、アンカー型、ブレード型、アーム型、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、固体電解質原料の均一性を高め、より高いイオン伝導度を得る観点から、ショベル型、フラット羽根型、Ｃ型羽根型等が好ましい。また、機械撹拌式混合機においては撹拌対象を混合機外部に排出してから再び混合機内部に戻す循環ラインを設置することが好ましい。これにより、ハロゲン化リチウム等の比重が重い原料が沈降、また滞留することなく撹拌され、より均一な混合が可能となる。

[0113] 循環ラインの設置個所は特に限定されないが、混合機の底から排出して混合機の上部に戻すような箇所に設置されることが好ましい。こうすることで、沈降しやすい固体電解質原料を循環による対流に乗せて均一に撹拌しやすくなる。さらに、戻り口が撹拌対象の液面下に位置していることが好ましい。こうすることで、撹拌対象が液跳ねして混合機内部の壁面に付着することを抑制することができる。

[0114] 溶媒中で、原料含有物を混合する際の混合時間は、上限としては特に制限はないが、効率を考慮すると、好ましくは２４０分以下、より好ましくは６０分以下、更に好ましくは３０分以下、より更に好ましくは１５分以下であり、下限としては、通常０．１分以上、好ましくは１分以上、更に好ましくは３分以上である。

また、溶媒中で、原料含有物を混合する際の温度条件としては、特に制限はなく、例えば－３０～１００℃、好ましくは－１０～５０℃、より好ましくは室温（２３℃）程度（例えば室温±５℃程度）である。

[0115] 〔加熱すること〕

本実施形態の製造方法は、上記の原料含有物を混合することに次いで、加熱することを含む。加熱することにより、生成した多硫化物の分解、溶媒の除去、多硫化物の分解により生成した単体硫黄の除去及び結晶化を行うことができる。また、加熱により単体硫黄の除去も行えるが、単体硫黄の除去については、溶媒洗浄、水素化脱硫等の異なる方法を用いてもよい。

[0116] 加熱温度は、室温以上であれば特に制限はなく、室温はかわり得るため一概にはいえないが、通常好ましくは２０℃以上であり、上限として好ましくは５００℃以下である。加熱温度が上記範囲内であれば、より効率的に多硫化物の分解、溶媒の除去及び単体硫黄の除去とともに、結晶化を行うことができる。

[0117] また、加熱することにおいて、多段階に行うことが好ましく、例えば主に生成した多硫化物の分解、溶媒の除去及び単体硫黄の除去を行うための加熱（第一加熱）を行い、次いで結晶化を行うための加熱（第二加熱）を行うことが好ましい。より具体的には、加熱温度２０℃以上１５０℃未満である第一加熱と、加熱温度１５０℃以上５００℃以下の第二加熱と、により行うことが好ましい。

[0118] 第一加熱における加熱温度としては、２０℃以上１５０℃未満であればよく、例えばより低温で加熱した後、より高温で加熱してもよい、すなわち第一加熱を更に多段階の加熱により行ってもよい。

通常２０℃以上で溶媒の除去が開始し、６０℃以上で多硫化物の分解が開始し、１００℃以上で硫黄の除去が開始する。これらの目的に応じた加熱温度で多段階の加熱を行うことで、各々の目的をより効率的に行うことができるため、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質が得られやすくなる。特に、単体硫黄の除去については、これを確実に行うことで単体硫黄の残存による不純物生成をより抑制することができるため、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質が得られやすくなる。

[0119] 例えば、より低温で加熱（第一加熱－１）する場合の加熱温度は、好ましくは２０℃以上であり、上限として好ましくは６０℃未満、より好ましくは５０℃以下である。このような温度範囲とすることで、溶媒の除去を行うことが可能となる。

次いで、より高温で加熱（第一加熱－２）する場合の加熱温度は、好ましくは６０℃以上、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９５℃以上、特に好ましくは１１０℃以上であり、上限としては１５０℃未満、より好ましくは１４５℃以下、更に好ましくは１３５℃以下、より更に好ましくは１３０℃以下である。このような温度範囲とすることで、主に多硫化物の分解及び硫黄の除去を行うことが可能となる。

[0120] 第一加熱については、既述のように加熱温度に応じて、溶媒の除去、多硫化物の分解及び硫黄の除去のいずれかを行うことができるため、加熱温度を調整することで様々な態様をとり得る。例えば、第一加熱の加熱温度を６０℃以上（１００℃未満）とすると、溶媒の除去及び多硫化物の分解までが可能となるため、これを第一加熱－１とし、第一加熱－２として１００℃以上（１５０℃未満）で加熱を行うことで硫黄の除去までが可能となる。この場合、第一加熱－２を行わず、既述のように、硫黄の除去は加熱以外の方法、すなわち溶媒洗浄、水素化脱硫等の方法により行うこともでき、その後に第二加熱を行ってもよい。なお、硫黄の除去を行う溶媒洗浄、水素化脱硫等の方法については後述する。

[0121] また例えば、第一加熱の加熱温度を２０℃以上（６０℃未満）とすると、

溶媒の除去が可能となるため、これを第一加熱－１とし、第一加熱－２として６０℃以上（１００℃未満）で加熱すると、多硫化物の分解が可能となり、更に第一加熱－３として１００℃以上（１５０℃未満）で加熱して、硫黄の除去を行う、といったように三段階の加熱を行うこともできる。この場合、第一加熱－３の代わりに既述のように加熱以外の方法により硫黄の除去を行うこともできるし、また第一加熱－２の加熱温度を１００℃以上（１５０℃未満）とすることで、多硫化物の分解及び硫黄の除去を同時に行うこともできる。

[0122] 以上、第一加熱を多段階の加熱により行うことについて説明したが、例えば第一加熱の加熱温度を１００℃以上とすれば、溶媒の除去、多硫化物の分解及び硫黄の除去を行うことができるため、多段階の加熱を行わなくてもよい。

[0123] 第一加熱の加熱時間は、少なくとも溶媒を除去できる程度の時間であれば特に制限されるものではないが、例えば、１０分以上が好ましく、３０分以上がより好ましく、４５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。

[0124] 第一加熱の際の圧力条件としては、常圧下又は減圧下とすることが好ましく、減圧下とする場合は、具体的には、好ましくは８５ｋＰａ以下、より好ましくは８０ｋＰａ以下、更に好ましくは７０ｋＰａ以下であり、下限としては真空（０ｋＰａ）でもよく、圧力の調整の容易さを考慮すると、好ましくは１ｋＰａ以上、より好ましくは２ｋＰａ以上、更に好ましくは３ｋＰａ以上である。

[0125] 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。例えば一定濃度の水素を含む不活性ガス雰囲気でもよい。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。

[0126] 第二加熱における加熱温度としては、製造し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、第一加熱との関係等を考慮すると、１５０℃以上５００℃以下であればよく、好ましくは１６０℃以上、より好ましくは２００℃以上、更に好ましくは２４０℃以上であり、上限として好ましくは４８０℃以下、より好ましくは４６０℃以下、更に好ましくは４４０℃以下である。

[0127] 第二加熱も、上記第一加熱と同様に、多段階の加熱を行ってもよい。第二加熱として多段階の加熱を行うことで、より確実な結晶化を図ることができる。

多段階の加熱を行う場合、例えばより低温の加熱温度で加熱（第二加熱－１）する場合の加熱温度は、１５０℃以上２７０℃未満とし、より高温の加熱温度で加熱（第二加熱－２）する場合の加熱温度は、２７０℃以上５００℃以下とするとよい。第二加熱－１の下限としては、上記第二加熱の下限の温度とすることが好ましく、上限としては好ましくは２６５℃以下、より好ましくは２５５℃以下である。また、第二加熱－２の上限としては、上記第二加熱の上限の温度とすることが好ましく、下限としては好ましくは２９０℃以上、より好ましくは３４０℃以上、更に好ましくは３７５℃以上である。

[0128] 第二加熱における加熱時間、圧力条件は、上記第一加熱の加熱時間、圧力条件と同じである。また、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましいことも同じである。

[0129] 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、真空焼成炉等の各種加熱機器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。

[0130] （硫黄の除去）

本実施形態の製造方法において、既述のように加熱すること以外の方法に

より、硫黄の除去を行ってもよい。例えば、第一加熱の温度を１００℃未満として行う場合は、加熱すること以外の方法により硫黄の除去を行うことが好ましい。硫黄を除去する方法としては、例えば溶媒洗浄、水素化脱硫等の方法が挙げられる。

[0131] 溶媒洗浄による方法としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；二硫化炭素等の含硫黄有機溶媒；等の硫黄を溶解する溶媒を用いて第一加熱を行った粉末を洗浄し、硫黄を除去する方法である。

[0132] 水素化脱硫による方法としては、第一加熱を行った粉末と、水素化脱硫触媒とを混合し、３００～４５０℃で加熱しながら水素を流通させて、水素化脱硫反応により硫黄を除去する方法である。ここで、水素化脱硫触媒としては、ＮｉＭｏ触媒、ＣｏＭｏ触媒、ＮｉW触媒等の、活性金属元素としてニッケル、モリブデン、コバルト、タングステン等を含む多孔質体の触媒が好ましく挙げられる。

[0133]（非晶性硫化物固体電解質）

本実施形態の製造方法において、上記の原料含有物を混合すること又は上記の主に溶媒を除去するための第一加熱を行うことにより、非晶性硫化物固体電解質が生成する。

[0134] 本実施形態の製造方法において生成する非晶性硫化物固体電解質は、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子を含むものであり、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。

非晶性硫化物固体電解質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。

[0135] 本実施形態の製造方法において生成する非晶性硫化物固体電解質が、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、７０～８２：１８～３０がより好ましく、７４～８０：２０～２６が更に好ましい。

[0136] 本実施形態の製造方法において生成する非晶性硫化物固体電解質が、例えば、Ｌｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－ＬｉＩ－ＬｉＢｒである場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの含有量の合計は、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、４０～７５モル％が更に好ましく、４５～６０モル％が特に好ましい。

また、本実施形態の製造方法において生成する非晶性硫化物固体電解質が、例えば、Ｌｉ$_2$Ｓ－Ｐ$_2$Ｓ$_5$－ＬｉＣｌ－ＬｉＢｒである場合、硫化リチウム及び五硫化二リンの含有量の合計は、４５～８０モル％が好ましく、５０～７５モル％がより好ましく、５５～７０モル％が更に好ましい。また、臭化リチウムと塩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、１５～７５モル％がより好ましく、２５～６０モル％が更に好ましく、３５～４５モル％が特に好ましい。

[0137] 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$_{50}$）としては、例えば、０．０１μｍ以上、さらには０．０３μｍ以上、０．０５μｍ以上、０．１μｍ以上であり、上限としては２００．０μｍ以下、さらには１００．０μｍ以下、１０．０μｍ以下、１．０μｍ以下、０．５μｍ以下である。

[0138] （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であってもよく、その結晶構造としては、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、2θ＝２０．２°近傍及び２３．６°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。

[0139] $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$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。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の結晶構造は、より高いイオン伝導度が得られる点で、上記の中でもチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造であることが好ましい。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。

[0140] 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型結晶構造を含むものであってもよいし、主結晶として含む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、主結晶として含むものであることが好ましい。本明細書において、「主結晶として含む」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Li_3PS_4（

β-Li_3PS_4）を含まないものであることが好ましい。

[0141] 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°付近に現れる。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。

[0142] 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も好ましく挙げられる。

アルジロダイト型結晶構造の組成式としては、例えば組成式$Li_{7-x}P_{1-y}Si_yS_6$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が挙げられる。この組成式で示されるアルジロダイト型結晶構造は、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。

[0143] アルジロダイト型結晶構造の組成式としては、組成式$Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$（０．８≦ｘ≦１．７、０＜ｙ≦－０．２５ｘ＋０．５）も挙げられる。この組成式で示されるアルジロダイト型結晶構造は、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、アルジロダイト型結晶構造の組成式としては、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）も挙げられる。この組成式で示されるアルジロダイト型結晶構造は、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。

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。

[0144] 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}）としては、例えば、０．０１μｍ以上、さらには０．０３μｍ以上、０．０５μｍ以上、０．１μｍ以上であり、上限としては２００．０μｍ以下、さらには１００．０μｍ以下、１０．０μｍ以下、１．０μｍ以下、０．５μｍ以下である。

[0145]（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。なお、各層は、公知の方法により製造することができる。

[0146] 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、Ａｕ、Ｐｔ、ＡｌＴｉ、又は、Ｃｕ等のように、上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

[0147] 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。

[0148] （粉末ＸＲＤ回折の測定）

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硫化物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：Ｄ２　ＰＨＡＳＥＲ、ブルカー（株）製

管電圧：３０ｋＶ

管電流：１０ｍＡ

Ｘ線波長：Ｃｕ－Ｋα線（１．５４１８Å）

光学系：集中法

スリット構成：ソーラースリット４°、発散スリット１ｍｍ、Ｋβフィルター（Ｎｉ板）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

[0149] （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。

実施例及び比較例で得られた結晶性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：５ＭＨｚ～０．５Ｈｚ、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。

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

$$\sigma = 1 / \rho$$

[0150]（実施例１）

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、硫化リチウム０．２５４６ｇ、五硫化二リン０．３２４１ｇ及び単体硫黄０．３５５４ｇを、乳鉢を用いて混合し、撹拌子とともに１００ミリリットルの反応槽に導入した（反応槽１）。同様に、塩化リチウム０．１２３６ｇ、臭化リチウム０．１５２０ｇを、乳鉢を用いて混合し、撹拌子とともに上記とは別の１００ミリリットルの反応槽に導入した（反応槽２）。窒素雰囲気下で反応槽１に、エタノール（ＥｔＯＨ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びアセトニトリル（ＡＣＮ）の混合溶媒６０ｍＬ（エタノール（ＥｔＯＨ）１．０容量部に対するテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びアセトニトリル（ＡＣＮ）の合計量は４０．１容量部、エタノール：テトラヒドロフラン：アセトニトリル＝０．０５０：１：１（体積比））を加えて、マグネチックスターラーで１０分間の撹拌による混合を行った。次いで、反応槽２に反応槽１の溶液を加えて、さらにマグネチックスターラーで１０分間の撹拌による混合を行った。

次に、真空ポンプとオイルバスを用いて、室温（２０℃）で減圧下における加熱を１時間（第一加熱－１）、１３０℃で減圧下における加熱を１時間行った（第一加熱－２）。さらに、第一加熱で得られた粉末を、２５０℃でアルゴン雰囲気下における加熱を１時間（第二加熱－１）、更に４３０℃で窒素雰囲気下における加熱を８時間行い（第二加熱－２）、粉末を得た。

[0151] 第一加熱の室温（２０℃）及び１３０℃の加熱並びに第二加熱の２５０℃及び４３０℃で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。１３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１及び４に、２５０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２及び５に、４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図３及び６に示す。

また、実施例１の４３０℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度

を測定したところ、４．８ｍＳ／ｃｍとなった。

[0152]（実施例２、３、４及び７）

実施例１において、溶媒の構成割合及び供給量を第１Ａ表に示される条件とした以外は、実施例１と同様にして、実施例２、３、４及び７の粉末を得た。

実施例２、３、４及び７で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。実施例２、３及び４の１３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１に、実施例２、３及び４の２５０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２に、実施例２、３及び４の４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図３に、実施例２及び７の１３０℃、２５０℃、及び４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを各々図１０、１１、及び１２に示す。

また、実施例２、３、４及び７の４３０℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第１Ａ表に示す。

[0153]（実施例５）

実施例２において、全ての原料を同時に乳鉢混合して反応槽に導入し、溶媒と１０分の撹拌による混合を行った以外は、実施例２と同様にして、粉末を得た。

[0154]（実施例６）

実施例２において、反応槽に塩化リチウム０．１２３６ｇ、臭化リチウム０．１５２０ｇ、硫化リチウム０．２５４６ｇ、及び硫黄０．３５５４ｇを導入し、溶媒と１０分の撹拌による混合を行い（反応槽１）、次いで五硫化二リン０．３２４１ｇを導入した反応槽２に反応槽１の溶液を加えて、１０分間の撹拌による混合を行った以外は、実施例２と同様にして、粉末を得た。

[0155] 実施例２、５及び６の１３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図７に、実施例２、５及び６の２５０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図８に、実施例２、５及び６の４３０℃の加熱で得られた粉

末のＸ線回折スペクトルを図９示す。また、実施例５及び６の４３０℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第１Ａ表に示す。

[0156] （比較例１及び２）

実施例１において、硫黄単体の使用量を０．３５４４ｇから、０．１２６９ｇ、０．１７７７ｇとした以外は、実施例１と同様にして、各々比較例１及び２の粉末を得た。

[0157] 比較例１及び２の１３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図４に、比較例１及び２の２５０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図５に、比較例１及び２の４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図６に示す。また、比較例１及び２の４３０℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第１Ａ表に示す。

[0158] [表1]

第１A表

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
硫化リチウム(Li_2S)	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
五硫化二リン(P_2S_5)	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
塩化リチウム(LiCl)	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
臭化リチウム(LiBr)	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
単体硫黄(S)	g	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.3554	0.1269	0.1777
合計量	g	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	1.2097	0.9812	1.0320
EtOH	mL	1.460	1.000	0.250	0.008	1.000	1.000	1.000	1.460	1.460
THF	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
ACN	mL	29.270	29.500	29.875	29.996	29.500	29.500	7.000	29.270	29.270
合計量	mL	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	15.000	60.000	60.000
単体硫黄使用量 (S/Li_2S)	mol/mol	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	0.71	1.00
S	mol	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.004	0.006
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
エタノール/Li2S	mol/mol	4.512	3.091	0.773	0.024	3.091	3.091	3.091	4.512	4.512
エタノール	mol	0.0250	0.0171	0.0043	0.00013	0.0171	0.0171	0.0171	0.025	0.025
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	239.0	7691.3	59.0	59.0	14.0	40.1	40.1
原料/溶媒	g/mL	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.081	0.016	0.017
原料供給方法 *1	-	A	A	A	A	B	C	A	A	A
第一加熱 加熱温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加熱 加熱温度	℃	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430	250/430
イオン伝導度	mS/cm	4.8	5.3	6.7	8.4	4.3	4.3	4.5	3.5	3.6

＊１，原料供給方法のＡ～Ｃは以下のとおりである。

Ａ：硫化リチウム、五硫化二リン及び単体硫黄を混合した後、塩化リチウム及び臭化リチウムを混合した。

Ｂ：硫化リチウム、五硫化二リン、単体硫黄、塩化リチウム及び臭化リチウムを同時に混合した。

Ｃ：塩化リチウム、臭化リチウム、硫化リチウム及び単体硫黄を混合した後、五硫化二リンを混合した。

[0159]（実施例８～１１）

実施例１において、硫黄原子の使用量、溶媒の構成割合及び供給量を第１Ｂ表に示される条件とした以外は、実施例１と同様にして、実施例８の粉末を得た。また、実施例１において、溶媒の構成割合及び供給量を第１Ｂ表に示される条件とした以外は、実施例１と同様にして、実施例９～１１の粉末を得た。

実施例８～１１で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。実施例８の１３０℃、２５０℃及び４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１５～１７に示す（これらの図のＸ線回折スペクトルでは、上記実施例１、比較例１及び２も併記する。）。実施例９～１１の１３０℃、２５０℃及び４３０℃の加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１８～２０に示す（これらの図のＸ線回折スペクトルでは、上記実施例２も併記する。）。また、実施例８～１１の４３０℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第１Ｂ表に示す。

[0160]

[表2]

第１B表

		実施例			
		8	9	10	11
硫化リチウム(Li_2S)	g	0.2546	0.2546	0.2546	0.2546
五硫化二リン(P_2S_5)	g	0.3241	0.3241	0.3241	0.3241
塩化リチウム(LiCl)	g	0.1236	0.1236	0.1236	0.1236
臭化リチウム(LiBr)	g	0.1520	0.1520	0.1520	0.1520
単体硫黄(S)	g	0.2666	0.3554	0.3554	0.3554
合計量	g	1.1209	1.2097	1.2097	1.2097
EtOH	mL	1.460	1.000	1.000	1.000
THF	mL	29.27	59.00	14.75	0.00
ACN	mL	29.27	0.00	44.25	59.00
合計量	mL	60.00	60.00	60.00	60.00
単体硫黄使用量 (S/Li_2S)	mol/mol	1.50	2.00	2.00	2.00
S	mol	0.008	0.011	0.011	0.011
Li2S	mol	0.0055	0.0055	0.0055	0.0055
エタノール/Li2S	mol/mol	4.512	3.091	3.091	3.091
エタノール	mol	0.0250	0.0171	0.0171	0.0171
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	40.1	59.0	59.0	59.0
原料/溶媒	g/mL	0.019	0.020	0.020	0.020
原料供給方法 *1	-	A	A	A	A
第一加熱 加熱温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加熱 加熱温度	℃	250/430	250/430	250/430	250/430
イオン伝導度	mS/cm	3.8	5.0	5.0	4.3

[0161] 図２、３、５、６、８、９、１１及び１２に示されるように、実施例１～７の２５０℃及び４３０℃で加熱して得られた粉末は、２θ＝１５．５°、１８．０°、２５．０°、３０．０°、３１．４°、４５．３°、４７．０°、及び５２．０°にピークを有していることから、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ことが確認された。また、図１６、１７、１９及び２０に示されるように、実施例８～１１の２５０℃及び４３０℃で加熱して得られる粉末も、実施例１～７と同様に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ことが確認された。

[0162] 実施例１～７の１３０℃の加熱を行い得られた粉末、また実施例８～１１の１３０℃の加熱を行い得られた粉末についても、図１、４、７及び１０、また図１５及び１８に示されるように、一部不純物のピークは見られるが、上記アルジロダイト型結晶構造に起因するピークが確認されており、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ことが確認された。実施例５及び６において、硫化リチウムに起因するとみられるピークが

２θ＝２７．０°に確認され、実施例１、２、５、６及び７において、塩化リチウムに起因するとみられるピークが２θ＝３４．９°に確認された。また、アルジロダイト型結晶構造に起因するピーク強度は、２５０℃及び４３０℃の加熱を行った後の結晶性硫化物固体電解質のピーク強度よりも弱いことが分かった。図３、６、９及び１２と、図１、４、７及び１０との対比から、より高温の加熱温度の加熱（第二加熱に該当する加熱）を行うことで、硫化リチウム及び塩化リチウム等の原料に起因するピークは確認されなくなり、かつ結晶化度が向上することが確認された。

[0163] 図３に示されるように、実施例３及び４の４３０℃の加熱を行い得られた粉末は、実施例１及び２の粉末よりも、２θ＝２２．１°及び２３．０°のP_2O_5に由来するピーク強度が小さく、アルジロダイト型結晶構造に起因するピーク強度が大きい。溶媒中のアルコール溶媒（エタノール）の量が少ないことで、エタノール中の酸素に由来する酸化物の生成が抑制され、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の結晶化度が向上したと考えられる。実施例１、２、３及び４の粉末のイオン伝導度はそれぞれ４．８ｍＳ／ｃｍ、５．３ｍＳ／ｃｍ、６．７ｍＳ／ｃｍ及び８．４ｍＳ／ｃｍであり、溶媒中のエタノール量が少ないほど、また硫化リチウムに対するアルコール溶媒（エタノール）の使用量が少ないほど、高い伝導度が得られた。

[0164] 図７に示されるように、実施例２、５及び６の１３０℃の加熱を行い得られた粉末において、実施例５及び６のみ硫化リチウムに起因するとみられるピークが２θ＝２７．０°に確認された。このことから、原料の供給方法によらず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を得ることは可能であるが、供給方法Ａが最も効率良く反応を進行させられることが分かった。図９に示されるように、供給方法がＡ以外である実施例５及び６の４３０℃の加熱を行い得られた粉末においては、加熱により反応が進行したことで、硫化リチウムに起因するピークは消失した。しかしながら、例えば実施例２、５及び６の粉末のイオン伝導度はそれぞれ５．３ｍＳ／ｃｍ、

４．３ｍＳ／ｃｍ、及び４．３ｍＳ／ｃｍであることから、供給方法Ａで最も高いイオン伝導度が得られることが分かった。

[0165] 以上の結果から、供給方法はいずれとしても十分に高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質は得られるものの、より高いイオン伝導度を得るには、原料を一括混合するよりも、原料群１及び２に分けて供給する分割供給、特にリチウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と単体硫黄及び硫化リチウムとを含む原料群１と、ハロゲン原子を含む原料を含む原料群２と、に分けて供給することが有効であることが確認された。

[0166] 比較例１及び２の１３０℃及び２５０℃で加熱して得られた粉末は、図４及び５に示されるように、実施例１の粉末と同様に、アルジロダイト型結晶構造に起因するピークも確認されてはいるが、２θ＝２７．０°に硫化リチウムに起因する大きなピークも確認されており、効率的に反応が進行していないことが分かった。図６に示されるように、比較例１及び２の４３０℃の加熱により得られた粉末においては、加熱により反応が進行したことで、硫化リチウムに起因するピークは消失した。しかしながら、例えば実施例１、比較例１及び２の粉末のイオン伝導度はそれぞれ４．８ｍＳ／ｃｍ、３．５ｍＳ／ｃｍ及び３．６ｍＳ／ｃｍであり、実施例１の粉末に比べて低い結果となった。また、実施例８は、硫黄原子の使用量として硫化リチウム１．０モルに対して、１．５モル使用した例であり、イオン伝導度は３．８ｍＳ／ｃｍであることから、２．０モル使用した実施例と同様に、比較例の粉末のイオン伝導度に比べて高いイオン伝導度が得られることが確認された。実施例８の粉末は、既述のように実施例１と同様にアルジロダイト型結晶構造に起因するピークが確認されており、硫黄原子の使用量として硫化リチウム１．０モルに対して１．０モル超の単体硫黄を使用することで、高いイオン伝導度を有するものであると考えらえる。

[0167] 以上の結果から、単体硫黄を過剰に使用し、リチウムの多硫化物を経て硫黄ラジカルを生成させることで、全ての原料同士の反応による可溶性の多硫

化物（すなわち、電解質前駆体）が生成することで、結果的にイオン伝導度が向上した硫化物固体電解質が得られることが確認された。他方、比較例１及び２では、硫化リチウムに起因するピークは消失したものの、全ての原料同士の反応が良好に進行しなかったことで、硫化物固体電解質としての構成が十分に形成せず、高いイオン伝導度が得られないことが確認された。

[0168] 図１０、１１及び１２に示されるように、実施例２及び７の１３０℃、２５０℃及び４３０℃で加熱して得られた粉末に大きな違いは見られないことから、エタノール量を維持した場合、溶媒の使用量をかえても得られる粉末に大きな影響を与えないことが分かった。イオン伝導度においても、実施例２及び実施例７の粉末のイオン伝導度はそれぞれ５．３ｍＳ／ｃｍ及び４．５ｍＳ／ｃｍであり、同等の値が得られた。以上の結果から、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を有する溶媒であるアルコール溶媒、エーテル溶媒、ニトリル溶媒の中でも、アルコール溶媒の量を維持することが特に有効であることが分かった。

[0169] 実施例９及び１１によれば、原料含有物を混合することにおける溶媒として、実施例１～８のようにアルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒を併用しなくても、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を得ることが可能であることが確認された。

また、実施例９～１１によれば、溶媒としてアルコール溶媒を使用する場合、アルコール溶媒の使用量は広く採用することができ、またエーテル溶媒及びニトリル溶媒を使用する場合、これらの溶媒の使用比率も一の比率に限られることなく、広く採用することができることも分かった。

[0170]（実施例１２）

窒素雰囲気下のグローブボックス内で、硫化リチウム０．２５９０ｇ、五硫化二リン０．４１７７ｇ及び単体硫黄０．３６１６ｇを、乳鉢を用いて混合し、撹拌子とともに１００ミリリットルの反応槽に導入した（反応槽１）。同様に、ヨウ化リチウム０．１７７６ｇを秤量し、撹拌子とともに上記とは別の１００ミリリットルの反応槽に導入した（反応槽２）。窒素雰囲気下

で反応槽１に、エタノール（ＥｔＯＨ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びアセトニトリル（ＡＣＮ）の混合溶媒３２．６２ｍＬ（エタノール（ＥｔＯＨ）１．０容量部に対するテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びアセトニトリル（ＡＣＮ）の合計量は５１２．７容量部、エタノール：テトラヒドロフラン：アセトニトリル＝０．００３９：１：１（体積比））を加えて、マグネチックスターラーで１０分間の撹拌による混合を行った。次いで、反応槽２に反応槽１の溶液を加えて、さらにマグネチックスターラーで１０分間の撹拌による混合を行った。

次に、真空ポンプとオイルバスを用いて、室温（２０℃）で減圧下における加熱を１時間（第一加熱－１）、１３０℃で減圧下における加熱を１時間行った（第一加熱－２）。さらに、第一加熱で得られた粉末を、１７０℃で減圧下における加熱を２時間（第二加熱－１）行い、粉末を得た。

[0171] 第一加熱の１３０℃加熱、第二加熱の１７０℃加熱で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。１３０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１３及び２１に、１７０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１４及び２２に示す。

[0172]（実施例１３）

窒素雰囲気下のグローブボックス内で、硫化リチウム０．６２９４ｇ、五硫化二リン１．０１４９ｇ、単体硫黄０．６５８９ｇ、臭化リチウム０．１４００ｇ及びヨウ化リチウム０．２１５７ｇを、乳鉢を用いて混合し、撹拌子とともに１００ミリリットルの反応槽に導入し、エタノール（ＥｔＯＨ）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の混合溶媒７９．２９ｍＬ（エタノール（ＥｔＯＨ）１．０容量部に対するテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）及びアセトニトリル（ＡＣＮ）の使用量は５１０．５容量部（アセトニトリル（ＡＣＮ）は不使用である。）、エタノール：テトラヒドロフラン：アセトニトリル＝０．００１９６：１：０（体積比））を加えて、マグネチックスターラーで１０分間の撹拌による混合を行った。

次に、真空ポンプとオイルバスを用いて、室温（２０℃）で減圧下におけ

る加熱を１時間（第一加熱－１）、１３０℃で減圧下における加熱を１時間行った（第一加熱－２）。さらに、第一加熱で得られた粉末を、２００℃で減圧下における加熱を２時間（第二加熱－１）行い、粉末を得た。

[0173] 第一加熱の１３０℃加熱、第二加熱の２００℃加熱で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。１３０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２１に、２００℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２２に示す（これらの図のＸ線回折スペクトルでは、上記実施例１２及び比較例３も併記する。）。また、実施例１３の２００℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第２表に示す。

[0174]（実施例１４）

実施例１３において、溶媒の使用量を第２表に示される量とした以外は、実施例１３と同様にして粉末を得た。

第一加熱の１３０℃加熱、第二加熱の２００℃加熱で得られた粉末について、粉末ＸＲＤ回折の測定を行った。１３０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２１に、２００℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図２２に示す（これらの図のＸ線回折スペクトルでは、上記実施例１２及び比較例３も併記する。）。また、実施例１４の２００℃の加熱で得られた粉末について、イオン伝導度を測定した。その結果を、第２表に示す。

[0175]（比較例３）

実施例１２において、硫黄単体の使用量を０．３６１６ｇから、０．１８０８ｇとした以外は、実施例１２と同様にして、比較例３の粉末を得た。比較例３の１３０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１３及び２１に、１７０℃加熱で得られた粉末のＸ線回折スペクトルを図１４及び２２に示す。

また、実施例１２及び比較例３について、使用した原料及び溶媒、また単体硫黄の使用量について、以下第２表にまとめて示す。

[0176]

[表3]

第２表

		実施例			比較例
		12	13	14	3
硫化リチウム(Li_2S)	g	0.2590	0.6294	0.6294	0.2590
五硫化二リン(P_2S_5)	g	0.4177	1.0149	1.0149	0.4177
ヨウ化リチウム(LiI)	g	0.1776	0.2157	0.2157	0.1776
臭化リチウム(LiBr)	g	0.0000	0.1400	0.1400	0.0000
単体硫黄(S)	g	0.3616	0.6589	0.6589	0.1808
合計量	g	1.2159	2.6589	2.6589	1.0351
EtOH	mL	0.064	0.155	0.077	0.064
THF	mL	16.278	79.130	79.200	16.278
ACN	mL	16.278	0.000	0.000	16.278
合計量	mL	32.62	79.29	79.28	32.620
単体硫黄使用量 (S/Li_2S)	mol/mol	2.00	1.50	1.50	1.00
S	mol	0.011	0.021	0.021	0.006
Li2S	mol	0.0056	0.0137	0.0137	0.0056
エタノール/Li2S	mol/mol	0.193	0.194	0.096	0.193
エタノール	mol	0.0011	0.0027	0.0013	0.001
(THF+ACN)/EtOH	mL/mL	512.7	510.5	1028.6	512.7
原料/溶媒	g/mL	0.037	0.034	0.034	0.032
原料供給方法 *1	-	D	E	E	D
第一加熱 加熱温度	℃	20/130	20/130	20/130	20/130
第二加熱 加熱温度	℃	170	200	200	170
イオン伝導度	mS/cm	0.5	1.2	1.3	-

＊１，原料供給方法のＤ及びＥは以下のとおりである。

Ｄ：硫化リチウム、五硫化二リン及び単体硫黄を混合した後、ヨウ化リチウムを混合した。

Ｅ：硫化リチウム、五硫化二リン、単体硫黄、ヨウ化リチウム及び臭化リチウムを同時に混合した。

[0177] 図１３及び１４（また図２１及び２２）に示されるように、実施例１２で得られた粉末は、２θ＝２０．３°、２３．９°にチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造に由来するピークを有していることから、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であることが確認された。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は、上記アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物固体電解質と同様に高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質であることが知られており、実施例１２で得られた粉末は、イオン伝導度が高い硫化物固体電解質であると考えられる。

[0178] 図１３及び１４（また図２１及び２２）に示されるように、比較例３で得

られた粉末は、２θ＝２０．３°、２３．９°にチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造に由来するピークは見られず、２θ＝２０．８°、２７．９°にＬｉ$_7$Ｐ$_2$Ｓ$_8$Ｉ又はＬｉ$_4$ＰＳ$_4$Ｉに由来すると思われるピークが観測された。また２θ＝２７．０°に硫化リチウムに起因するピークも確認されており、効率的に反応が進行していないことが分かった。

[0179] 実施例１３及び１４は溶媒としてアルコール溶媒及びエーテル溶媒を使用する例である。これらの実施例で得られた粉末は、図２１及び２２に示されるように、実施例１２で得られた粉末と同様に、２θ＝２０．３°、２３．９°にチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造に由来するピークを有しており、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であること、また高いイオン伝導度を有するものであることが確認された。

産業上の利用可能性

[0180] 本実施形態の硫化物固体電解質の製造方法によれば、イオン伝導度が向上した硫化物固体電解質を効率的に提供することができる。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] 溶媒中で、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原料を複数種含む原料含有物を混合すること、

次いで、加熱すること、

を含み、

前記原料含有物が、単体硫黄及び硫化リチウムを含み、

前記単体硫黄の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対して、１．０モル超である、

硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項2] 前記ハロゲン原子が、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一種の原子である、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] 前記溶媒が、酸素原子及び窒素原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む有機溶媒である、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] 前記溶媒が、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒である、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] 前記溶媒が、アルコール溶媒を含む請求項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] 前記溶媒が、アルコール溶媒と、エーテル溶媒及びニトリル溶媒から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒と、を含む請求項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] 前記溶媒が、アルコール溶媒、エーテル溶媒及びニトリル溶媒を含む有機溶媒である、請求項１～６のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記アルコール溶媒の使用量が、前記硫化リチウム１．０モルに対

して０．００５モル以上２０．０モル以下である請求項５～７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] 前記エーテル溶媒及び前記ニトリル溶媒の合計使用量が、アルコール溶媒の使用量１．０容量部に対して、２．０容量部以上１００００．０容量部以下である請求項６～８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] 前記加熱することにおける加熱温度が、２０℃以上５００℃以下である請求項１～９のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項11] 前記加熱することにおける加熱が、加熱温度２０℃以上１５０℃未満である第一加熱と、加熱温度１５０℃以上５００℃以下の第二加熱と、により行われる請求項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] 前記混合することにおいて、前記原料を同時に混合する、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。

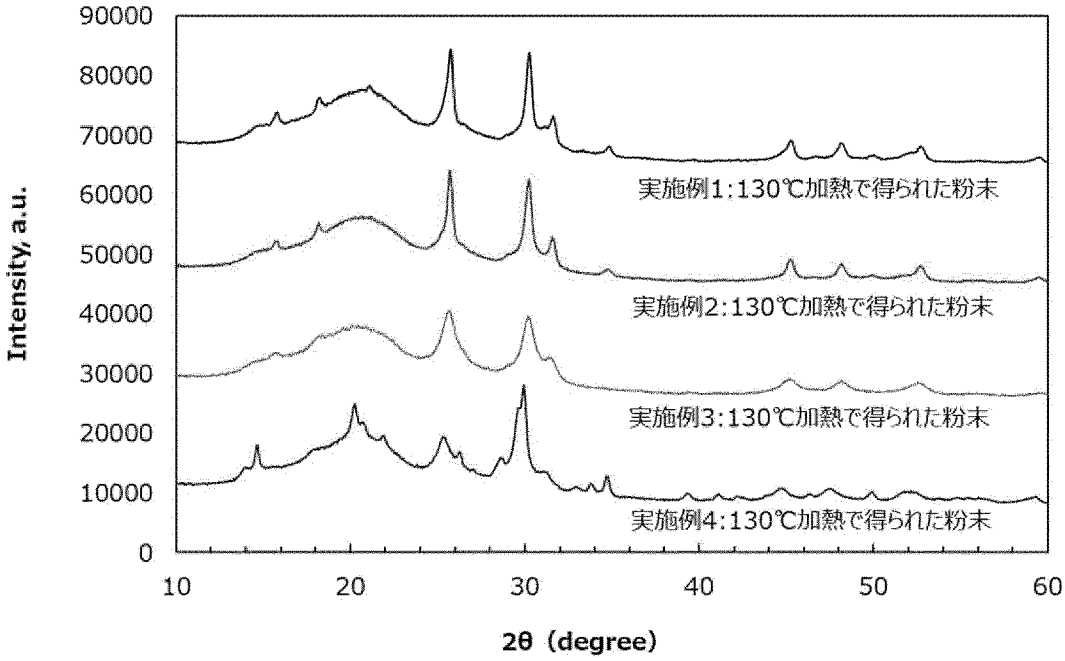
[請求項13] 前記混合することにおいて、前記原料から選ばれる一部の原料を含む原料群１を混合した後、前記一部の原料以外の原料を含む原料群２を混合する、請求項１～１１のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項14] 前記原料群１が、単体硫黄を含む請求項１３に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

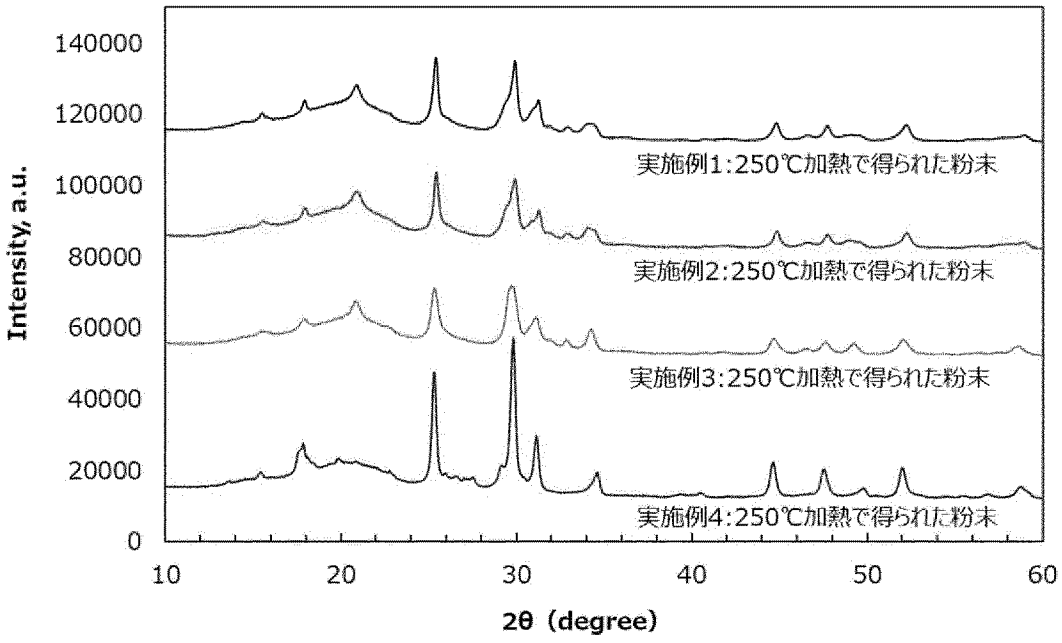
[請求項15] 前記原料群１がリチウム原子、リン原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む原料と、単体硫黄及び硫化リチウムとを含み、前記原料群２がハロゲン原子を含む原料を含む、請求項１３又は１４に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

[請求項16] アルジロダイト型結晶構造又はチオリシコンリージョンＩＩ型結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質を製造する、請求項１～１５のいずれか１項に記載の硫化物固体電解質の製造方法。

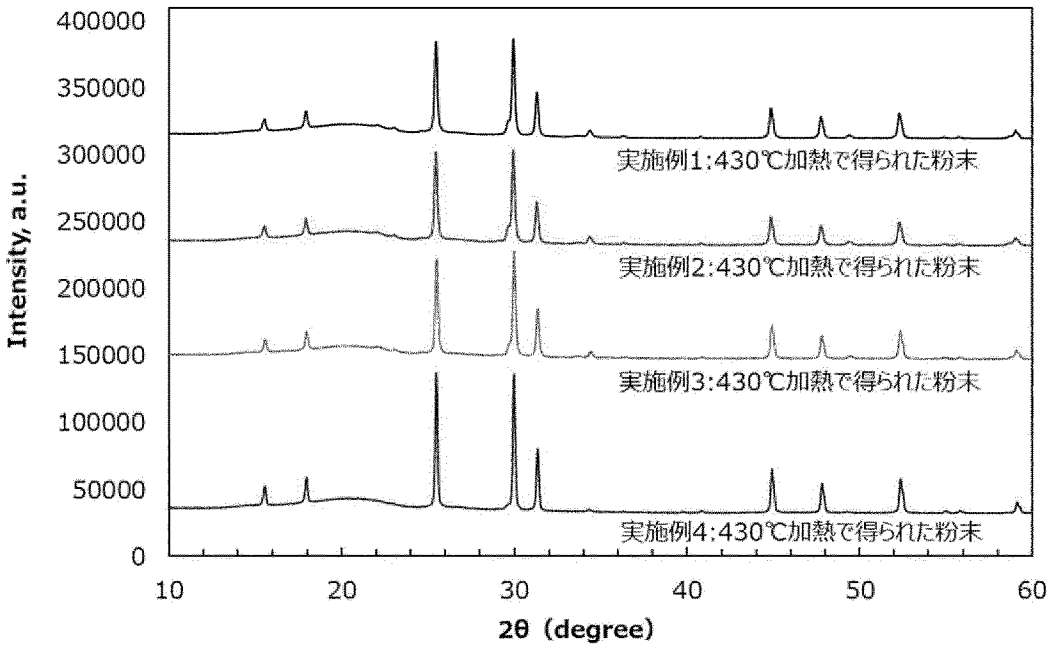
[図1]


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例1:130℃加熱で得られた粉末
実施例2:130℃加熱で得られた粉末
実施例3:130℃加熱で得られた粉末
実施例4:130℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

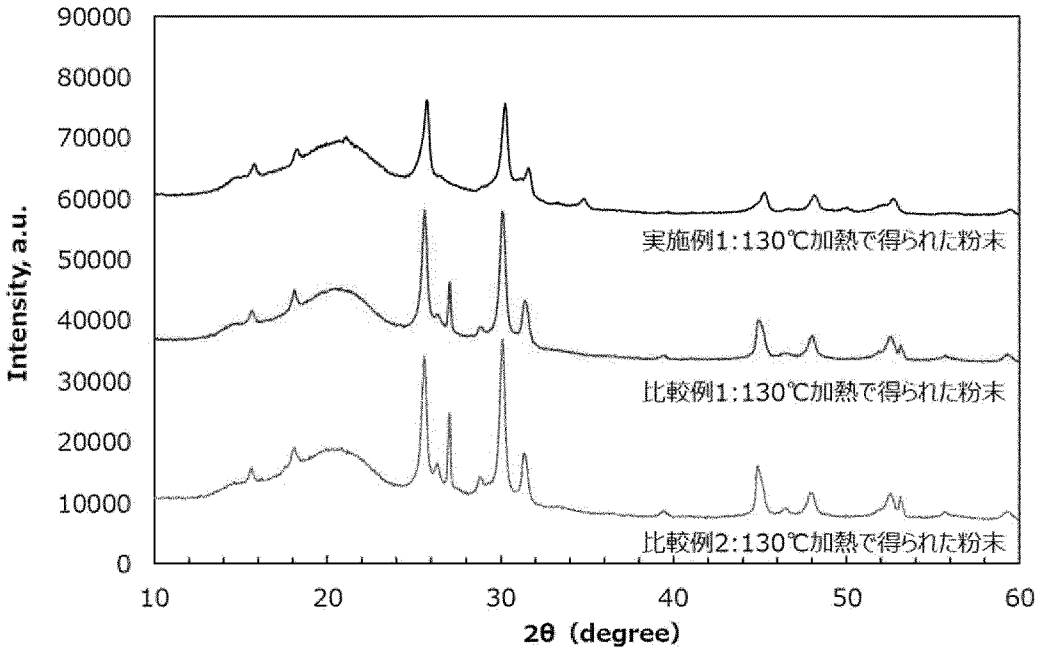
[図2]


140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
実施例1:250℃加熱で得られた粉末
実施例2:250℃加熱で得られた粉末
実施例3:250℃加熱で得られた粉末
実施例4:250℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

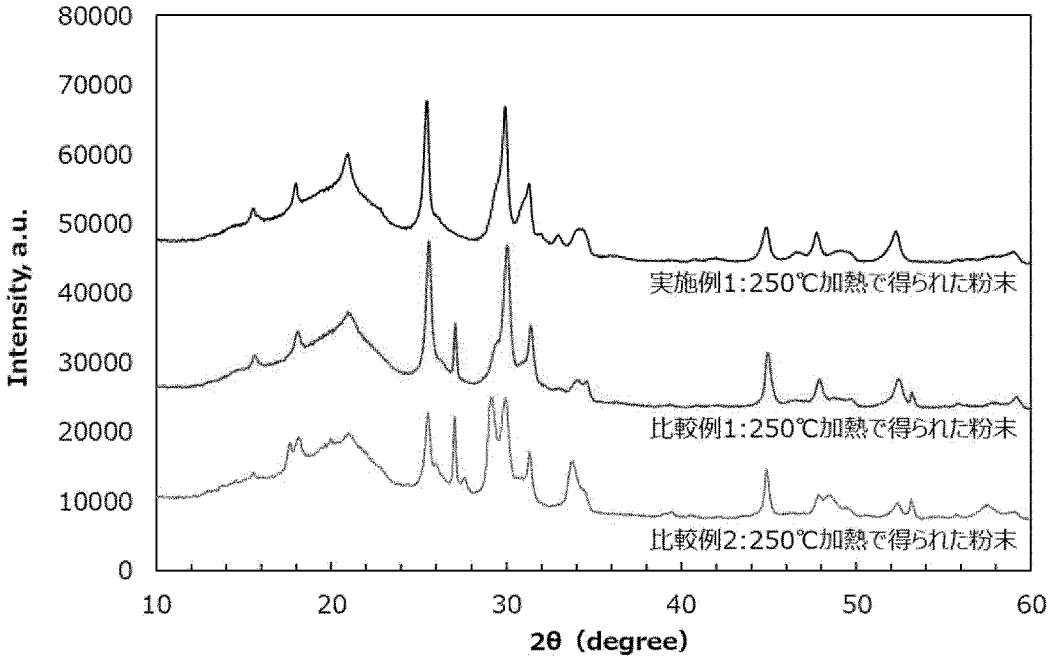
[図3]


400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例1:430℃加熱で得られた粉末
実施例2:430℃加熱で得られた粉末
実施例3:430℃加熱で得られた粉末
実施例4:430℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

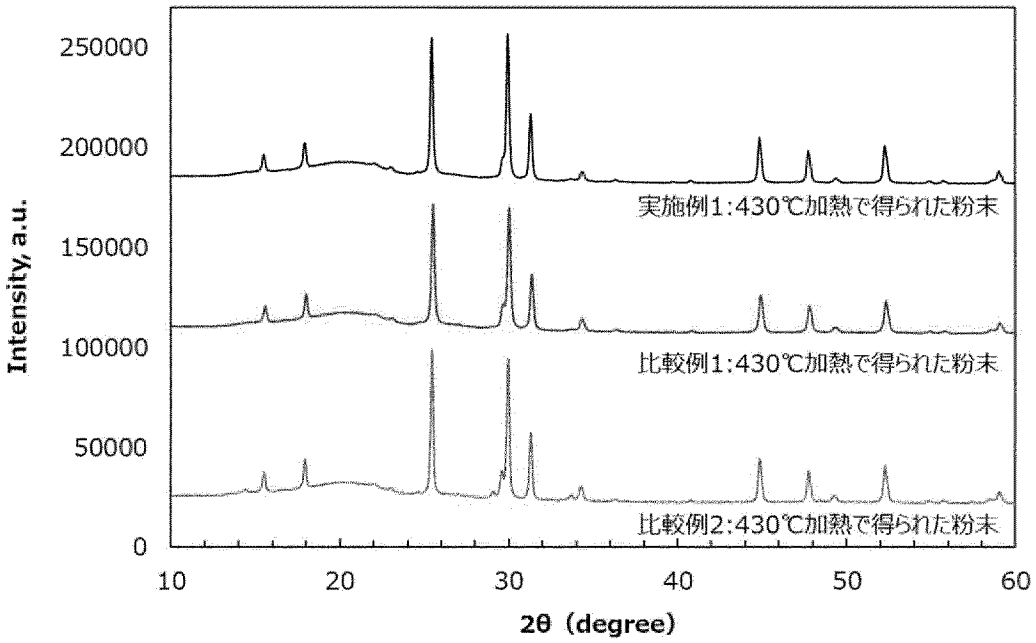
[図4]


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例1:130℃加熱で得られた粉末
比較例1:130℃加熱で得られた粉末
比較例2:130℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

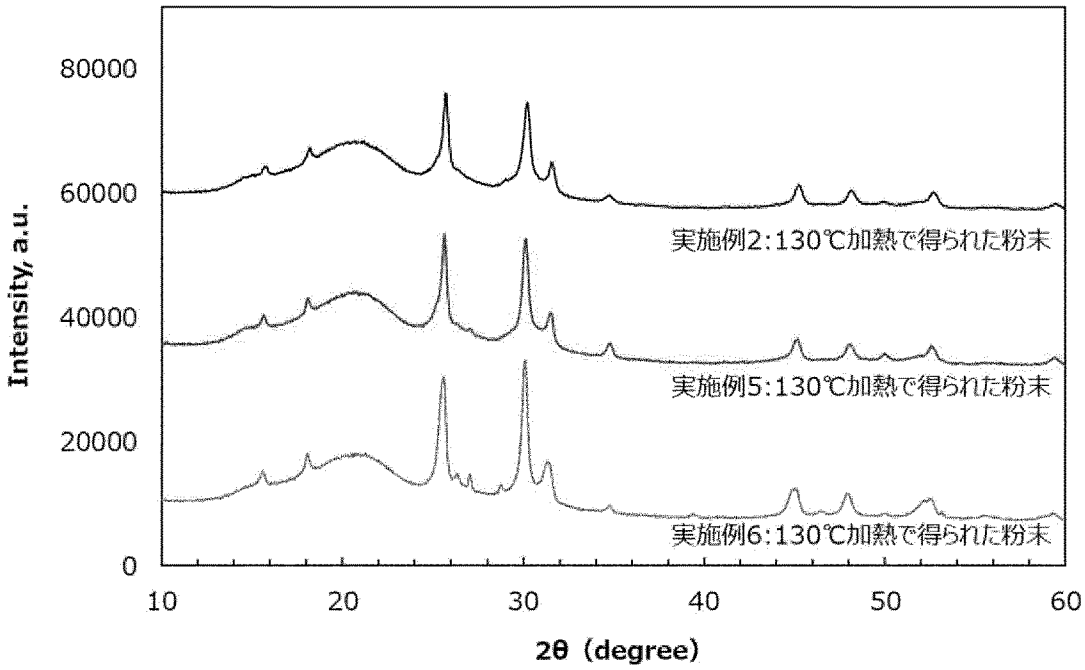
[図5]


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例1:250℃加熱で得られた粉末
比較例1:250℃加熱で得られた粉末
比較例2:250℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

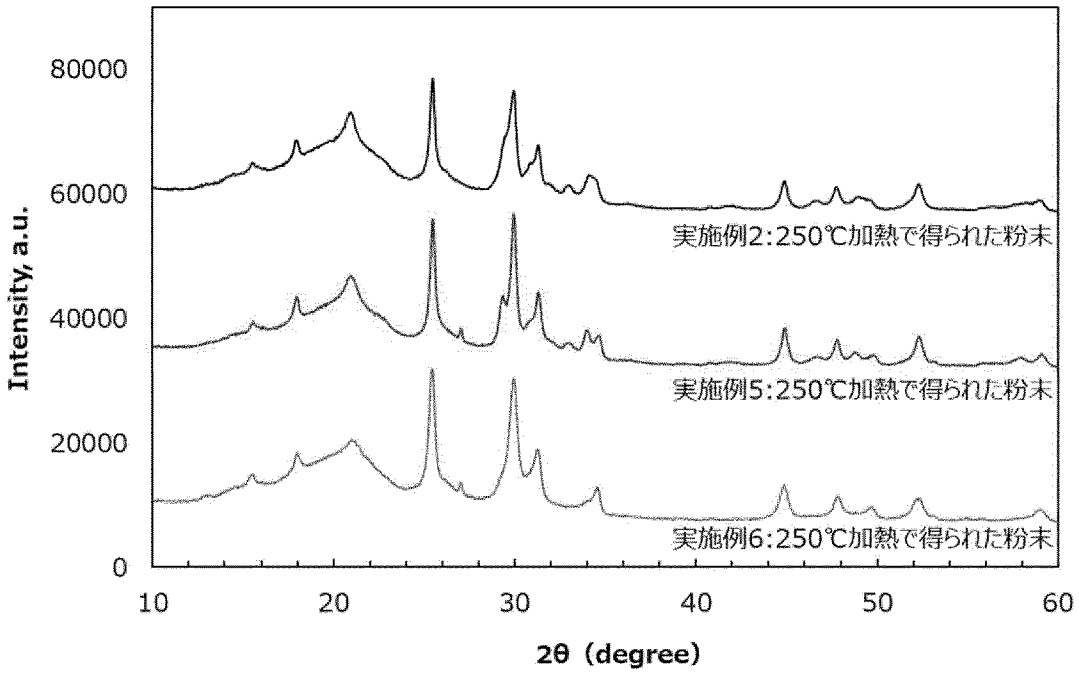
[図6]


250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例1:430℃加熱で得られた粉末
比較例1:430℃加熱で得られた粉末
比較例2:430℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

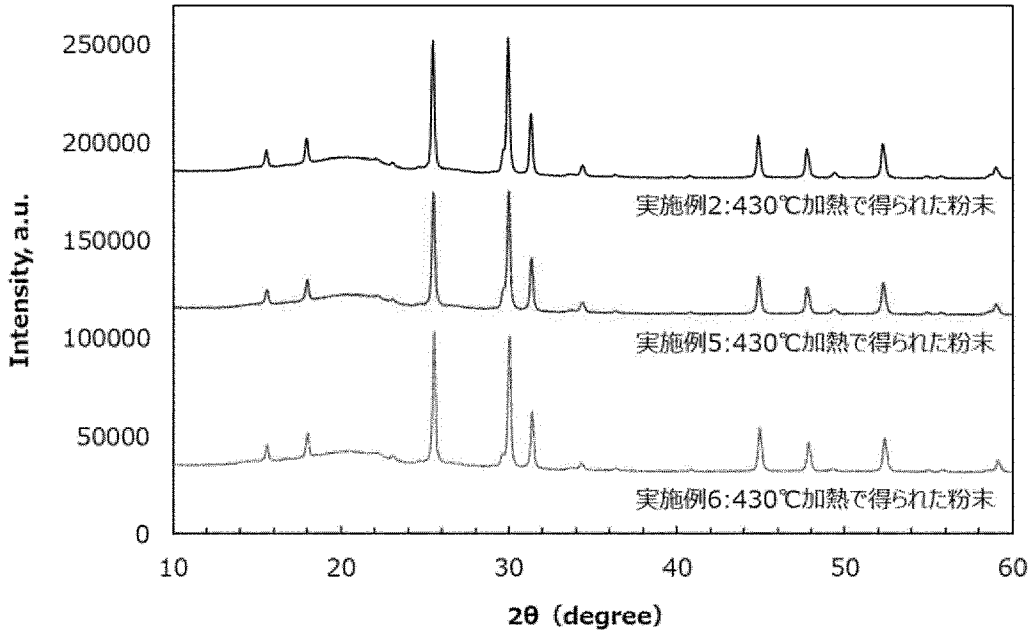
[図7]


80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
実施例2:130℃加熱で得られた粉末
実施例5:130℃加熱で得られた粉末
実施例6:130℃加熱で得られた粉末

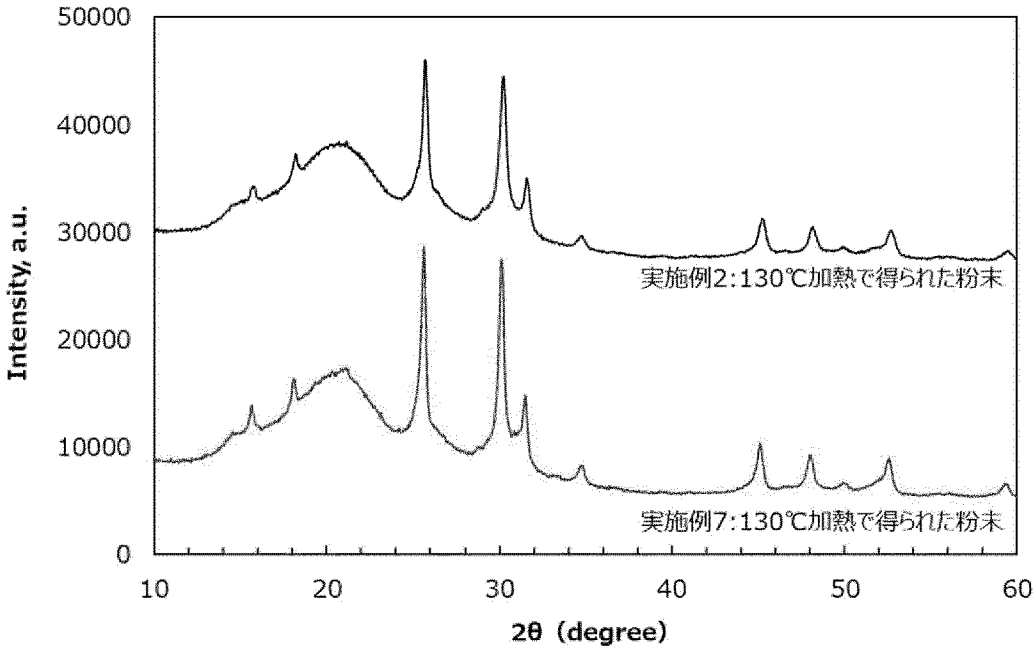
[図8]


80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
実施例2:250℃加熱で得られた粉末
実施例5:250℃加熱で得られた粉末
実施例6:250℃加熱で得られた粉末

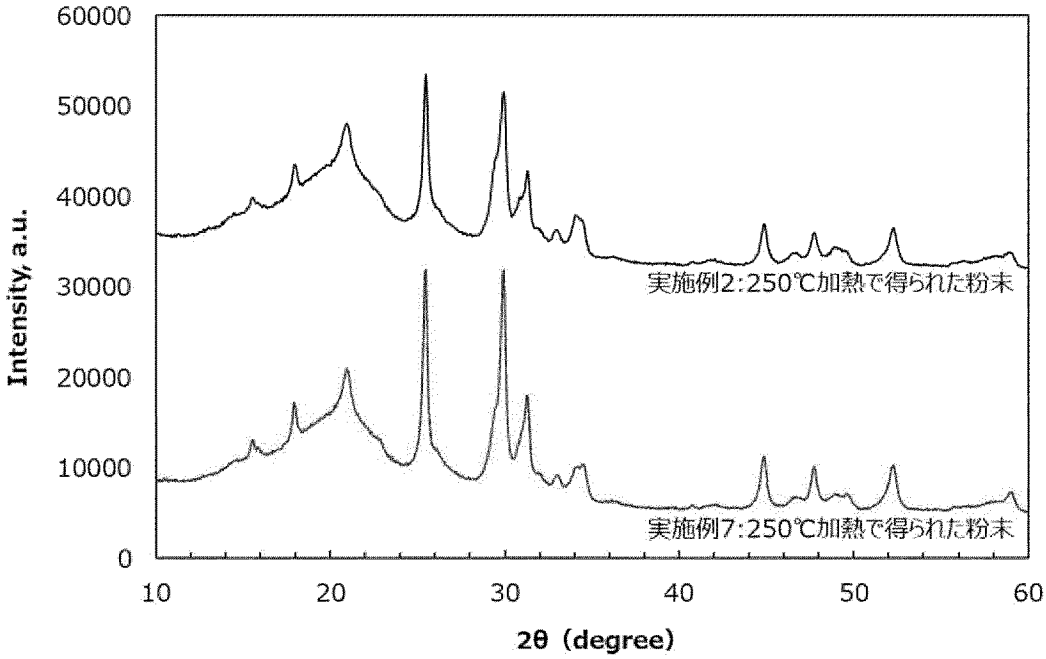
[図9]


250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例2:430℃加熱で得られた粉末
実施例5:430℃加熱で得られた粉末
実施例6:430℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

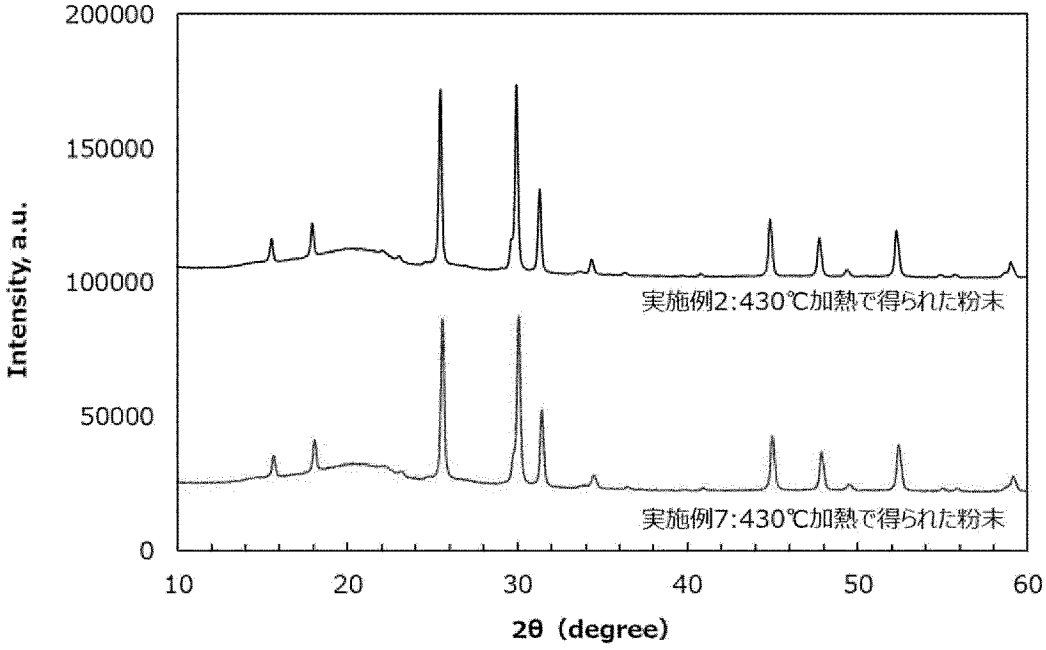
[図10]


50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例2:130℃加熱で得られた粉末
実施例7:130℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

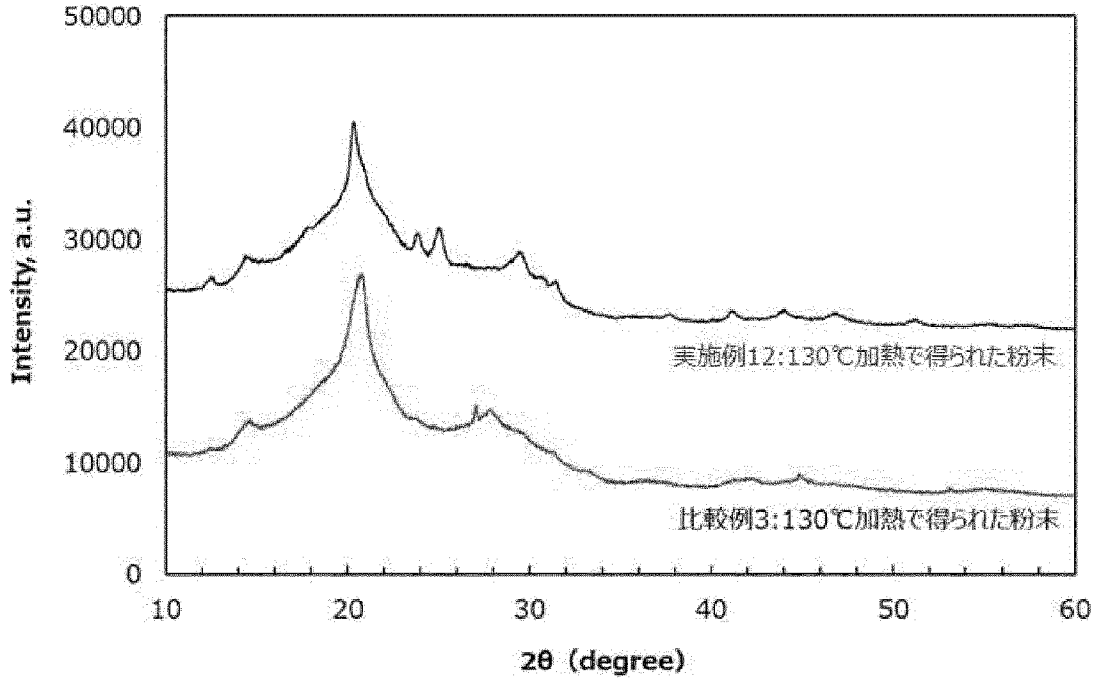
[図11]


60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例2:250℃加熱で得られた粉末
実施例7:250℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

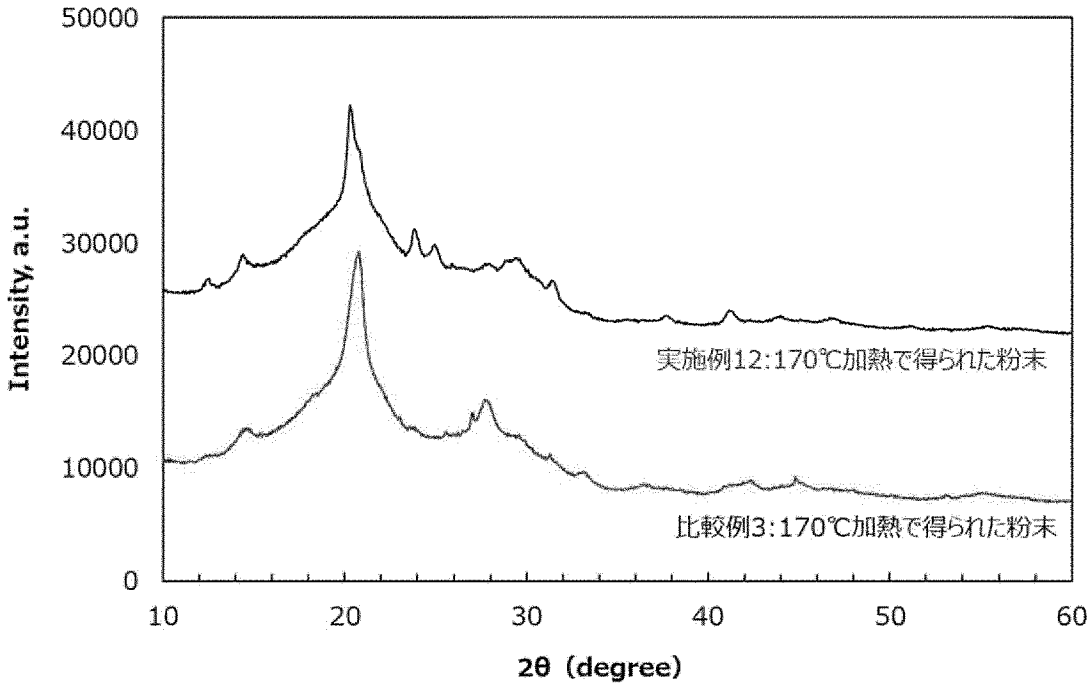
[図12]


200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例2:430℃加熱で得られた粉末
実施例7:430℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

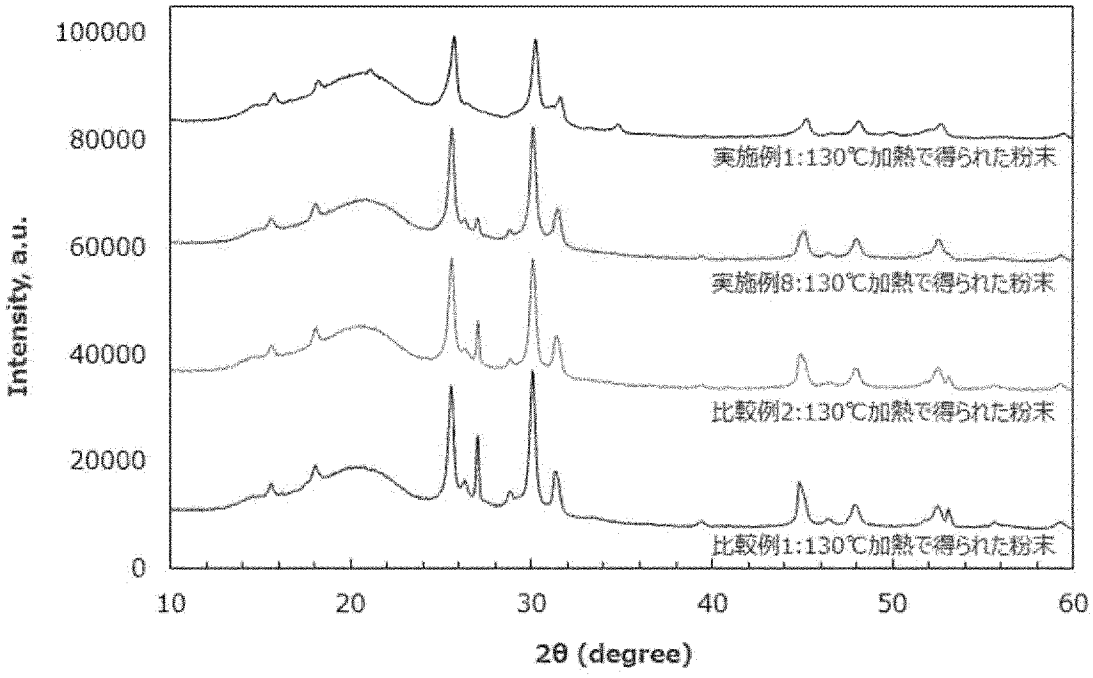
[図13]


50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例12:130℃加熱で得られた粉末
比較例3:130℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（degree）

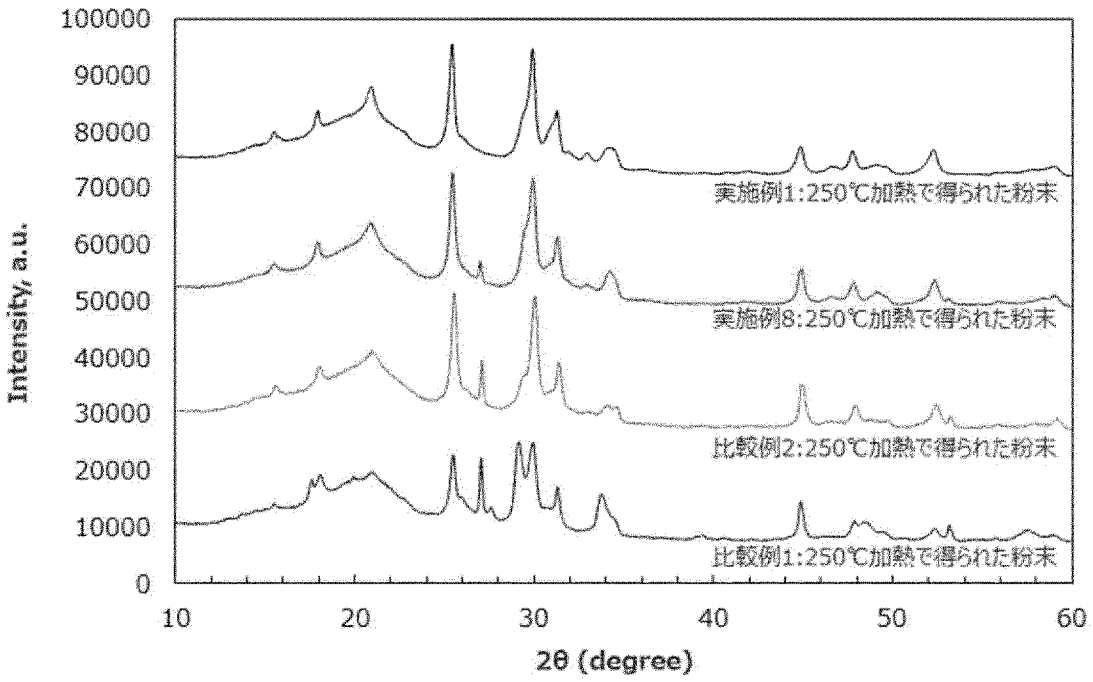
[図14]


50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例12:170℃加熱で得られた粉末
比較例3:170℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ（degree）

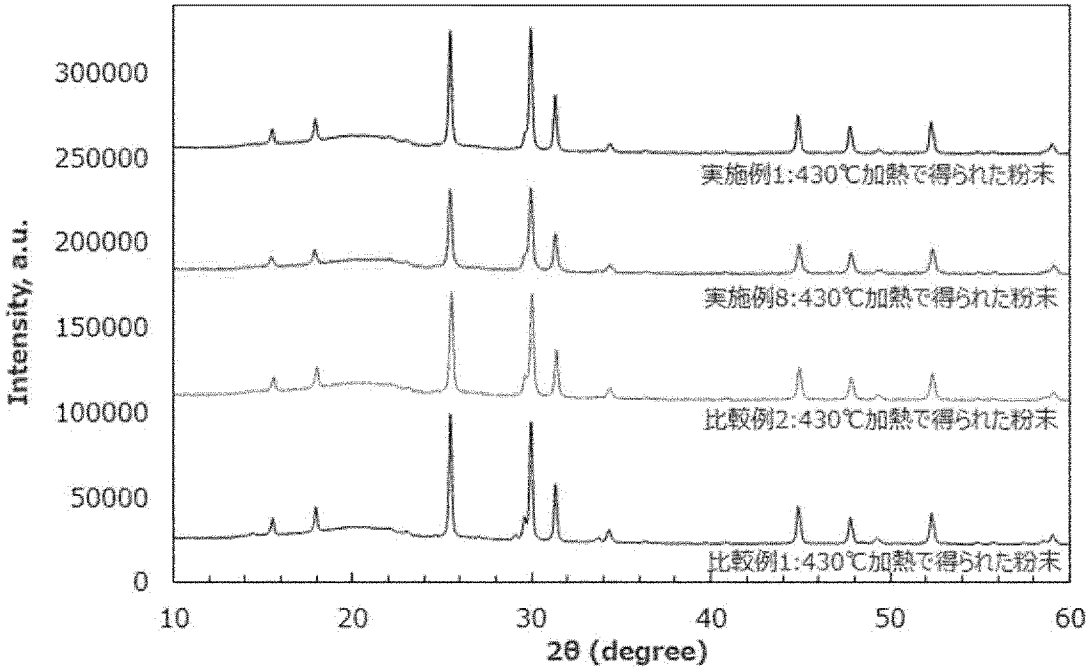
[図15]


100000
80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
実施例1:130℃加熱で得られた粉末
実施例8:130℃加熱で得られた粉末
比較例2:130℃加熱で得られた粉末
比較例1:130℃加熱で得られた粉末

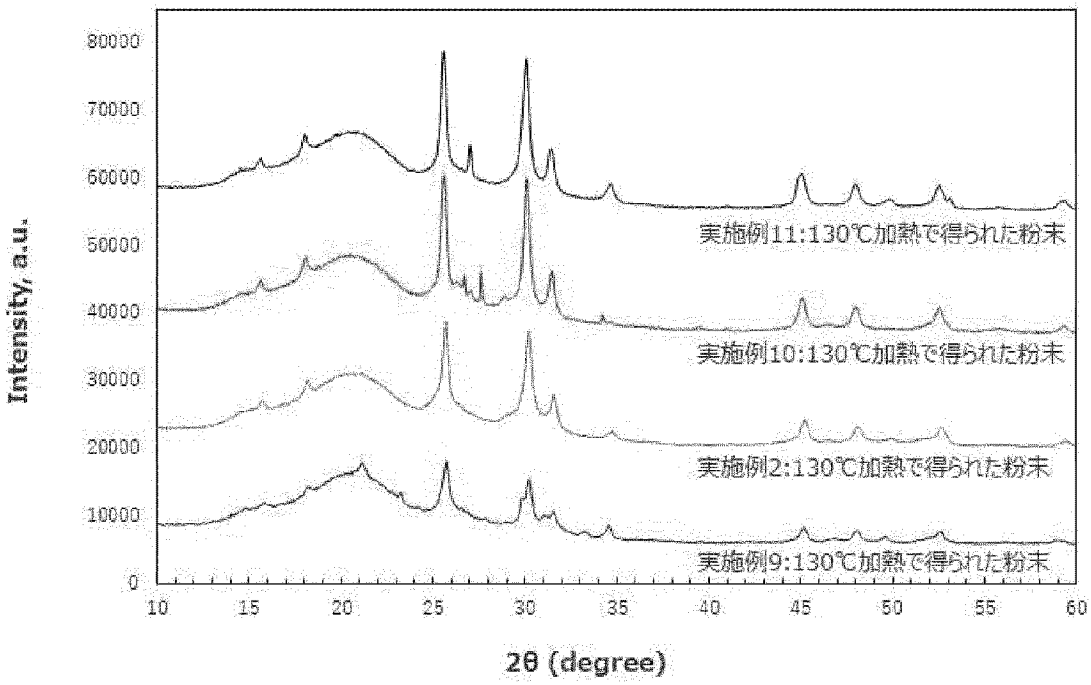
[図16]


100000
90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)
実施例1:250℃加熱で得られた粉末
実施例8:250℃加熱で得られた粉末
比較例2:250℃加熱で得られた粉末
比較例1:250℃加熱で得られた粉末

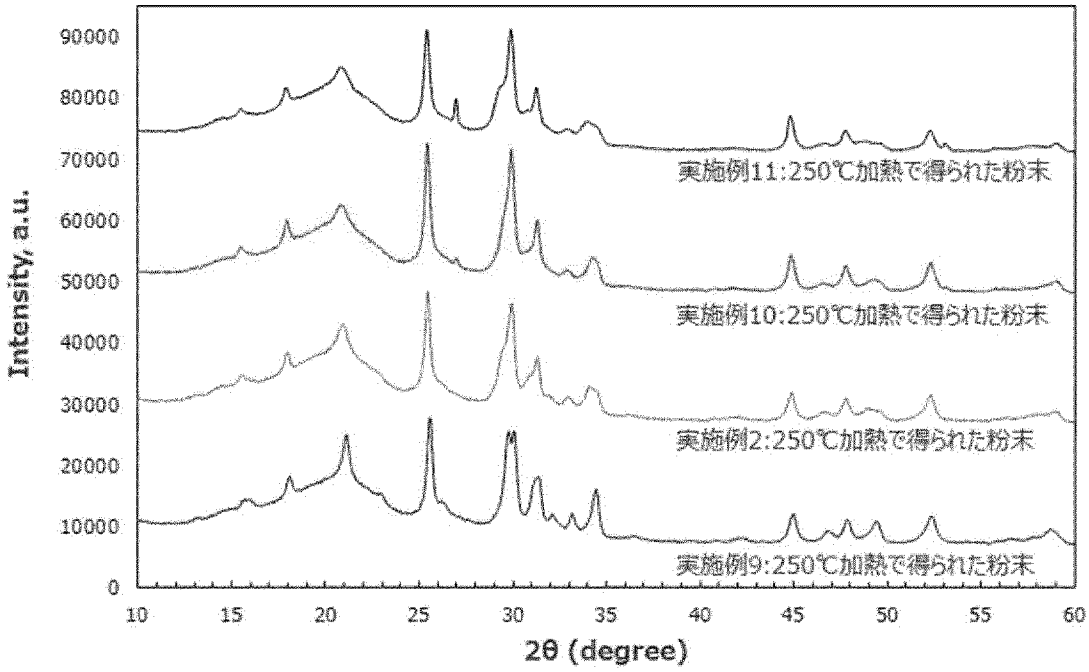
[図17]


300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例1:430℃加熱で得られた粉末
実施例8:430℃加熱で得られた粉末
比較例2:430℃加熱で得られた粉末
比較例1:430℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

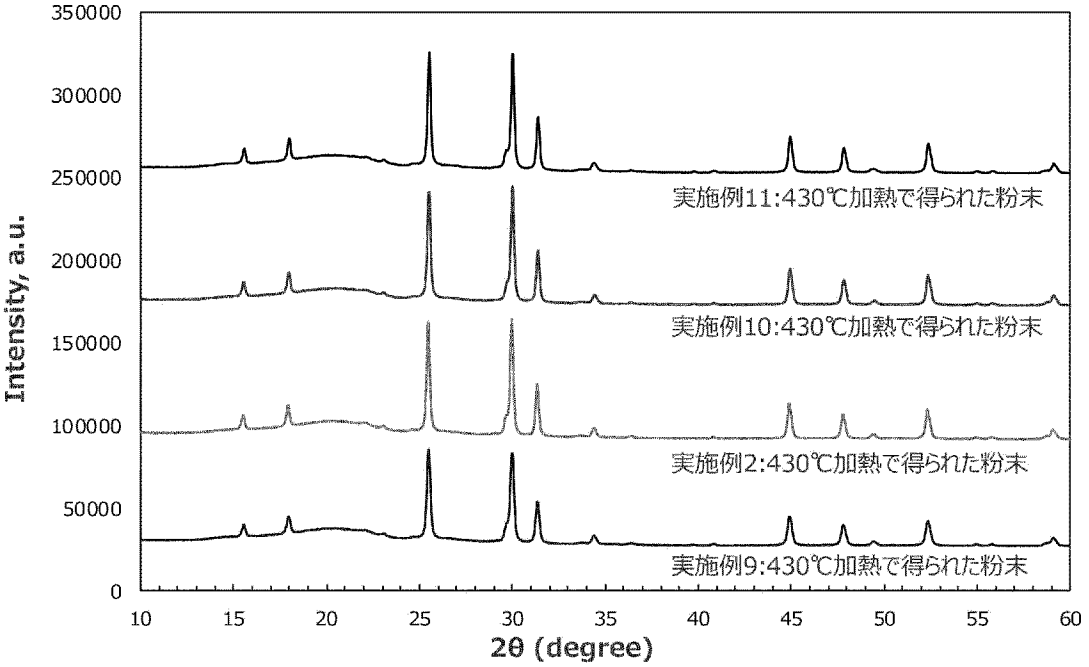
[図18]


80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例11:130℃加熱で得られた粉末
実施例10:130℃加熱で得られた粉末
実施例2:130℃加熱で得られた粉末
実施例9:130℃加熱で得られた粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

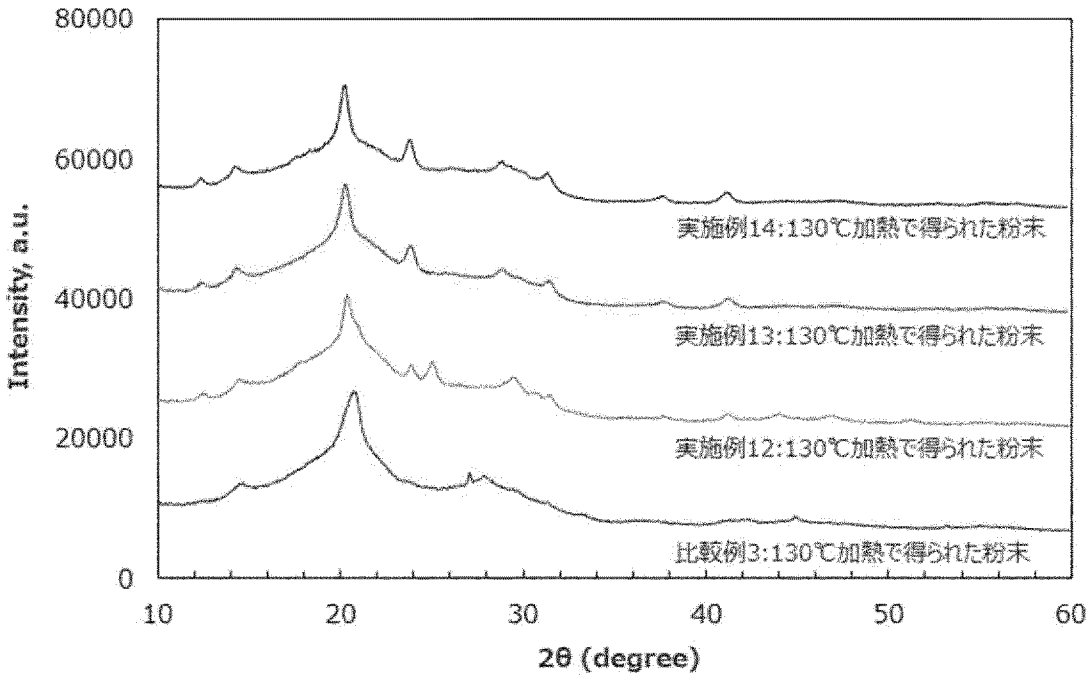
[図19]


90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Intensity, a.u.
実施例11:250℃加熱で得られた粉末
実施例10:250℃加熱で得られた粉末
実施例2:250℃加熱で得られた粉末
実施例9:250℃加熱で得られた粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

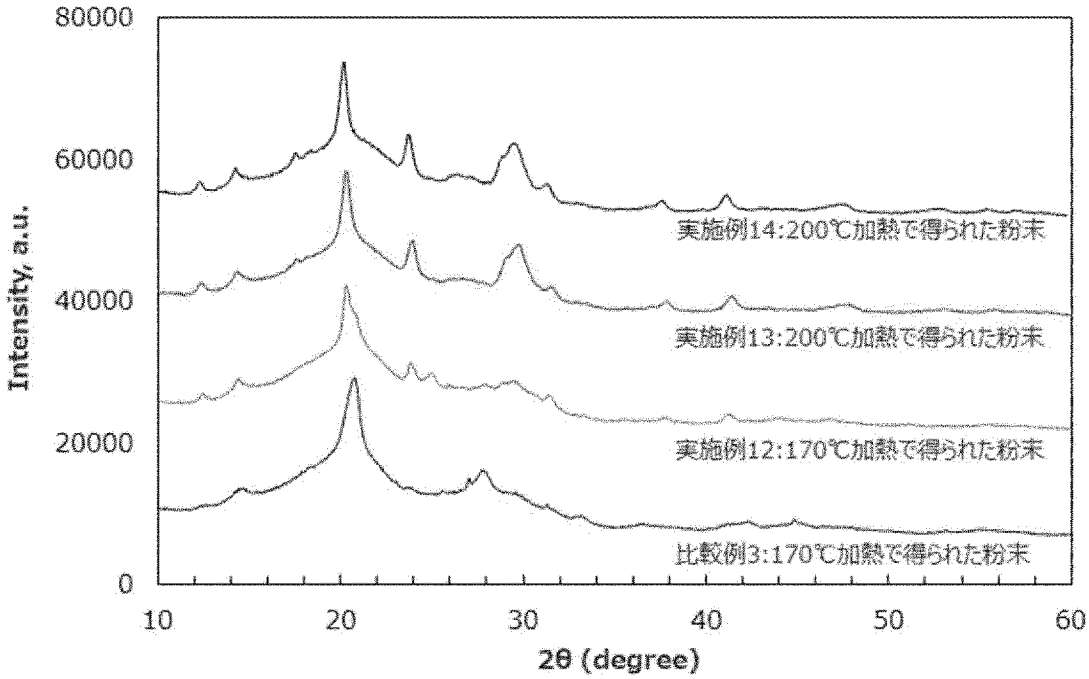
[図20]


350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
Intensity, a.u.
実施例11:430℃加熱で得られた粉末
実施例10:430℃加熱で得られた粉末
実施例2:430℃加熱で得られた粉末
実施例9:430℃加熱で得られた粉末
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ (degree)

[図21]


80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
実施例14:130℃加熱で得られた粉末
実施例13:130℃加熱で得られた粉末
実施例12:130℃加熱で得られた粉末
比較例3:130℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

[図22]


80000
60000
40000
20000
0
Intensity, a.u.
実施例14:200℃加熱で得られた粉末
実施例13:200℃加熱で得られた粉末
実施例12:170℃加熱で得られた粉末
比較例3:170℃加熱で得られた粉末
10
20
30
40
50
60
2θ (degree)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/025216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00(2006.01)i; ***C01B 25/14***(2006.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; C01B25/14

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)

H01B13/00; C01B25/14; 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.
A	WO 2003/059810 A1 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 24 July 2003 (2003-07-24) p. 4, line 24 to p. 9, line 6	1-16
A	WO 2018/225526 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 December 2018 (2018-12-13) paragraphs [0012]-[0094]	1-16
A	WO 2005/119706 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD., NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 15 December 2005 (2005-12-15) paragraphs [0010]-[0021]	1-16
A	JP 2018-45997 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 22 March 2018 (2018-03-22) paragraphs [0011]-[0078]	1-16

☐ 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
14 September 2023	**26 September 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/JP2023/025216

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2003/059810 A1	24 July 2003	JP 2003-208919 A US 2005/0107239 A1 paragraphs [0015]-[0065] EP 1466865 A1	
WO 2018/225526 A1	13 December 2018	US 2021/0075056 A1 paragraphs [0027]-[0239] EP 3637442 A1 CN 110709950 A	
WO 2005/119706 A1	15 December 2005	US 2007/0248888 A1 paragraphs [0061]-[0147] CN 1965378 A	
JP 2018-45997 A	22 March 2018	JP 2022-3641 A US 2018/0069262 A1 paragraphs [0023]-[0116]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/025216

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; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; C01B25/14

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））

H01B13/00; C01B25/14; 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
A	WO 2003/059810 A1 (出光石油化学株式会社) 24.07.2003 (2003-07-24) 第4ページ第24行-第9ページ第6行	1-16
A	WO 2018/225526 A1 (出光興産株式会社) 13.12.2018 (2018-12-13) [0012]-[0094]	1-16
A	WO 2005/119706 A1 (出光興産株式会社、独立行政法人物質・材料研究機構) 15.12.2005 (2005-12-15) [0010]-[0021]	1-16
A	JP 2018-45997 A (出光興産株式会社) 22.03.2018 (2018-03-22) [0011]-[0078]	1-16

☐ 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
14.09.2023	26.09.2023

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/JP2023/025216

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2003/059810 A1	24.07.2003	JP 2003-208919 A US 2005/0107239 A1 [0015]-[0065] EP 1466865 A1	
WO 2018/225526 A1	13.12.2018	US 2021/0075056 A1 [0027]-[0239] EP 3637442 A1 CN 110709950 A	
WO 2005/119706 A1	15.12.2005	US 2007/0248888 A1 [0061]-[0147] CN 1965378 A	
JP 2018-45997 A	22.03.2018	JP 2022-3641 A US 2018/0069262 A1 [0023]-[0116]	