

(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
2016年5月6日(06.05.2016)

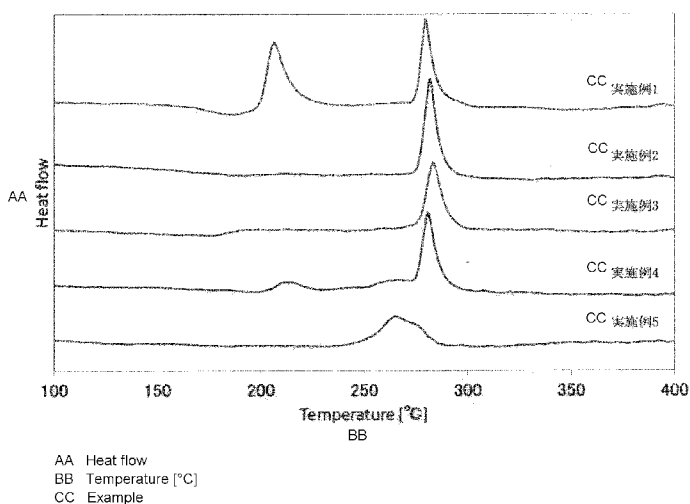


(10) 国際公開番号
WO 2016/067631 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 1/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C03C 3/32 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
C03C 10/02 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005477
 - (22) 国際出願日: 2015年10月30日(30.10.2015)
 - (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 2014-223157 2014年10月31日(31.10.2014) JP
特願 2015-051301 2015年3月13日(13.03.2015) JP
特願 2015-185838 2015年9月18日(18.09.2015) JP
特願 2015-185845 2015年9月18日(18.09.2015) JP
 - (71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 中田 明子 (NAKATA, Akiko); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 丸山 淳平 (MARUYAMA, Junpei); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
 - (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3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, 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, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SULFIDE GLASS AND CRYSTALLINE SOLID ELECTROLYTE PRODUCTION METHOD, CRYSTALLINE SOLID ELECTROLYTE, SULFIDE GLASS AND SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 硫化物ガラス及び結晶性固体電解質の製造方法、結晶性固体電解質、硫化物ガラス及び固体電池



(57) Abstract: A sulfide glass production method in which phosphorus sulfide that satisfies formula (1) is used as a raw material. Formula 1: $100 \times A/B \geq 37$ (In the formula, A represents the peak area of peaks appearing at peak positions in the ranges of 57.2-58.3 ppm and 63.0-64.5 ppm, in ^{31}P NMR spectroscopy, and B represents the sum of peak areas of all the measured peaks.)

(57) 要約: 下記式(1)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法。 $100 \times A/B \geq 37 \dots$
(1) (式中、Aは ^{31}P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

WO 2016/067631 A1

明 細 書

発明の名称：

硫化物ガラス及び結晶性固体電解質の製造方法、結晶性固体電解質、硫化物ガラス及び固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物ガラス及び結晶性固体電解質の製造方法に関する。

また、本発明は、結晶性固体電解質及び硫化物ガラス及び固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年の移動通信、情報電子機器の発達に伴い、高容量かつ軽量なりチウムイオン二次電池の需要が増加する傾向にある。室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質のほとんどが液体であり、市販されているリチウムイオン二次電池の多くが有機系電解液を用いている。この有機系電解液を用いたリチウムイオン二次電池では、漏洩、発火・爆発の危険性があり、より安全性の高い電池が望まれている。

[0003] 有機系電解液の代わりに、リチウム化合物とハロゲン化合物と硫化リンを混合することで得られる固体電解質を用いた全固体電池では、電解質の漏洩や発火が起こりにくいという特徴を有する。ここで、固体電解質としては、安全性が高く、イオン伝導度が高い硫化物系固体電解質が開発された（特許文献1～3）。

特許文献1～3に記載の硫化物系固体電解質は、硫化物ガラスを加熱処理して結晶化させることにより高いイオン伝導度を発現しているが、高いイオン伝導度が発現する加熱温度範囲が狭く、製造が難しいという課題があった。特に量産化を行うために製造設備を大型化すると均一の温度で加熱することが難しくなるという課題もある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-016423号公報

特許文献2：特開2013-201110号公報

特許文献3：国際公開第2007/066539号

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、製造が容易な結晶性固体電解質が得られる硫化物ガラスの製造方法を提供することである。

また、本発明の目的は、結晶化のための加熱処理の温度範囲が広い硫化物ガラスを提供することである。

また、本発明の目的は、製造が容易な結晶性固体電解質を提供することである。

[0006] [第一発明]

第一発明によれば、以下の硫化物ガラスの製造方法等が提供される。

1. 下記式(1)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法。

$$100 \times A / B \geq 37 \dots (1)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

2. 下記式(2)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法。

$$37 \leq 100 \times (A+D) / B \leq 70 \dots (2)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Dはピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110 ppm以上113 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

3. 下記式(3)~(5)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法。

$$37 \leq 100 \times A / B \leq 60 \dots (3)$$

$$25 \leq 100 \times C / B \leq 60 \dots (4)$$

$$0 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (5)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Cはピーク位置が56.6 ppm以上57.1 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Dはピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110 ppm以上113 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

4. 下記式(6)に従う硫化リンを原料に用いる1~3のいずれかに記載の硫化物ガラスの製造方法。

$$0.1 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (6)$$

(式中、Dは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110 ppm以上113 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

5. 1~4のいずれかに記載の製造方法により製造された硫化物ガラスを加熱する結晶性固体電解質の製造方法。

6. 下記式(7)と(8)に従う5に記載の結晶性固体電解質の製造方法。

$$T_{c1} - 18 \leq T \leq T_{c1} + 150 \dots (7)$$

$$T < T_{c2} \dots (8)$$

(式中、Tは加熱温度を示し、T_{c1}は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minで20°Cから600°Cまで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、T_{c2}は、T_{c1}の次に現れる発熱ピークの温度を意味する。)

7. 1~4のいずれかに記載の硫化物ガラスの製造方法により製造された硫化物ガラス。

8. 5又は6に記載の結晶性固体電解質の製造方法により製造された結晶性固体電解質。

9. 下記式(9)に従う硫化物ガラス。

$$T_{c1} + 45 \leq T_{c2} \dots (9)$$

(式中、 T_{c1} は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 20°C から 600°C まで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、 T_{c2} は、 T_{c1} の次に現れる発熱ピークの温度を意味する。)

10. 硫黄元素とリチウム元素を含む9に記載の硫化物ガラス。

[0007] [第二発明]

第二発明によれば、以下の結晶性固体電解質等が提供される。

11. 構成成分としてリチウム、リン及び硫黄を含み、

粉末X線回折($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)において、少なくとも $2\theta = 18.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $21.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $38.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する結晶性固体電解質。

12. 粉末X線回折($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $23.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する11に記載の結晶性固体電解質。

13. 粉末X線回折($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)において、 $2\theta = 34.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する11又は12に記載の結晶性固体電解質。

14. 前記リチウム、リン及び硫黄のモル比(リチウム元素:リン元素:硫黄元素)が、 $0.1 \sim 12 : 1 \sim 2 : 0.1 \sim 9$ である11~13のいずれかに記載の結晶性固体電解質。

15. 硫化リンを原料とし、前記硫化リンが P_4S_9 構造を $37 \text{ mol}\%$ 以上含む11~14のいずれかに記載の結晶性固体電解質。

16. 構成成分としてリチウム、リン及び硫黄を含み、 $160 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 1°C 間隔で熱処理すると少なくとも1点以上で11~15のい

いずれかに記載の結晶性固体電解質を得ることができる硫化物ガラス。

17. イオン伝導性を有する16に記載の硫化物ガラス。

18. 固体電解質と電極活物質を含み、前記固体電解質が、11～15のいずれかに記載の結晶性固体電解質及び17に記載の硫化物ガラスのうち少なくとも1つを含む電極合材。

19. 第一の固体電解質と電極活物質を含む電極と、第二の固体電解質を含む電解質層と、を含み、前記第一の固体電解質及び第二の固体電解質の少なくとも一方が、11～15のいずれかに記載の結晶性固体電解質及び17に記載の硫化物ガラスのうち少なくとも1つを含む固体電池。

[0008] 本発明によれば、製造が容易な結晶性固体電解質が得られる硫化物ガラスの製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、結晶化の温度範囲が広い硫化物ガラスが提供できる。

また、本発明によれば、製造が容易な結晶性固体電解質が提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1～5で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図2]比較例1～5で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図3]実施例6～12で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図4]比較例6～12で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図5]比較例13で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図6]比較例14で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図7]実施例13～15で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差

熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図8]実施例13～15で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の粉末X線回折パターンである。

[図9]比較例15～18で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の示差熱熱重量測定による分析結果を示す図である。

[図10]比較例15～18で製造した硫化物ガラス又は結晶性固体電解質の粉末X線回折パターンである。

発明を実施するための形態

[0010] [第一発明]

第一発明の硫化物ガラスの製造方法は下記式(1)に従う硫化リンを原料に用いる。

$$100 \times A / B \geq 37 \dots (1)$$

式(1)において、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。

[0011] また、第一発明の他の態様の硫化物ガラスの製造方法は下記式(2)に従う硫化リンを原料に用いる。

$$37 \leq 100 \times (A+D) / B \leq 70 \dots (2)$$

式(2)において、A及びBは上記式(1)と同様である。Dは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110.0 ppm以上113.0 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示す。

[0012] また、第一発明の他の態様の硫化物ガラスの製造方法は、下記式(3)～(5)に従う硫化リンを原料に用いる。

$$37 \leq 100 \times A / B \leq 60 \dots (3)$$

$$25 \leq 100 \times C / B \leq 60 \dots (4)$$

$$0 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (5)$$

式(3)～(5)において、A、B及びDは上記式(1)及び(2)と同様である。Cは、 ^{31}P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が56.6 ppm以上57.1 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示す。

[0013] 第一発明の硫化物ガラスは、上記式(1)及び(2)に従う硫化リンを原料に用いることが好ましく、上記式(1)～(5)に従う硫化リンを原料に用いることがより好ましい。

[0014] また、第一発明の硫化物ガラスの製造方法は、下記式(6)に従う硫化リンを原料に用いることがさらに好ましい。

$$0.1 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (6)$$

式(6)において、B及びDは上記式(1)～(5)と同様である。

[0015] 第一発明の結晶性固体電解質の製造方法では、第一発明の硫化物ガラスの製造方法により製造された硫化物ガラスを加熱する。

第一発明の結晶性固体電解質の製造方法は、下記式(7)と(8)に従うことが好ましい。

$$T_{c1} - 18 \leq T \leq T_{c1} + 150 \dots (7)$$

$$T < T_{c2} \dots (8)$$

(式中、Tは加熱温度(°C、以下、本願において温度の単位は°Cとする。なお、°C以外の単位で別途定義する場合を除く。)を示し、 T_{c1} は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 20°C から 600°C まで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、 T_{c2} は、 T_{c1} の次に現れる発熱ピークの温度を意味する。)

[0016] 第一発明の結晶性固体電解質の製造方法において、特定の硫化リンを原料に用いて硫化物ガラスを製造することにより、結晶化の温度範囲を広くすることができる。

結晶性固体電解質を大量生産する場合には、硫化物ガラスを均一に加熱することが困難となる。第一発明の結晶性固体電解質の製造方法では、結晶性固体電解質とすることができる温度範囲が広いため、加熱の際に多少の加熱

ムラがあったとしても結晶性固体電解質を安定的に大量生産することができる。

[0017] 第一発明の結晶性固体電解質の製造方法において、式(7)示す温度範囲は、好ましくは下記式(7')で示す温度範囲である。

$$T_{c1} \leq T \leq T_{c1} + 110 \dots (7')$$

第一発明の結晶性固体電解質の製造方法において、式(8)の条件は、下記式(8')であると好ましい。

$$T < T_{c2} - 45 \dots (8')$$

[0018] 第一発明の硫化物ガラスの製造方法と第一発明の結晶性固体電解質の製造方法に使用する原料や条件等について以下説明する。

[0019] なお、本願において「結晶性固体電解質」とは、X線回折測定において、結晶性固体電解質原料由来のピーク以外のピークが観測され、観察されるピークがイオン伝導性を発現する結晶構造由来のピークである固体電解質を意味する。ただし、上記ピークを発現する結晶構造は、単一の結晶構造であるか、複数の結晶構造であるかは不明であり、単一の結晶構造である場合と複数の結晶構造である場合の両方があり得る。

なお、結晶性固体電解質原料由来のピークの有無は問わないものとするが、該原料由来のピークが小さいことが好ましく、ピークがないことがより好ましい。該原料由来のピークがあるということは、未反応の原料が残っていることを示し、原料の種類によっては、結晶性固体電解質のイオン伝導度を下げる原因になるからである。

また、「硫化物ガラス」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硫化物ガラスの原料由来のピーク以外のピークを示さないハローパターンである。ここで、硫化物ガラスの原料由来のピークの有無は問わないものとするが、ピーク強度が小さいことが好ましく、ピークがないことがより好ましい。硫化物ガラスはイオン伝導性を有していなくてもよいが、有していることが好ましい。通常、結晶性固体電解質の結晶化度は100%ではなく、硫化物ガラス成分が含まれるため、硫化物ガラスのイオン伝導度が高

ければ高いほど、この硫化物ガラスを用いて製造した結晶性固体電解質のイオン伝導度が高くなるためである。

[0020] [硫化リン]

硫化リンは、硫黄元素及びリン元素を含む個々の化合物（例えば P_4S_{10} 、 P_4S_9 、 P_4S_7 ）、あるいは硫黄元素及びリン元素を含む化合物を2種以上含む（例えば P_4S_{10} 、 P_4S_9 及び P_4S_7 からなる硫化リン）。

ここで、 P_4S_{10} 、 P_4S_9 及び P_4S_7 は、 ^{31}P NMRスペクトル解析において、 P_4S_9 は、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークにより特定することができ、 P_4S_{10} はピーク位置が56.6 ppm以上57.1 ppm以下の範囲に現れるピークにより特定することができ、 P_4S_7 はピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110.0 ppm以上113.0 ppm以下の範囲に現れるピークにより特定できると考える。

なお、後記するA、B、C及びDの定義は上記式(1)～(5)と同様である。

[0021] 第一発明の硫化物ガラスの製造方法と第一発明の結晶性固体電解質の製造方法では「 $100 \times A/B$ 」が37.0以上の要件を満たす硫化リンを原料として使用し、好ましくは「 $100 \times A/B$ 」が38.0以上の要件を満たす硫化リンを使用する。「 $100 \times A/B$ 」が、40.0以上、42.0以上の要件を満たす硫化リンとしてもよい。

なお、硫化リンが満たす要件又は満たした方が好ましい要件である「 $100 \times A/B$ 」の上限は特に限定されないが、例えば、99、95又は90とすることができる。

「 $100 \times C/B$ 」を25以上60以下、「 $100 \times A/B$ 」を37以上60以下、及び「 $100 \times D/B$ 」を0以上10以下の要件を満たす硫化リンを使用してもよい。

[0022] 第一発明の硫化物ガラスの製造方法や結晶性固体電解質の製造方法におい

て、使用する硫化リンが「 $100 \times D / B$ 」 ≥ 0 の場合には、当該硫化リンは、好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が25以上60以下、「 $100 \times A / B$ 」が37以上60以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0以上10以下の要件を満たす硫化リンであり、より好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が30以上55以下、「 $100 \times A / B$ 」が37以上55以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0以上6以下の要件を満たす硫化リンであり、さらに好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が35以上55以下、「 $100 \times A / B$ 」が38以上50以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0以上4以下の要件を満たす硫化リンである。

また、「 $100 \times A / B$ 」が42以上50以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0以上4以下である硫化リンであってもよい。

[0023] 上記において、使用する硫化リンが「 $100 \times D / B$ 」 ≥ 0 の場合には、下記式(10)を満たすと好ましく、下記式(11)を満たすとより好ましく、下記式(12)を満たすとさらに好ましい。

$$37 \leq X + Y \leq 70 \dots (10)$$

$$37 \leq X + Y \leq 61 \dots (11)$$

$$38 \leq X + Y \leq 54 \dots (12)$$

(式中、Xは前記硫化リンにおける「 $100 \times A / B$ 」を示し、Yは前記硫化リンにおける「 $100 \times D / B$ 」を示す。)

[0024] また、上記硫化リンは、 P_4S_7 、 P_4S_9 及び P_4S_7 以外のその他成分を含んでもよく、当該その他成分としては、例えば多硫化リンが挙げられる。

その他の成分の割合は、「 $100 \times E / B$ 」が0以上35以下の要件を満たし、より好ましくは0以上30以下の要件を満たし、さらに好ましくは0以上10以下である要件を満たす。

ここで、Eは、 ^{31}P NMRスペクトル解析において、56.6 ppmより小さく、57.1 ppmより大きく、57.2 ppmより小さく、58.3 ppmより大きく、63.0 ppmより小さく、64.5 ppmより大きく、84.0 ppmより小さく、86.0 ppmより大きく、110.0 ppmより小さく、113.0 ppmより大きい範囲に現れるピークのピーク面

積の合計を示す。

Bは上記式(1)と同様である。

[0025] 本発明の結晶性固体電解質の製造方法において、使用する硫化リンは好ましくは「 $100 \times D / B$ 」が0.1以上10以下の要件を満たす。

使用する硫化リンが「 $100 \times D / B$ 」 > 0 の条件を満たす場合は、当該硫化リンは、好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が25以上60以下、「 $100 \times A / B$ 」が37以上60以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0.1以上10以下の要件を満たす硫化リンであり、より好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が35以上55以下、「 $100 \times A / B$ 」が37以上55以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が0.5以上6以下の要件を満たす硫化リンであり、さらに好ましくは「 $100 \times C / B$ 」が35以上55以下、「 $100 \times A / B$ 」が38以上50以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が1以上4以下での要件を満たす硫化リンである。

また、「 $100 \times A / B$ 」が42以上50以下、及び「 $100 \times D / B$ 」が1以上4以下の要件を満たす硫化リンであってもよい。

[0026] 上記において、 P_4S_7 を含む硫化リンは、下記式(10)を満たすと好ましく、下記式(11)を満たすとより好ましく、下記式(12)を満たすとさらに好ましい。

$$37 \leq X + Y \leq 70 \dots (10)$$

$$37 \leq X + Y \leq 61 \dots (11)$$

$$38 \leq X + Y \leq 54 \dots (12)$$

(式中、Xは前記硫化リンにおける「 $100 \times A / B$ 」を示し、Yは前記硫化リンにおける「 $100 \times D / B$ 」を示す。)

即ち、 $X = 100 \times A / B$ 、 $Y = 100 \times D / B$ である。

[0027] また、上記硫化リンは、 P_4S_7 、 P_4S_9 及び P_4S_7 以外のその他成分を含んでもよく、当該その他成分としては、例えば多硫化リンが挙げられる。

硫化リン中のその他成分の含有量は、「 $100 \times E / B$ 」が好ましくは0以上35以下の要件を満たし、より好ましくは0以上30以下の要件を満たす。

し、さらに好ましくは0以上10以下の要件を満たす。

[0028] P_4S_9 には α 型 P_4S_9 と β 型 P_4S_9 があり、本発明の製造方法ではいずれでもよい。

α 型 P_4S_9 と β 型 P_4S_9 は互いに分子構造が異なり、 α 型とは P_4S_{10} 構造から $P=S$ 結合のSがひとつ欠損した構造で、 β 型とは P_4S_{10} 構造から $P-S-P$ 結合のSがひとつ欠損した構造である。これらはXRDのピーク位置により判別できる。

[0029] P_4S_9 は五硫化二リン（分子式： P_4S_{10} ）の構造の一部が欠損した分子であり、市販されている五硫化二リンの P_4S_9 含有量は少ない。

「 $100 \times A/B$ 」が37.0以上の要件を満たす硫化リンは、五硫化二リン、即ち P_4S_9 を含む五硫化二リンについて以下の処理をして製造するとよい。具体的には、二硫化炭素を溶媒としたソックスレー抽出法により得られる。

ソックスレー抽出法とは、固体から目的成分を抽出するために、一般的に用いられている抽出方法である。即ち、最下部の溶媒を入れたフラスコを加熱して溶媒を蒸発させ、最上部の冷却器で凝結した液滴を、中間部の試料を入れた円筒濾紙に滴り落とし、目的成分を溶かしこんだ後にフラスコに流し込ませる。これを一定のサイクル（以下抽出サイクル）にて、一定の時間（以下抽出時間）抽出することにより、目的成分をフラスコ内の溶媒に濃縮するものである。

より具体的には、二硫化炭素を溶媒としたソックスレー抽出法にて、毎時2回以上10回以下、好ましくは毎時3回以上9回以下、例えば4回から5回の抽出サイクルにて、1時間以上48時間以下、好ましくは2時間以上48時間以下、例えば24時間抽出を行う。

得られた抽出物を蒸発乾固し、次に、抽出物に残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去する。これにより、「 $100 \times A/B$ 」が37.0以上の要件を満たす硫化リンが得られる。

溶媒である二硫化炭素の含有水分量は100ppm以下であることが好ましい。

[0030] 例えば、五硫化二リン25gを、二硫化炭素を溶媒としたソックスレー抽出法にて、毎時4回から5回の抽出サイクルにて24時間抽出を行う。

得られた抽出物を蒸発乾固し、次に、残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去する。これにより、「 $100 \times A / B$ 」が37.0以上の要件を満たす硫化リンが得られる。

[0031] 原料として使用する硫化リンは、好ましくは P_4S_{10} を含む。硫化リンが含む「 $100 \times D / B$ 」が好ましくは60.0以下であり、より好ましくは58.0以下であり、さらに好ましくは55.0以下の要件を満たす。「 $100 \times D / B$ 」が、50.0以下、45.0以下、40.0以下の要件を満たしてもよい。

原料として使用する硫化リンは、好ましくは P_4S_7 を含む。

硫化リンにおける「 $100 \times (A + D) / B$ 」が、40.0以上、45.0以上の要件を満たしてもよい。

[0032] 硫化リンは、「 $100 \times A / B$ 」が37.0以上の要件を満たせばよく、さらに P_4S_{10} 及び／又は P_4S_7 を含んでもよく、 P_4S_9 、 P_4S_{10} 及び P_4S_7 からなってもよい。硫化リンにおいて「 $100 \times (A + C + D) / B$ 」が85以上、90以上、95以上の要件を満たしてもよい。

[0033] 上記A～Eの値は、 ^{31}P NMRスペクトルの結果から算出することができる。測定条件は以下の通りである。

ここで、測定される値は、各ピークのピーク面積であるが、上記した方法によりA～Eの値を求めることができる。

溶液調製：サンプル20mgに対し二硫化炭素（アルドリッチ社製anhydrous）7mlを加えて、完全溶解させる。さらにベンゼン-d6（ISOTEC社製99.6%）を1ml加え攪拌し、そのうちの0.7mlをNMR試料管へ充填する。

装置：（株）JEOL RESONANCE製 ECA-500NMR

装置

観測核： ^{31}P

観測周波数：200.43 MHz

測定温度：室温

パルス系列：シングルパルス（ 30° パルスを使用）

90° パルス幅：13.3 μs

FID測定後、次のパルス印加までの待ち時間：20 s

積算回数：2048回

[0034] 尚、上記の ^{31}P NMRスペクトルの測定において、化学シフトは、外部基準として85%リン酸の重水素溶液（化学シフト0 ppm）を用いることで得られる。

[0035] [硫化リチウム]

原料に硫化リチウムを含むことが好ましい。

以下、硫化リチウムについて説明する。

[0036] 原料として使用する硫化リチウムは特に制限はなく、例えば、工業的に入手可能なものが使用でき、また特開平7-330312号公報、特開平9-283156号公報、特開2010-163356号公報、特開2011-084438号公報に開示の方法に製造できる硫化リチウムを使用できる。

尚、上記特開2010-163356号公報では、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 70°C ～ 300°C で反応させて、水酸化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成する。また、上記特開2011-084438号公報では、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 10°C ～ 100°C で反応させて、水酸化リチウムを生成し、次いでこの反応液を脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成する。

[0037] 特開平7-330312号及び特開平9-283156号に記載の硫化リチウムの製造方法では、得られる硫化リチウムは硫黄酸化物のリチウム塩等を含むため、精製することが好ましい。一方、特開2010-163356

号に記載の硫化リチウムの製造方法では、得られる硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩等の含有量が非常に少ないため、精製せずにそのまま用いることができる。

[0038] 硫化リチウムを精製する場合、好ましい精製法としては、例えば、国際公開WO2005/40039号に開示の精製法等が挙げられ、得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用いて100℃以上の温度で洗浄することにより精製する。

[0039] [ハロゲン化リチウム]

原料にハロゲン化リチウムを含んでもよい。ハロゲン化リチウムは、例えば、LiI、LiBr、LiCl、LiFが挙げられ、これらのうち1種としてもよく、2種以上としてもよい。

[0040] [混合]

硫化リンを含む原料を混合して硫化物ガラスを製造する方法としては、MM（メカニカルミリング）法、熔融急冷法、炭化水素系溶媒中で原料を接触させる方法（WO2009/047977）、炭化水素系溶媒中で原料を接触させる手段と粉碎合成手段とを交互に行う方法（特開2010-140893）、溶媒中で原料を接触させる工程の後に粉碎合成工程を行う方法（PCT/JP2012/005992）のいずれでもよい。

[0041] 上記混合は、ボールやビーズを用いずに混合してもよく、ボールやビーズ存在下で混合してもよく、好ましくはボールやビーズ存在下で混合する。

また混合は、溶媒を用いずに混合してもよく、溶媒中で混合してもよい。溶媒を用いる場合には、ボールやビーズを用いる反応容器とボールやビーズを用いない反応容器を循環させる方法が好ましい。

上記溶媒は、極性溶媒であっても非極性溶媒であってもよい。非極性溶媒としては、炭化水素溶媒が挙げられる。当該炭化水素溶媒としては、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒が挙げられ、芳香族炭化水素溶媒中で混合することが好ましい。芳香族炭化水素溶媒としては、アルキルベンゼンが好ましい。アルキルベンゼンとしては、トルエンが好ましい。

[0042] 混合時の温度は特に限定は無いが、例えば0℃以上150℃以下、5℃以上140℃以下である。溶媒を用いる場合には、溶媒の沸点以下が好ましい。

混合時間は特に限定は無いが、例えば1時間以上72時間以下、2時間以上48時間以下である。

[0043] 混合する際の硫化リチウムと硫化リンとハロゲン化リチウムの混合比は、リチウム元素とリン元素とハロゲン元素とのモル比が120～165：20～65：5～35となるように混合することが好ましい。混合比は、例えば硫化リチウム：リン元素：ハロゲン化リチウム＝120～160：20～60：5～30、硫化リチウム：リン元素：ハロゲン化リチウム＝120～150：25～55：5～30、硫化リチウム：リン元素：ハロゲン化リチウム＝120～140：30～50：5～25、硫化リチウム：リン元素：ハロゲン化リチウム＝120～135：35～45：10～20が挙げられる。

また、硫化リチウムと硫化リンの混合の割合は、85～60：15～40が好ましく、85～65：15：35がより好ましい。

[0044] 第一発明の硫化物系ガラスは、上記硫化物ガラスの製造方法により製造されてもよい。

また、第一発明の結晶性固体電解質は上記結晶性固体電解質の製造方法により製造されてもよい。

また、第一発明の硫化物ガラスは式(9)に従っていても良い。

$$T_{c1} + 45 \leq T_{c2} \dots (9)$$

式中、 T_{c1} は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10℃/minで20℃から600℃まで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、 T_{c2} は、 T_{c1} の次に現れる発熱ピークの温度を意味する。

[0045] また、第一発明の硫化物ガラスは、硫黄元素とリチウム元素を含むことが好ましい。

さらに、第一発明の硫化物ガラスは、硫黄元素とリチウム元素とリン元素を含むことが好ましい。

また、第一発明の硫化物ガラスは、硫黄元素とリチウム元素とリン元素とハロゲン元素を含んでいてもよい。

第一の硫化物ガラスはイオン伝導度を有することが好ましい。

さらに、ハロゲン元素は、臭素又はヨウ素であることが好ましい。

第一発明の硫化物ガラスは、式(9')を満たすことが好ましい。

$$Tc1 + 50 \leq Tc2 \dots (9')$$

(式中、Tc1及びTc2は、式(9)と同様である。)

[0046] [結晶性固体電解質又は硫化物ガラス]

第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質又は第一発明の硫化物ガラスは、Li、P及びSを含む結晶性硫化物固体電解質又は硫化物ガラスである。

また、第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質又は第一発明の硫化物ガラスは、Li、P、S及びハロゲンを含む結晶性固体電解質又は硫化物ガラスであってもよい。

第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質又は第一発明の硫化物ガラスは、具体的には、Li、P及びSを含む結晶性固体電解質又は硫化物ガラス、Li、P、S及びIを含む結晶性固体電解質又は硫化物ガラス、Li、P、S及びBrを含む結晶性固体電解質又は硫化物ガラス、Li、P、S及びClを含む結晶性固体電解質又は硫化物ガラスが挙げられる。

[0047] ハロゲン元素を含む場合、結晶性固体電解質又は硫化物ガラス中のリチウム元素とリン元素と硫黄とハロゲン元素とのモル比は、リチウム元素：リン元素：硫黄元素：ハロゲン元素＝120～165：20～75：120～250：0より大きく35以下が好ましい。結晶性固体電解質又は硫化物ガラス中のリチウム元素とリン元素と硫黄元素とハロゲン元素とのモル比は、例えば、リチウム元素：リン元素：硫黄元素：ハロゲン元素＝120～160：20～70：125～240：0より大きく25以下、120～150：

25～65 : 125～250 : 0より大きく25以下、120～140 : 28～65 : 125～250 : 0より大きく～25以下、が挙げられる。

また、ハロゲン元素を含まない場合、結晶性固体電解質又は硫化物ガラス中のリチウム元素とリン元素と硫黄のモル比は、リチウム元素 : リン元素 : 硫黄元素 = 0.1～1.2 : 1～2 : 0.1～0.9が好ましく、1～9 : 1～1.8 : 3～7がより好ましい。

[0048] 第一発明の結晶性固体電解質又は第一発明の硫化物ガラスは、好ましくは、下記式(13)に示す組成を有する。



式(13)において、MはB、Zn、Si、Cu、Ga又はGeから選択される元素を示す。XはF、I、Br、Cl又はAtから選択される元素を示す。

a～eは各元素の組成比を示し、a : b : c : d : eは0.1～1.2 : 0～0.2 : 1～2 : 0.1～0.9 : 0～0.9を満たす。

好ましくは、bは0であり、より好ましくは、a、c、d及びeの比(a : c : d : e)がa : c : d : e = 1～9 : 1 : 3～7 : 0～6、さらに好ましくは、a : c : d : e = 1.5～4 : 1 : 3.25～4.5 : 0～5である。

[0049] 結晶性固体電解質は、少なくとも一部が結晶化したものである。

[0050] ガラス転移点とは、原子やイオンが動くことができる温度であり、ガラス転移点以上になったガラスは構造単位の拡散や移動が顕著になる。一方、結晶化とは、乱れた原子配列構造を有するガラス中の構造単位の拡散や移動により原子間の再配列が起こり、核形成及び結晶成長という二段階のプロセスを経て結晶相に変わる、即ち規則性を有する原子配列構造になることである(NEW GLASS, 20(3)2005参照)。

上記から、結晶化は、「構造単位の拡散や移動」が可能となる温度、即ち少なくともガラス転移点付近からそれ以上に高い温度で結晶化が起こるものと考えている。ここで、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10℃

／minで20℃から600℃まで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度（ T_{c1} ）とガラス転移点との関係は明確ではないが、上記硫化リンを原料にして製造した硫化物ガラスは、 $T_{c1} - 18^\circ\text{C}$ 以上 $T_{c1} + 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱すると結晶構造が得られることを見出した。ここで、ガラス転移点と T_{c1} とは近似する温度であると考えられる。また、結晶構造が得られる加熱温度は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で20℃から600℃まで示差熱重量測定を行った場合に T_{c1} の次に現れる発熱ピークの温度（ T_{c2} ）より低い必要がある。

ここで、硫化物ガラス（例えば、第一発明の硫化物ガラス）を乾燥窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で20℃から600℃まで示差熱重量測定を行った場合に、20℃から400℃の間かつ T_{c1} と T_{c2} の間にピークに類似した現象が観察されることがある（図7参照）。

ピークに類似した現象は、見方によっては、ピークのように見えることがある。また、少々の発熱量によりピークのような現象が観察されることがある。ここで、ピークに類似した現象は、見方によっては、ピークのように見えるようなものと少々の発熱量によりピークのように見えるものを本段落以降では、ピーク等という。

このような場合には、「昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で20℃から600℃まで示差熱重量測定を行った場合に、20℃から400℃の間に現れるピーク等の内、1番目と2番目に高いピークトップを有するピーク等を T_{c1} と T_{c2} とする。なお、 T_{c2} は T_{c1} より高い温度である。

なお、 T_{c2} 以上の温度で加熱すると準安定相に安定相が混ざり始めると推測しており、安定相はイオン伝導度が高くないため、加熱温度は T_{c2} 以下である必要がある。

[0051] 第一発明の製造方法で用いられる硫化物ガラスは、幅広い熱処理温度範囲で結晶性固体電解質が得られる。このことは示差熱重量測定により確認できる。

第一発明の製造方法で用いられる硫化物ガラスについて示差熱重量測定した場合、分離した2つの発熱ピークが得られ、且つ2つの発熱ピークのピーク温度が十分に離れており、幅広い熱処理温度範囲で結晶化が可能である。

[0052] 熱処理前後の各ピークの強度は、 $T_c 1$ で発現する発熱ピークについては、熱処理後の強度は熱処理前のピーク強度に対してほぼゼロになっていることが望ましく、 $T_c 2$ で発現する発熱ピークは熱処理前に比べて7割以上の強度を残していることが望ましい。これにより、十分な量の準安定相が形成できる。

加熱時間は、0.005分以上、10時間以下が好ましい。さらに好ましくは、0.005分以上、4時間以下であり、特に好ましくは、1分以上、3時間以下である。

昇温方法については特に指定がない。所定温度までゆっくり昇温してもよいし、急速に加熱してもよい。

加熱は、露点 -40°C 以下の環境下で行うことが好ましく、より好ましくは露点 -60°C 以下の環境下で行うことが好ましい。加熱時の気圧は、常圧であってもよく、減圧下であってもよい。雰囲気は、空気中であってもよく、不活性雰囲気下であってもよい。

[0053] 第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質は、例えば下記の1以上の結晶構造を含む：

- ・ Li_3PS_4 結晶構造
- ・ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造
- ・ Li_7PS_6 結晶構造
- ・ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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型及びIII型の結晶構造

(Kannoら、Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 参

照)

・上記 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII型及びIII型とは元素が一部異なる、チオリシコンリージョンII型及びIII型に類似の結晶構造 (Solid State Ionics 177 (2006) 2721-2725 参照)

[0054] 結晶性固体電解質は、1つの結晶構造を有していればよく、複数の結晶構造を有していてもよい。結晶構造はX線回折により確認できる。結晶構造としては、より高いイオン伝導度が要求される場合には $Li_7P_3S_{11}$ が好ましく、より高い化学安定性が要求される場合にはチオリシコンリージョンII型及びIII型に相当する結晶構造 (チオリシコンリージョンII型及びIII型の結晶構造、上述したチオリシコンリージョンII型及びIII型に類似の結晶構造を含む)、 Li_3PS_4 結晶構造が好ましい。

[0055] [負極合材]

第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質に負極活物質を配合することにより負極合材が得られる。

上記負極活物質としては、炭素材料、金属材料等、公知のものが使用できる。これらのうち2種以上からなる複合体も使用できる。

炭素材料としては、グラファイト (例えば、人造黒鉛)、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛及び難黒鉛化性炭素等が挙げられる。

金属材料としては、金属単体、合金、金属化合物が挙げられる。当該金属単体としては、金属ケイ素、金属スズ、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミニウムが挙げられる。当該合金としては、ケイ素、スズ、リチウム、インジウム及びアルミニウムのうち少なくとも1つを含む合金が挙げられる。当該金属化合物としては、金属酸化物が挙げられる。金属酸化物は、例えば酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アルミニウムである。

[0056] 負極活物質と結晶性固体電解質の配合割合は、負極活物質：結晶性固体電解質＝95重量%：5重量%～5重量%：95重量%が好ましく、90重量%：10重量%～10重量%：90重量%がより好ましく、85重量%：15重量%～15重量%：85重量%がさらに好ましい。

負極合材における負極活物質の含有量が少なすぎる（結晶性固体電解質が多すぎる）と、所望の電池容量が得られにくい。一方、負極合材における負極活物質の含有量が多すぎる（結晶性固体電解質が少なすぎる）と、負極合材内でのリチウムイオン伝導パスが十分に形成されないため、内部抵抗が上昇し、結果として容量低下の原因となるおそれがある。

[0057] 負極合材は導電助剤をさらに含有することができる。

導電助剤は、負極合材の高容量化やハイレート化を達成するために添加される成分である。導電助剤の具体例としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の高導電性カーボンブラックや、Ni粉末、Cu粉末、Ag粉末等の金属粉末等が挙げられる。なかでも、極少量の添加で優れた導電性を発揮する高導電性カーボンブラック、Ni粉末、Cu粉末のいずれかを用いることが好ましい。

[0058] 負極合材が導電助剤を含む場合の導電助剤の合材中の含有量は、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～20質量%である。導電助剤の含有量が少なすぎると、負極活物質を包括するだけの電子伝導網が形成できず、容量が低下し、ハイレート特性も著しく低下する。一方、導電助剤の含有量が多すぎると、負極合材の嵩密度が低下し、結果的に、負極合材の単位体積当たりの充放電容量が低下する傾向がある。また、負極合材の強度も低下しやすくなる。

[0059] 負極活物質と結晶性固体電解質を互いに密に結着させるため、さらに結着剤を含んでもよい。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンゴ

ム (EPDM)、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム (NBR) 等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム (SBR) の水分散体等を用いることもできる。

[0060] 負極合材は結晶性固体電解質と負極活物質、並びに任意の導電助剤及び／又は結着剤を混合することで製造できる。

混合方法は特に限定されないが、例えば、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、カッターミルを用いて混合する乾式混合；及び有機溶媒中に原料を分散させた後に、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、フィルミックスを用いて混合し、その後溶媒を除去する湿式混合を適用することができる。これらのうち、負極活物質粒子を破壊しないために湿式混合が好ましい。

[0061] [正極合材]

第一発明の製造方法で得られる結晶性固体電解質に正極活物質を配合することにより正極合材が得られる。

正極活物質は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質であり、電池分野において正極活物質として公知のものが使用できる。

[0062] 正極活物質としては、公知のものが使用できる。例えば、金属酸化物、硫化物等が挙げられる。硫化物には、金属硫化物、非金属硫化物が含まれる。

金属酸化物は、例えば遷移金属酸化物である。具体的には、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 $LiNi_{1-Y}Co_YO_2$ 、 $LiCo_{1-Y}Mn_YO_2$ 、 $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$ (ここで、 $0 \leq Y < 1$)、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$)、 $LiMn_{2-Z}Ni_ZO_4$ 、 $LiMn_{2-Z}Co_ZO_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$)、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 CuO 、 $Li(Ni_aCo_bAl_c)O_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、

$0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$) 等が挙げられる。

金属硫化物としては、硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2)、硫化鉄 (FeS 、 FeS_2)、硫化銅 (CuS) 及び硫化ニッケル (Ni_3S_2) 等が挙げられる。

その他、金属酸化物としては、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、鉛酸ビスマス ($Bi_2Pb_2O_5$) 等が挙げられる。

非金属硫化物としては、有機ジスルフィド化合物、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

上記の他、セレン化ニオブ ($NbSe_3$)、金属インジウム、硫黄も正極活物質として使用できる。

[0063] 正極合材は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。

導電助剤は、導電性を有していればよく、その電子伝導度は、好ましくは $1 \times 10^3 S/cm$ 以上であり、より好ましくは $1 \times 10^5 S/cm$ 以上である。導電助剤としては、炭素材料、金属粉末及び金属化合物から選択される物質、及びこれらの混合物が挙げられる。

導電助剤の具体例としては、好ましくは炭素材料、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む物質であり、より好ましくは導電性が高い炭素単体、炭素単体以外の炭素材料；ニッケル、銅、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、ルテニウム、金、白金、ニオブ、オスニウム又はロジウムを含む金属単体、混合物又は化合物である。

尚、炭素材料の具体例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック；黒鉛、炭素繊維、活性炭等が挙げられ、これらは単独でも2種以上でも併用可能である。なかでも、電子伝導性が高いアセチレンブラック、デンカブラック、ケッチェンブラックが好適である。

[0064] 正極合材の結晶性固体電解質及び正極活物質の配合割合、導電助剤の含有量、並びに正極合材の製造方法は、上述した負極合材と同様である。

[0065] [リチウムイオン電池]

リチウムイオン電池は、正極層、電解質層及び負極層をこの順に備える全固体電池であり、正極層、電解質層及び負極層から選択される1以上が第一発明の製造方法により得られる結晶性固体電解質を含む。

以下、リチウムイオン電池の各層について説明する。

[0066] (1) 負極層

負極層は、好ましくは上記負極合材からなる層である。

負極層の厚さは、100nm以上5mm以下が好ましく、1 μ m以上3mm以下がより好ましく、5 μ m以上1mm以下がさらに好ましい。

負極層は公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

[0067] (2) 電解質層

電解質層は、固体電解質を含む層である。当該固体電解質は特に限定されないが、好ましくは第一発明で製造される結晶性固体電解質である。

電解質層は、固体電解質のみからなってもよく、さらにバインダーを含んでもよい。当該バインダーとしては、上記負極合材の結着剤と同じものが使用できる。

[0068] 電解質層の厚さは、0.001mm以上1mm以下であることが好ましい。

電解質層の固体電解質は、融着していてもよい。融着とは、固体電解質粒子の一部が溶解し、溶解した部分が他の固体電解質粒子と一体化することを意味する。また、電解質層は、固体電解質の板状体であってもよく、当該板状体は、固体電解質粒子の一部又は全部が溶解し、板状体になっている場合も含む。

電解質層は、公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

。

[0069] (3) 正極層

正極層は、正極活物質を含む層であり、好ましくは上記正極合材からなる層である。

正極層の厚さは、0.01mm以上10mm以下であることが好ましい。

正極層は、公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

[0070] (4) 集電体

上記リチウムイオン電池は好ましくは集電体をさらに備える。例えば負極集電体は負極の電解質側とは反対側に、正極集電体は正極の電解質側とは反対側に設ける。

集電体として、銅、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、リチウム、又はこれらの合金等からなる板状体や箔状体等が使用できる。

[0071] 上記リチウムイオン電池は、上述した各部材を貼り合せ、接合することで製造できる。接合する方法としては、各部材を積層し、加圧・圧着する方法や、2つのロール間を通して加圧する方法（roll to roll）等がある。

また、接合面にイオン伝導性を有する活物質や、イオン伝導性を阻害しない接着物質を介して接合してもよい。

接合においては、固体電解質の結晶構造が変化しない範囲で加熱融着してもよい。

また、上記リチウムイオン電池は、上述した各部材を順次形成することも製造できる。公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法（静電スプレー法、静電スクリーン法等）により製造することができる。

。

[0072] [第二発明]

A. 結晶性固体電解質

第二発明の結晶性固体電解質は、構成成分としてリチウム元素、リン元素及び硫黄元素を含む。そして、粉末X線回折（CuK α ： $\lambda=1.5418$ Å）測定で得られる回折パターンにおいて、以下の（A）～（C）の3カ所にピークが観測されることを特徴とする。

$$(A) \quad 2\theta = 18.9 \pm 0.5 \text{ deg}$$

$$(B) \quad 2\theta = 21.5 \pm 0.5 \text{ deg}$$

$$(C) \quad 2\theta = 38.6 \pm 0.5 \text{ deg}$$

粉末X線回折で測定されるピークは、特定の結晶構造の存在を表している。第二発明の結晶性固体電解質では、上記ピーク（A）～（C）で特定される結晶構造を有する。第二発明では、結晶化時の加熱温度を広範囲にできる固体電解質を得ることができる。

[0073] 第二発明の結晶性固体電解質は、好ましくは、さらに粉末X線回折測定で得られる回折パターンにおいて、以下のピーク（D）及び（E）が観測される。

$$(D) \quad 2\theta = 17.6 \pm 0.5 \text{ deg}$$

$$(E) \quad 2\theta = 23.5 \pm 0.5 \text{ deg}$$

特に、好ましくは、さらに粉末X線回折測定で得られる回折パターンにおいて、以下のピーク（F）が観測される。

$$(F) \quad 2\theta = 34.6 \pm 0.5 \text{ deg}$$

なお、結晶構造は1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

[0074] 上述したとおり、本願において「結晶性固体電解質」とは、X線回折測定において、結晶性固体電解質原料由来のピーク以外のピークが観測され、観察されるピークがイオン伝導性を発現する結晶構造由来のピークである固体電解質を意味する。従って、本願発明の結晶性固体電解質は、上記（A）～（C）の位置にピークを発現する結晶構造を有すると考える。ただし、上記（A）～（C）の位置にピークを発現する結晶構造は、単一の結晶構造であるか、複数の結晶構造であるかは不明であり、単一の結晶構造である場合と複数の結晶構造である場合の両方があり得る。

また、結晶性固体電解質は、(A)～(C)の位置にピークを発現する結晶構造以外の結晶構造を有していてもよい。

[0075] 第二発明の結晶性固体電解質は、リチウム元素、リン元素及び硫黄元素を必須の構成成分として含む。これら元素の他に、B、Zn、Si、Cu、Ga、Ge、F、I、Br、Cl又はAtを含んでいてもよい。これら元素は単独で含有されていてもよく、複数で含有されていてもよい。

[0076] 結晶性固体電解質中のリチウム元素とリン元素と硫黄元素とハロゲン元素とのモル比は、リチウム元素：リン元素：硫黄元素：ハロゲン元素＝120～165：20～75：120～250：0～35が好ましく、120～160：20～70：125～240：0～25がより好ましく、120～150：25～65：125～250：0～25がさらに好ましく、120～140：28～65：125～250：0～25がさらにより好ましい。

また、第二発明の結晶性固体電解質は、ハロゲン元素を含まない場合には、リチウム元素、リン元素及び硫黄元素のモル比（リチウム元素：リン元素：硫黄元素）が、0.1～12：1～2：0.1～9を満たすことが好ましく、1～9：1～1.8：3～7を満たすことがより好ましく、1.5～4：1～1.5：3.25～4.5を満たすことがさらに好ましい。

[0077] 第二発明の結晶性固体電解質は、好ましくは、下記式(13)に示す組成を有する。



式(13)において、MはB、Zn、Si、Cu、Ga又はGeから選択される元素を示す。XはF、I、Br、Cl又はAtから選択される元素を示す。

a～eは各元素の組成比を示し、a：b：c：d：eは0.1～12：0～0.2：1～2：0.1～9：0～9を満たす。

好ましくは、bは0であり、より好ましくは、a、c、d及びeの比（a：c：d：e）がa：c：d：e＝1～9：1：3～7：0～6、さらに好ましくは、a：c：d：e＝1.5～4：1：3.25～4.5：0～5で

ある。

[0078] 第二発明の結晶性固体電解質は、例えば、後述する第二発明の硫化物ガラスを160～350℃の温度範囲で加熱することにより製造できる。

加熱時間は、0.005分以上、10時間以下が好ましい。さらに好ましくは、0.005分以上、4時間以下であり、特に好ましくは、1分以上、3時間以下である。

昇温方法については特に指定がない。所定温度までゆっくり昇温してもよいし、急速に加熱してもよい。

加熱は、露点-40℃以下の環境下で行うことが好ましく、より好ましくは露点-60℃以下の環境下で行うことが好ましい。加熱時の気圧は、常圧であってもよく、減圧下であってもよい。雰囲気は、空気中であってもよく、不活性雰囲気下であってもよい。

[0079] B. 硫化物ガラス

第二発明の硫化物ガラスは、構成成分としてリチウム、リン及び硫黄を含み、160～350℃の温度範囲で、1℃間隔で熱処理すると少なくとも1点以上で上述した第二発明の結晶性固体電解質を得ることができる。

[0080] 第二発明の硫化物ガラスは、リチウム元素、リン元素及び硫黄元素の他に、B、Zn、Si、Cu、Ga、Ge、F、I、Br、Cl又はAtを含んでいてもよい。これら元素は単独で含有されていてもよく、複数で含有されていてもよい。

[0081] 硫化物ガラス中のリチウム元素とリン元素と硫黄元素とハロゲン元素とのモル比は、リチウム元素：リン元素：硫黄元素：ハロゲン元素=120～165：20～75：120～250：0～35が好ましく、120～160：20～70：125～240：0～25がより好ましく、120～150：25～65：125～250：0～25がさらに好ましく、120～140：28～65：125～250：0～25がさらにより好ましい。

また、硫化物ガラスは、ハロゲン元素を含まない場合には、リチウム元素、リン元素及び硫黄元素のモル比（リチウム元素：リン元素：硫黄元素）が

、0.1～1.2 : 1～2 : 0.1～0.9を満たすことが好ましく、1～9 : 1～1.8 : 3～7を満たすことがより好ましく、1.5～4 : 1～1.5 : 3.25～4.5を満たすことがさらに好ましい。

[0082] 第二発明の硫化物ガラスは、好ましくは、下記式(13)に示す組成を有する。



式(13)において、MはB、Zn、Si、Cu、Ga又はGeから選択される元素を示す。XはF、I、Br、Cl又はAtから選択される元素を示す。

a～eは各元素の組成比を示し、a : b : c : d : eは0.1～1.2 : 0～0.2 : 1～2 : 0.1～0.9 : 0～9を満たす。

好ましくは、bは0であり、より好ましくは、a、c、d及びeの比(a : c : d : e)がa : c : d : e = 1～9 : 1 : 3～7 : 0～6、さらに好ましくは、a : c : d : e = 1.5～4 : 1 : 3.25～4.5 : 0～5である。

[0083] 第二発明の硫化物ガラスは、リチウム、リン及び硫黄、並びに所望により上述したB、Zn、Si、Cu、Ga、Ge、F、I、Br、Cl又はAtを含む原料を混合して合成処理することにより製造できる。

硫化物ガラスの原料としては、 Li_2S (硫化リチウム)、硫化リン、 SiS_2 (硫化珪素)、 Li_4SiO_4 (オルト珪酸リチウム)、 Al_2S_3 (硫化アルミニウム)、単体リン(P)、単体の硫黄(S)、シリコン(Si)、 GeS_2 (硫化ゲルマニウム)、 B_2S_3 (三硫化二砒素)、 Li_3PO_4 (リン酸リチウム)、 Li_4GeO_4 (ゲルマン酸リチウム)、 $LiBO_2$ (メタホウ酸リチウム)、 $LiAlO_3$ (リチウムアルミネート)、 LiI (ヨウ化リチウム)、 $LiBr$ (臭化リチウム)等を用いることができる。

[0084] 以下、原料として、硫化リチウム及び硫化リンを用いた硫化物ガラスの製造方法について説明する。

硫化リチウムは、第一の発明と同様であるため、記載を省略する。

[0085] 硫化リンは、硫黄元素及びリン元素を含む個々の化合物（例えば、 P_4S_{10} 、 P_4S_9 、 P_4S_7 ）、あるいは硫黄元素及びリン元素を含む化合物を2種以上含む（例えば、 P_4S_{10} 、 P_4S_9 及び P_4S_7 からなる硫化リン）。

第二発明で使用する硫化リンは、第一発明の硫化リンと同様であるため、説明を省略する。

[0086] 上述した硫化リチウム及び硫化リンを用いた硫化物系ガラスの製造方法は第一発明と同様であることからその記載を省略する。

[0087] 第二発明の硫化物ガラスは、幅広い熱処理温度範囲で結晶化可能な結晶性固体電解質（一部結晶化を含む）が得られる。

第二発明の結晶化は第一発明と同様であることから説明を省略する。

C. 電極合材

第二発明の電極合材は、固体電解質と電極活物質を含む。そして、固体電解質が、上述した第二発明の結晶性固体電解質及び硫化物ガラスのうち少なくとも1つを含む。なお、ここで用いる硫化物ガラスはイオン伝導性を有する。

電極活物質として負極活物質を使用すると負極合材となる。一方、正極活物質を使用すると正極合材となる。

固体電解質以外は、第一発明と同様であることから記載を省略する。

[0088] D. 固体電池

第二発明の固体電池は、第一の固体電解質と電極活物質を含む電極と、第二の固体電解質を含む電解質層と、を含む。そして、第一の固体電解質及び第二の固体電解質の少なくとも一方が、第二発明の結晶性固体電解質及び硫化物ガラスのうち少なくとも1つを含むことを特徴とする。

ここで用いる硫化物ガラスはイオン伝導性を有する。

固体電池としては、例えば、リチウムイオン電池が挙げられる。

なお、第二発明の固体電池は、第一発明のリチウムイオン電池とは、第二発明の結晶性固体電解質及び硫化物ガラスを用いる以外は同様であることから、記載を省略する。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

製造例 1

[硫化リチウム (Li_2S) の製造]

硫化リチウムの製造及び精製は、下記のように行った。

非水溶性媒体としてトルエン（住友商事株式会社製）を脱水処理し、カールフィッシャー水分計にて測定し水分量が 100 ppm となったもの 303.8 kg を窒素気流下で 500 L ステンレス製反応釜に加え、続いて無水水酸化リチウム 33.8 kg （本荘ケミカル株式会社製）を投入し、ツインスター攪拌翼 131 rpm で攪拌しながら、 95°C に保持した。

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

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

この後、硫化水素を窒素に切り替え $100 \text{ L}/\text{分}$ で 1 時間流通した。

[0090] 得られた固形分をろ過・乾燥して得た白色粉末である硫化リチウムを滴定分析（塩酸滴定）したところ、硫化リチウムの純度は 97.9% であった。また、X線回折測定したところ、硫化リチウムの結晶パターン以外のピークが検出されないことを確認した。

得られた硫化リチウムの比表面積を窒素ガスによる BET 法で、AUTOSORB 6 を用いて測定した結果、 $16.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0091] 得られた硫化リチウムについて、滴定分析（塩酸滴定）及びイオンクロマト分析を実施し、また、反応後のトルエンについてガスクロ分析等を行った結果、硫化リチウムは不純物として、水酸化リチウム 0.4 質量%、炭酸リ

チウム0.9質量%、亜硫酸リチウム等の各硫黄酸化物の総含有量0.5質量%、トルエン0.2質量%を含んでいた。

[0092] 製造例2

[P_4S_9 の含有量が多い硫化リン（抽出物1）の製造]

市販品である五硫化二リン（サーモフォス社製Special grade/FS、以下「市販品の硫化リン」という。）25gについて、二硫化炭素（アルドリッチ社製特級脱水グレード）を溶媒としたソックスレー抽出法によって、毎時4回から5回の抽出サイクルにて24時間抽出を行った。この抽出工程が完了して得られた抽出物を蒸発乾固し、次に、抽出物に残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去した。

[0093] 得られた抽出物である硫化リン（抽出物1）についてXRD測定を行った結果、 P_4S_{10} 及び $\alpha-P_4S_9$ に帰属されるピークが確認され、これらのうち $\alpha-P_4S_9$ のメインピークが大きい硫化リンであることを確認した。

[0094] また、得られた硫化リン（抽出物1）について、以下の条件で ^{31}P NMRスペクトルの測定を実施し、リン比率を評価した。ピークの帰属については表1に示し、評価結果を表2に示す。また、市販品である硫化リン（サーモフォス社製五硫化二リンSpecial grade/FS）についても同様のリン比率の評価をした。結果を表2に示す。なお、リン比率は、上記したように、総ピーク面積に占める各ピークのアreal面積の割合（%）である。

[0095] 溶液調製は以下のように行った。サンプル20mgに対し二硫化炭素（アルドリッチ社製特級脱水グレード）7mlを加えて完全溶解させた。さらにベンゼン-d6（ISOTEC社製99.6Atom%）を1ml加えて攪拌し、そのうちの0.7mlをNMR試料管へ充填した。

装置：ECA-500NMR装置（株式会社JEOL RESONANCE製）

観測核： ^{31}P

観測周波数：200.43MHz

測定温度：室温

パルス系列：シングルパルス（30°パルスを使用）

90°パルス幅：11.4 μs

FID測定後、次のパルス印加までの待ち時間：20s

積算回数：2048回

[0096] 尚、上記の³¹P NMRスペクトルの測定において、化学シフトは、外部基準として85%リン酸の重水素溶液（化学シフト0 ppm）を用いることで得た。測定範囲は、-201 ppm~201 ppmとした。

[0097] NMRスペクトル測定の結果から以下のことが言える。即ち、一般に、市販品の五硫化ニリンには、分子式がP₄S₁₀の五硫化ニリンだけでなくP₄S₉等の他の硫化リンが含まれる。また、それらの総和として、リン元素と硫黄元素の比が2：5となるものを五硫化ニリンと命名している。

尚、本願において硫化リンの物質質量（mol）は、P₂S₅の分子量で算出した。

[0098] 製造例3

[P₄S₉の含有量が少ない硫化リン（残留物1）の製造]

五硫化ニリン（サーモフォス社製Special grade/FS）25gについて、二硫化炭素（アルドリッチ社製特級脱水グレード）を溶媒としたソックスレー抽出法によって、毎時4回から5回の抽出サイクルにて24時間抽出を行った。円筒濾紙内の残留物を蒸発乾固し、次に、残留物に残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去した。

得られた残留物（残留物1）は、XRD測定の結果、P₄S₁₀及びα-P₄S₉に帰属されるピークが確認され、これらのうちP₄S₁₀のメインピークが大きい材料であることが確認された。

また、得られた硫化リン（残留物1）について、製造例2と同様にして³¹P NMRスペクトルの測定を実施した。結果を表2に示す。

[0099] 製造例4

[P_4S_9 の含有量が多い硫化リン（抽出物2）の製造]

市販品である五硫化ニリン（サーモフォス社製Special grade/FS）30gについて、二硫化炭素（アルドリッチ社製特級脱水グレード）を溶媒としたソックスレー抽出法によって、毎時4回から5回の抽出サイクルにて25時間抽出を行った。この抽出工程が完了して得られた抽出物を蒸発乾固し、次に、抽出物に残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去した。

[0100] 得られた抽出物である硫化リン（抽出物2）についてXRD測定を行った結果、 P_4S_{10} 及び $\alpha-P_4S_9$ に帰属されるピークが確認され、これらのうち $\alpha-P_4S_9$ のメインピークが大きい硫化リンであることを確認した。

また、得られた硫化リン（抽出物2）について、製造例2と同様にして ^{31}P NMRスペクトルの測定を実施した。結果を表2に示す。

[0101] 製造例5

[P_4S_9 の含有量が少ない硫化リン（残留物2）の製造]

五硫化ニリン（サーモフォス社製Special grade/FS）30gについて、二硫化炭素（アルドリッチ社製特級脱水グレード）を溶媒としたソックスレー抽出法によって、毎時4回から5回の抽出サイクルにて25時間抽出を行った。円筒濾紙内の残留物を蒸発乾固し、次に、残留物に残存している揮発性物質を真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で除去した。

[0102] 得られた残留物（残留物2）は、XRD測定の結果、 P_4S_{10} 及び $\alpha-P_4S_9$ に帰属されるピークが確認され、これらのうち P_4S_{10} のメインピークが大きい材料であることが確認された。

また、得られた硫化リン（残留物2）について、製造例2と同様にして ^{31}P NMRスペクトルの測定を実施した。結果を表2に示す。

[0103]

[表1]

ピーク位置 [ppm]	帰属
56.6-57.1	P ₄ S ₁₀
57.2-58.3,63-64.5	P ₄ S ₉
84-86, 110-113	P ₄ S ₇
18-20,46-49,79-81,90-92	Phosphorus Poly-Sulfides
上記以外	unknown

[0104] [表2]

		製造例 2 (抽出物 1)	製造例 3 (残留物 1)	製造例 4 (抽出物 2)	製造例 5 (残留物 2)	市販品
P ₄ S ₁₀	100×C/B	53.1	68.8	39.7	59.2	51.8
P ₄ S ₉	100×A/B	38.9	24.8	45.6	31.4	35.6
P ₄ S ₇	100×D/B	1.3	0.0	2.0	0.0	0.0
P ₄ S ₉ + P ₄ S ₇	100×(A+D)/B	40.2	24.8	47.6	31.4	35.6
Phosphorus Poly-Sulfides + unknown	100×E/B	6.7	6.4	12.7	9.4	12.6

単位は全てリン比率[%]

[0105] 実施例 1

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物 1）／L i B r = 63.75 / 21.25 / 15 : MM（乾式）法]

(1) 硫化物ガラスの合成

製造例 1 で製造した硫化リチウム、製造例 2 で製造した硫化リン（抽出物 1）、及び L i B r（本荘ケミカル株式会社製）を出発原料に用いた。これらをモル比で硫化リチウム：硫化リン：L i B r = 63.75 : 21.25 : 15 に調整した混合物約 1 g と、直径 10 mm のジルコニア製ボール 10 ケとを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番 P-7）アルミナ製ポット

(45 mL) に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミルの回転数を370 rpmで40時間メカニカルミリングを行い、硫化物ガラスを合成した。

[0106] 得られた硫化物ガラスについて示差熱重量測定を実施した。

示差熱重量測定は、乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minで20~600°Cで実施した。示差熱重量測定装置（メトラートレド社製TGA/DSC1）を使用し、硫化物ガラス約20mgで測定した。

図1に、示差熱重量測定による分析結果を示す。示差熱重量測定で初めに現れる発熱ピークの温度 T_{c1} 、 T_{c1} の次に現れる発熱ピークの温度 T_{c2} 、及び T_{c1} と T_{c2} の温度差 ΔT を表3に示す。

[0107]

[表3]

	Tc1(°C)	Tc2(°C)	ΔT(°C)	熱処理温度(°C)	Hc1/Hc1p	Hc2/Hc2p
実施例1	206	280	73	なし	—	—
実施例2	—	—	—	206	0	0.95
実施例3	—	—	—	203	0	0.90
実施例4	—	—	—	201	0.1	0.84
実施例5	—	—	—	225	0	0.76
比較例1	205	242	37	なし	—	—
比較例2	—	—	—	205	0	0.64
比較例3	—	—	—	202	0	0.74
比較例4	—	—	—	200	0	0.79
比較例5	—	—	—	225	0	0
実施例6	209	260	52	なし	—	—
実施例7	—	—	—	204	0	0.88
実施例8	—	—	—	206	0	0.82
実施例9	—	—	—	209	0	0.94
実施例10	—	—	—	212	0	0.81
実施例11	—	—	—	214	0	0.91
実施例12	—	—	—	215	0	0.77
比較例6	198	236	39	なし	—	—
比較例7	—	—	—	193	0	0.77
比較例8	—	—	—	195	0	0.73
比較例9	—	—	—	198	0	0.49
比較例10	—	—	—	201	0	0.13
比較例11	—	—	—	203	0	0
比較例12	—	—	—	215	0	0
比較例13	207	246	39	なし	—	—
比較例14	201	243	41	なし	—	—
実施例13	274	355	81	なし	—	—
実施例14	—	—	—	274	0	0.80
実施例15	—	—	—	300	0	0.61
比較例15	235	なし	—	なし	—	—
比較例16	—	—	—	230	0	—
比較例17	—	—	—	235	0	—
比較例18	—	—	—	240	0	—

[0108] 比較例 1

[硫化リチウム／硫化リン（残留物1）／LiBr=63.75／21.2

5 / 15 : MM (乾式) 法]

原料に使用する硫化リンを製造例3で製造した硫化リン(残留物1)とした以外は実施例1と同様に硫化物ガラスを製造し、評価した。結果を図2、表3に示す。

[0109] 実施例2

[原料比: 硫化リチウム/硫化リン(抽出物1)/LiBr = 63.75 / 21.25 / 15 : MM (乾式) 法 - 206°C (ピークトップ温度) 熱処理 結晶性固体電解質]

実施例1で合成した硫化物ガラス0.7gをアルゴン雰囲気下にて50mlシュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を予め206°Cにしたオイルバスへ投入し、2時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図1、表3に示す。

[0110] 熱処理の結果、Tc1で発現するピークが消失し、Tc2で発現するピークのみになっていることが分かる。示差熱分析測定において、熱処理前のTc1で発現するピークの積分強度をHc1p、Tc2で発現するピークの積分強度をHc2pとし、熱処理後のTc1で発現するピークの積分強度をHc1、Tc2で発現するピークの積分強度をHc2とした際の、熱処理前後のピーク強度比(Hc1/Hc1p及びHc2/Hc2p)を表3に示す。

[0111] 尚、示差熱分析結果において、ピーク値の積分は装置付属の解析ソフトにより計算した。具体的には、示差熱分析結果のカーブを重量で規格化した上で、積分範囲を指定し積分を行った。ベースラインとしては75~300°Cの範囲を直線で近似し、外挿したものを使用した。ただし、75~300°Cの範囲に結晶化ピークやガラス転移点による湾曲が現れていると判断されるものについてはその範囲を除いた範囲で直線を近似し、ベースラインを規定した。積分の範囲は各ピークのピークトップ位置から±20°Cの範囲において、(各温度におけるHeat flow値-ベースライン値)の絶対値がピークトップから低温側で最も小さくなる場所からピークトップから高温

側で最も小さくなるところまでとした。その範囲において解析ソフトにより積分強度を計算した。ピーク位置 T_{c1} 及び T_{c2} 、ピーク積分強度 H_{c1} 、 H_{c2} 、 H_{c1p} 、 H_{c2p} を得た。

[0112] 実施例3

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−203℃（ピークトップ温度−3℃）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を203℃とした以外は、実施例2と同様に結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図1、表3に示す。

[0113] 実施例4

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−201℃（ピークトップ温度−5℃）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を201℃とした以外は、実施例2と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図1、表3に示す。

[0114] 実施例5

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−225℃（ T_{c1} と T_{c2} の間）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を225℃とした以外は、実施例2と同様に結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図1、表3に示す。

[0115] 比較例2

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−205℃（ピークトップ温度）熱処理結晶性固体電解質]

比較例1で調製した硫化物ガラス0.7gをアルゴン雰囲気下にて50mlシュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を、予め205℃にしたオイルバスへ投入して、2時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた

結晶性固体電解質について、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図2、表3に示す。

[0116] 比較例3

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−202℃（ピークトップ温度−3℃）
熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を202℃とした以外は、比較例2と同様に結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図2、表3に示す。

[0117] 比較例4

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−200℃（ピークトップ温度−5℃）
熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を200℃とした以外は、比較例2と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図2、表3に示す。

[0118] 比較例5

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物1）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（乾式）法−225℃（Tc1とTc2の間）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を225℃とした以外は、比較例2と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図2、表3に示す。

[0119] 実施例6

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法]

(1) 硫化物ガラスの合成

製造例1で製造した硫化リチウム、製造例4で製造した硫化リン（抽出物2）、及びLiBr（本荘ケミカル株式会社製）を出発原料に用いた。これらをモル比で硫化リチウム：硫化リン：LiBr=63.75：21.25：15に調整した混合物約10gと、トルエン（和光純薬製、特級）を脱水

処理し、カールフィッシャー水分計にて測定し水分量が10ppm以下となったもの100mLと、直径2mmのジルコニア製ボール600gとを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-5）アルミナ製ポット（500mL）に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミルの回転数を220rpmで40時間メカニカルミリングを行い、硫化物ガラスを合成した。この硫化物ガラスのトルエンスラリーをグローブボックス内でシュレンク瓶へ取り、上澄み除去後、真空下（1トール未満又は約130Pa未満、常温）で5時間の乾燥をし、硫化物ガラスの白色粉末を得た。

実施例1と同様に硫化物ガラスを評価した。結果を図3、表3に示す。

[0120] 比較例6

[硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法]

原料に使用する硫化リンを製造例5で製造した硫化リン（残留物2）とした以外は実施例6と同様に硫化物ガラスを製造し、評価した。結果を図4、表3に示す。

[0121] 実施例7

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-204℃（ピークトップ温度-5℃）熱処理結晶性固体電解質]

実施例6で合成した硫化物ガラス0.9gをアルゴン雰囲気下にて50mLシュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を予め204℃にしたオイルバスへ投入し、2時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図3、表3に示す。

[0122] 実施例8

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-206℃（ピークトップ温度-3℃）]

熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を206℃とした以外は、実施例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図3、表3に示す。

[0123] 実施例9

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-209℃（ピークトップ温度）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を209℃とした以外は、実施例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図3、表3に示す。

[0124] 実施例10

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-212℃（ピークトップ温度+3℃）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を212℃とした以外は、実施例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図3、表3に示す。

[0125] 実施例11

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-214℃（ピークトップ温度+5℃）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を214℃とした以外は、実施例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図3、表3に示す。

[0126] 実施例12

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法-215℃（Tc1とTc2の間）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を215℃とした以外は、実施例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図3、表3に示す。

[0127] 比較例7

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法−193℃（ピークトップ温度−5℃）
熱処理ガラスセラミックス]

比較例6で調製した硫化物ガラス0.9gをアルゴン雰囲気下にて50mlシュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を、予め193℃にしたオイルバスへ投入して、2時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図4、表3に示す。

[0128] 比較例8

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法−195℃（ピークトップ温度−3℃）
熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を195℃とした以外は、比較例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図4、表3に示す。

[0129] 比較例9

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法−198℃（ピークトップ温度）熱処理
結晶性固体電解質]

熱処理温度を198℃とした以外は、比較例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図4、表3に示す。

[0130] 比較例10

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／21.25／15：MM（湿式）法−201℃（ピークトップ温度+3℃）
熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を201℃とした以外は、比較例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図4、表3に示す。

[0131] 比較例11

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（残留物2）／LiBr=63.75／

21.25 / 15 : MM (湿式) 法 - 203°C (ピークトップ温度 + 5°C)
熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を203°Cとした以外は、比較例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図4、表3に示す。

[0132] 比較例12

[原料比 : 硫化リチウム / 硫化リン (残留物2) / LiBr = 63.75 / 21.25 / 15 : MM (湿式) 法 - 215°C (Tc1とTc2の間) 熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を215°Cとした以外は、比較例7と同様にして結晶性固体電解質を製造し評価した。結果を図4、表3に示す。

[0133] 比較例13

[硫化リチウム / 硫化リン (市販品) / LiBr = 63.75 / 21.25 / 15 : MM (乾式) 法]

原料に使用する硫化リンを市販品の硫化リンとした以外は実施例1と同様に硫化物ガラスを製造し、評価した。結果を図5、表3に示す。

[0134] 比較例14

[硫化リチウム / 硫化リン (市販品の硫化リン) / LiBr = 63.75 / 21.25 / 15 : MM (湿式) 法]

原料に使用する硫化リンを市販品とした以外は比較例6と同様に硫化物ガラスを製造し、示差熱重量測定を行った。結果を図6、表3に示す。

[0135] 実施例13

[原料比 : 硫化リチウム / 硫化リン (抽出物1) = 75 / 25 : MM (湿式) 法]

(1) 硫化物ガラスの合成

製造例1で製造した硫化リチウム、製造例2で製造した硫化リン (抽出物1) を出発原料に用いた。これらをモル比で硫化リチウム : 硫化リン = 75 : 25 に調整した混合物約10gと、トルエン (和光純薬製、特級) を脱水処理し、カールフィッシャー水分計にて測定し水分量が10ppm以下とな

ったもの100 mLと、直径2 mmのジルコニア製ボール600 gとを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-5）アルミナ製ポット（500 mL）に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミルの回転数を220 rpmで40時間メカニカルミリングを行い、硫化物ガラスを合成した。この硫化物ガラスのトルエンスラリーをグローブボックス内でシュレンク瓶へ取り、上澄み除去後、真空下（1 トール未満又は約130 Pa未満、常温）で5時間の乾燥をし、硫化物ガラスの白色粉末を得た。

得られた硫化物ガラスについて、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。

図7に、示差熱重量測定による分析結果を示す。また、 $T_c 1$ 及び $T_c 2$ を表3に示す。

[0136] また、作製した硫化物ガラスの粉末X線回折（XRD）パターンを図8に示す。

粉末X線回折の測定は以下の通りである。

得られた合成物から、直径10 mm、高さ0.1~0.3 cmの円形ペレットを成形して試料とした。この試料を、XRD用気密ホルダーを用いて空気に触れさせずに測定した。回折ピークの 2θ 位置は、XRD解析プログラムJADEを用いて重心法にて決定した。

株式会社リガクの粉末X線回折測定装置SmartLabを用いて以下の条件にて実施した。

管電圧：45 kV

管電流：200 mA

X線波長：Cu-K α 線（1.5418 Å）

光学系：平行ビーム法

スリット構成：ソーラーズリット5°、入射スリット1 mm、受光スリット1 mm

検出器：シンチレーションカウンター

測定範囲： $2\theta = 10 - 60^\circ$

ステップ幅、スキャンスピード： 0.02° 、 $1^\circ / \text{分}$

[0137] 実施例 1 4

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物 1） = 75 / 25 : MM（湿式）法 - 274℃（ピークトップ）熱処理結晶性固体電解質]

実施例 1 3 で合成した硫化物ガラス 1 g をアルゴン雰囲気下にて 50 ml シュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を予め 274℃ にしたオイルバスへ投入し、2 時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。

得られた結晶性固体電解質について、実施例 1 と同様にして示差熱重量測定を実施した。また、実施例 2 と同様にして熱処理前後のピーク強度比（ $Hc1 / Hc1p$ 及び $Hc2 / Hc2p$ ）を測定した。結果を図 7、表 3 に示す。

また、作製した結晶性固体電解質の粉末 X 線回折の測定を実施例 1 3 と同様に行い、得られた粉末 X 線回折パターンを図 8 に、主なピーク位置を表 4 に示す。なお、表 4 では代表的なピーク位置のみ表示する。

[0138] [表4]

実施例 1 4	実施例 1 5
$2\theta = 17.6\text{deg}$	$2\theta = 17.6\text{deg}$
$2\theta = 18.9\text{deg}$	$2\theta = 18.9\text{deg}$
$2\theta = 21.5\text{deg}$	$2\theta = 21.5\text{deg}$
$2\theta = 23.4\text{deg}$	$2\theta = 23.6\text{deg}$
$2\theta = 34.6\text{deg}$	$2\theta = 34.7\text{deg}$
$2\theta = 38.6\text{deg}$	$2\theta = 38.6\text{deg}$

[0139] 実施例 1 5

[原料比：硫化リチウム／硫化リン（抽出物 1） = 75 / 25 : MM（湿式）法 - 300℃（ピーク終了付近）熱処理結晶性固体電解質]

熱処理温度を 300℃ とした以外は、実施例 1 4 と同様の操作で結晶性固

体電解質を製造し評価した。結果を図7、表3に示す。

また、作製した結晶性固体電解質の粉末X線回折の測定を実施例13と同様に行い、得られた粉末X線回折パターンを図8に、主なピーク位置を表4に示す。なお、表4では代表的なピーク位置のみ表示する。

[0140] 比較例15

[硫化リチウム／硫化リン（市販の五硫化ニリン）＝75／25：MM（湿式）法]

原料に使用する硫化リンを市販の五硫化ニリンとした以外は実施例1と同様に硫化物ガラスを製造し、評価した。結果を図9、表3に示す。

また、作製した硫化物ガラスの粉末X線回折の測定を実施例13と同様に行い、得られた粉末X線回折パターンを図10に示す。

[0141] 比較例16

[硫化リチウム／硫化リン（市販の五硫化ニリン）＝75／25：MM（湿式）法－230℃（ピークトップ－5℃）熱処理結晶性固体電解質]

比較例15で調製した硫化物ガラス1gをアルゴン雰囲気下にて50mlシュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を、予め230℃にしたオイルバスへ投入して、2時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例1と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図9、表3に示す。

また、作製した結晶性固体電解質の粉末X線回折測定を実施例13と同様に行い、得られた粉末X線回折パターンを図10に示す。結晶性固体電解質の粉末X線回折パターンのピークは、上記（A） $2\theta = 18.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、（C） $2\theta = 38.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、（E） $2\theta = 23.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び（F） $2\theta = 34.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ に該当する位置のいずれにも観測されなかった。

[0142] 比較例17

[硫化リチウム／硫化リン（市販の五硫化ニリン）＝75／25：MM（湿式）法－235℃（ピークトップ）熱処理結晶性固体電解質]

比較例 15 で調製した硫化物ガラス 1 g をアルゴン雰囲気下にて 50 ml シュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を、予め 235℃ にしたオイルバスへ投入して、2 時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例 1 と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図 9、表 3 に示す。

また、作製した結晶性固体電解質の粉末 X 線回折測定を実施例 13 と同様に行い、得られた粉末 X 線回折パターンを図 10 に示す。結晶性固体電解質の粉末 X 線回折パターンのピークは、上記 (A) $2\theta = 18.9 \pm 0.5$ deg、(C) $2\theta = 38.6 \pm 0.5$ deg、(E) $2\theta = 23.5 \pm 0.5$ deg 及び (F) $2\theta = 34.6 \pm 0.5$ deg に該当する位置のいずれにも観測されなかった。

[0143] 比較例 18

[硫化リチウム／硫化リン（市販の五硫化二リン） = 75 / 25 : MM（湿式）法 - 240℃（ピークトップ + 5℃）熱処理結晶性固体電解質]

比較例 15 で調製した硫化物ガラス 1 g をアルゴン雰囲気下にて 50 ml シュレンク瓶へ封入した。当該シュレンク瓶を、予め 240℃ にしたオイルバスへ投入して、2 時間熱処理して、結晶性固体電解質とした。得られた結晶性固体電解質について、実施例 1 と同様にして示差熱重量測定を実施した。結果を図 9、表 3 に示す。

また、作製した結晶性固体電解質の粉末 X 線回折測定を実施例 13 と同様に行い、得られた粉末 X 線回折パターンを図 10 に示す。結晶性固体電解質の粉末 X 線回折パターンのピークは、上記 (A) $2\theta = 18.9 \pm 0.5$ deg、(C) $2\theta = 38.6 \pm 0.5$ deg、(E) $2\theta = 23.5 \pm 0.5$ deg 及び (F) $2\theta = 34.6 \pm 0.5$ deg に該当する位置のいずれにも観測されなかった。

[0144] 実施例及び比較例の結果から、実施例の固体電解質は結晶化のための加熱処理の温度範囲が広い。これに対して、比較例の固体電解質は結晶化のための加熱処理の温度範囲が狭い。これは、 T_{c1} と T_{c2} の温度差の大小に対

応する。

産業上の利用可能性

[0145] 本発明の製造方法は、固体電解質の製造方法として好適である。

本発明の結晶性固体電解質及び硫化物ガラスは、リチウムイオン電池の構成材料、例えば、正極、負極、電解質層等に使用できる。

[0146] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する

。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法

。

$$100 \times A / B \geq 37 \dots (1)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

[請求項2] 下記式(2)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法

。

$$37 \leq 100 \times (A+D) / B \leq 70 \dots (2)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Dはピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110 ppm以上113 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

[請求項3] 下記式(3)～(5)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法。

$$37 \leq 100 \times A / B \leq 60 \dots (3)$$

$$25 \leq 100 \times C / B \leq 60 \dots (4)$$

$$0 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (5)$$

(式中、Aは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が57.2 ppm以上58.3 ppm以下、及び、63.0 ppm以上64.5 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Cはピーク位置が56.6 ppm以上57.1 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Dはピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110 ppm以上113 ppm以下の範囲に現

れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

[請求項4] 下記式(6)に従う硫化リンを原料に用いる請求項1～3のいずれかに記載の硫化物ガラスの製造方法。

$$0.1 \leq 100 \times D / B \leq 10 \dots (6)$$

(式中、Dは³¹P NMRスペクトル解析において、ピーク位置が84.0 ppm以上86.0 ppm以下、及び、110.0 ppm以上113.0 ppm以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Bは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造された硫化物ガラスを加熱する結晶性固体電解質の製造方法。

[請求項6] 下記式(7)と(8)に従う請求項5に記載の結晶性固体電解質の製造方法。

$$T_{c1} - 18 \leq T \leq T_{c1} + 150 \dots (7)$$

$$T < T_{c2} \dots (8)$$

(式中、Tは加熱温度を示し、T_{c1}は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minで20°Cから600°Cまで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、T_{c2}は、T_{c1}の次に現れる発熱ピークの温度を意味する。)

[請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の硫化物ガラスの製造方法により製造された硫化物ガラス。

[請求項8] 請求項5又は6に記載の結晶性固体電解質の製造方法により製造された結晶性固体電解質。

[請求項9] 下記式(9)に従う硫化物ガラス。

$$T_{c1} + 45 \leq T_{c2} \dots (9)$$

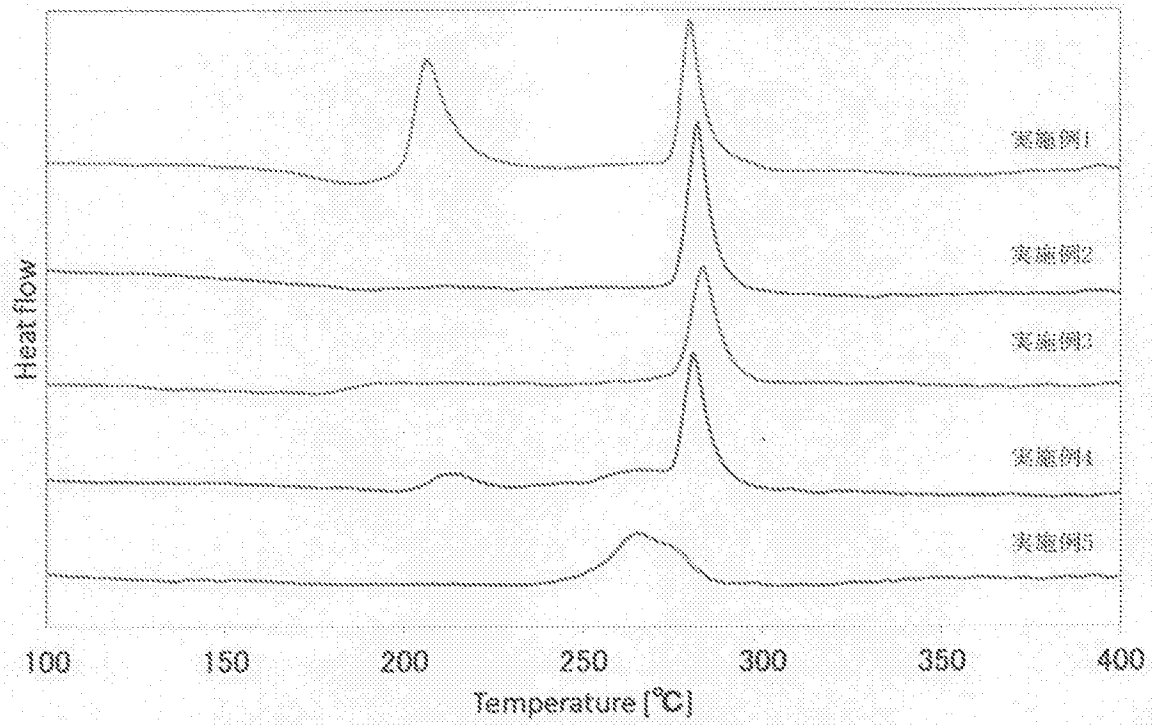
(式中、T_{c1}は、硫化物ガラスを乾燥窒素雰囲気下、昇温速度10°C/minで20°Cから600°Cまで示差熱重量測定を行った場合に初めて現れる発熱ピークの温度を意味し、T_{c2}は、T_{c1}の次に

現れる発熱ピークの温度を意味する。)

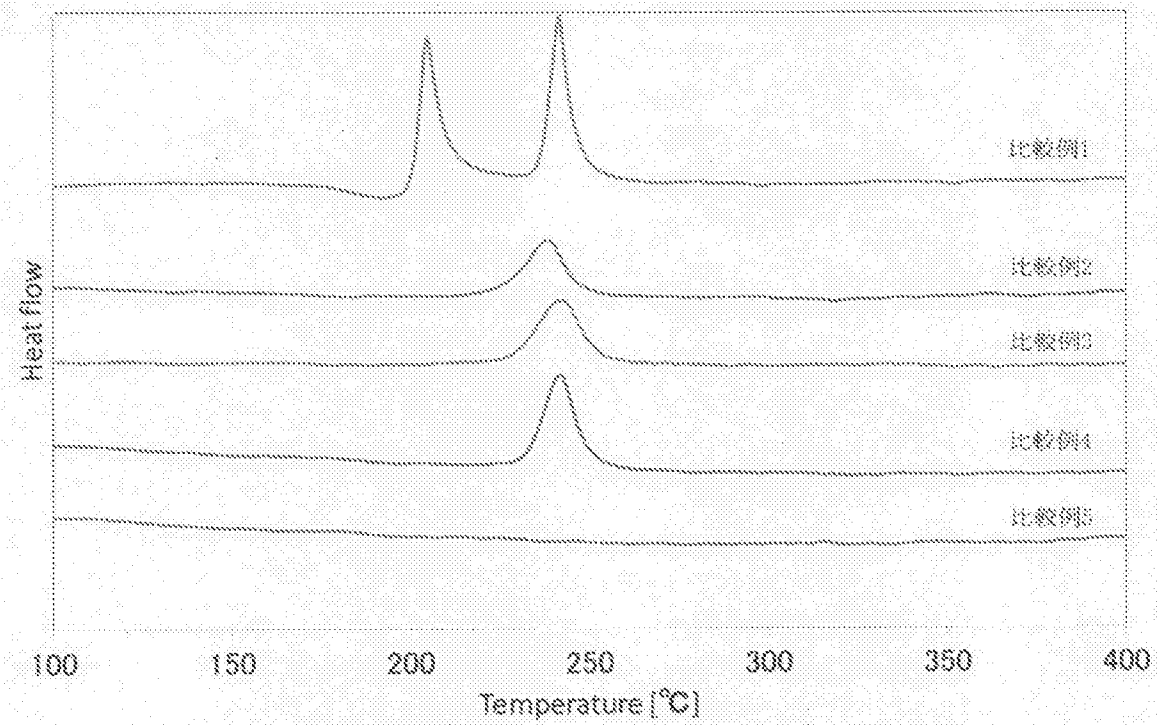
- [請求項10] 硫黄元素とリチウム元素を含む請求項9に記載の硫化物ガラス。
- [請求項11] 構成成分としてリチウム、リン及び硫黄を含み、
粉末X線回折 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) において、少なくとも $2\theta = 18.9 \pm 0.5 \text{ deg}$, $21.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $38.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する結晶性固体電解質。
- [請求項12] 粉末X線回折 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $23.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する請求項11に記載の結晶性固体電解質。
- [請求項13] 粉末X線回折 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) において、 $2\theta = 34.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する請求項11又は12に記載の結晶性固体電解質。
- [請求項14] 前記リチウム、リン及び硫黄のモル比 (リチウム元素 : リン元素 : 硫黄元素) が、 $0.1 \sim 12 : 1 \sim 2 : 0.1 \sim 9$ である請求項11～13のいずれかに記載の結晶性固体電解質。
- [請求項15] 硫化リンを原料とし、前記硫化リンが P_4S_9 構造を 37 mol\% 以上含む請求項11～14のいずれかに記載の結晶性固体電解質。
- [請求項16] 構成成分としてリチウム、リン及び硫黄を含み、
 $160 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 $1 \text{ }^\circ\text{C}$ 間隔で熱処理すると少なくとも1点以上で請求項11～15のいずれかに記載の結晶性固体電解質を得ることができる硫化物ガラス。
- [請求項17] イオン伝導性を有する請求項16に記載の硫化物ガラス。
- [請求項18] 固体電解質と電極活物質を含み、
前記固体電解質が、請求項11～15のいずれかに記載の結晶性固体電解質及び請求項17に記載の硫化物ガラスのうち少なくとも1つを含む電極合材。
- [請求項19] 第一の固体電解質と電極活物質を含む電極と、
第二の固体電解質を含む電解質層と、を含み、

前記第一の固体電解質及び第二の固体電解質の少なくとも一方が、請求項 11～15 のいずれかに記載の結晶性固体電解質及び請求項 17 に記載の硫化物ガラスのうち少なくとも 1 つを含む固体電池。

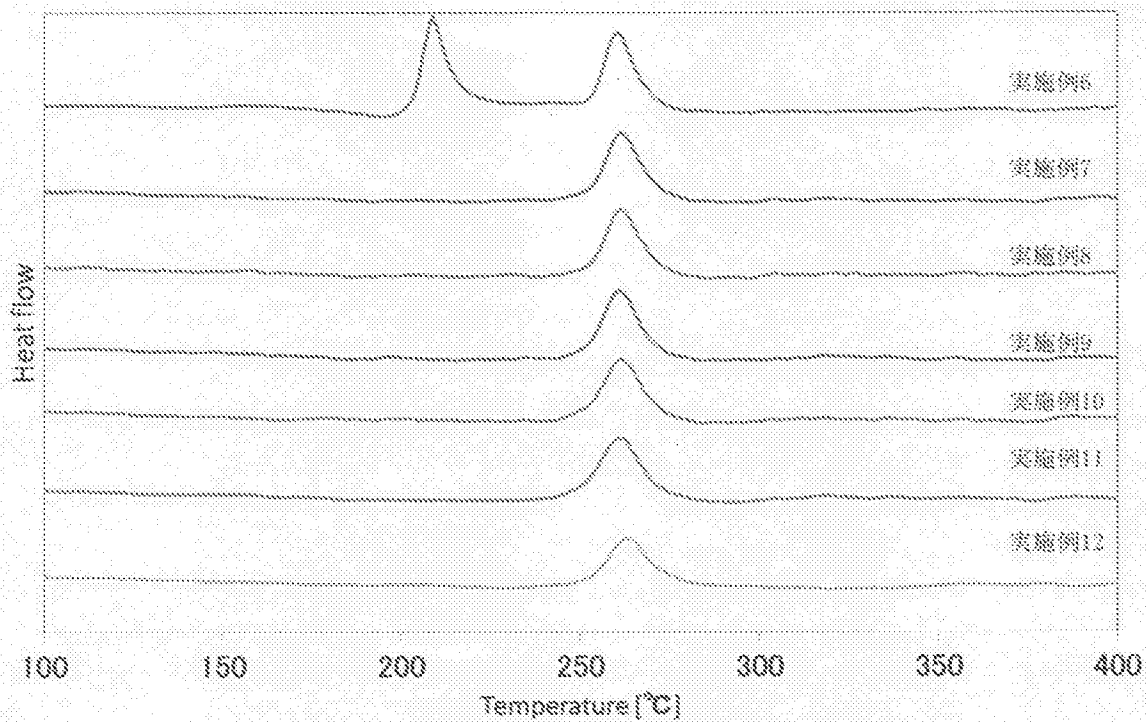
[図1]



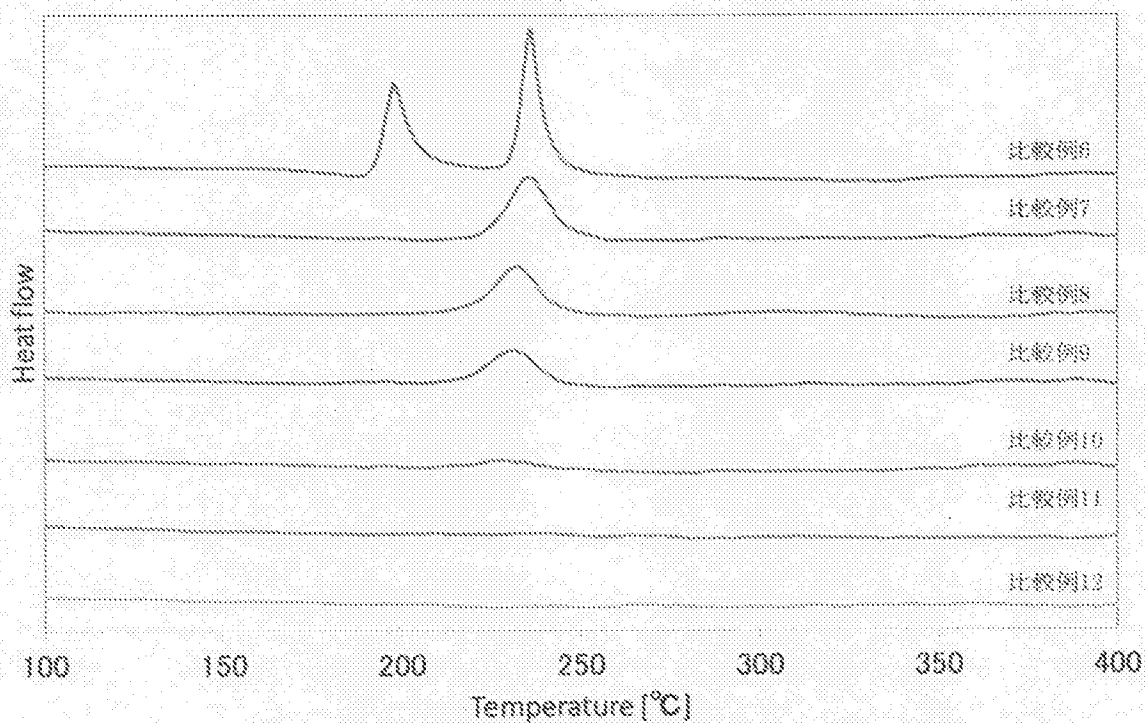
[図2]



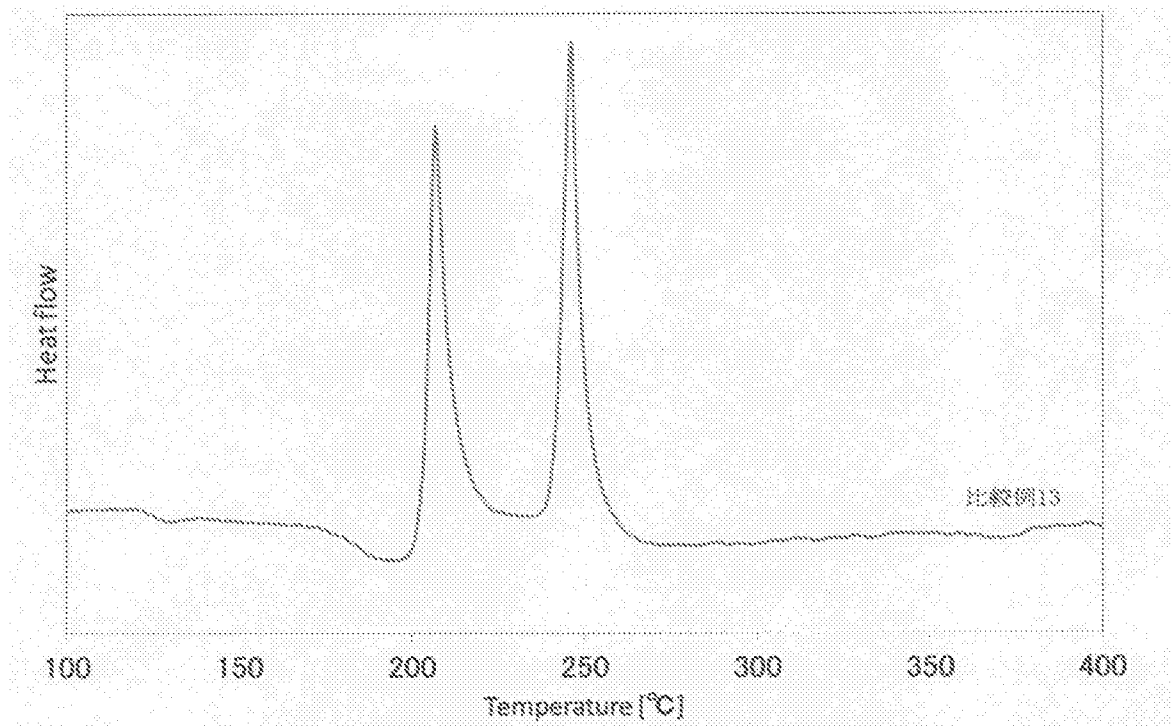
[圖3]



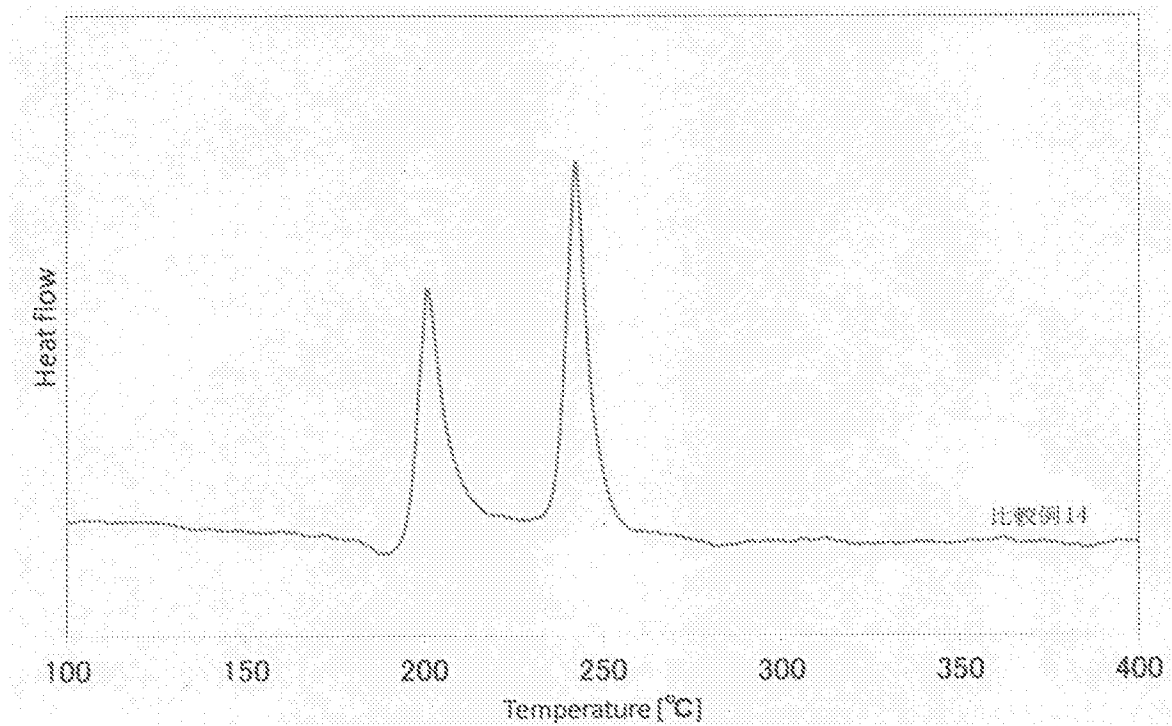
[圖4]



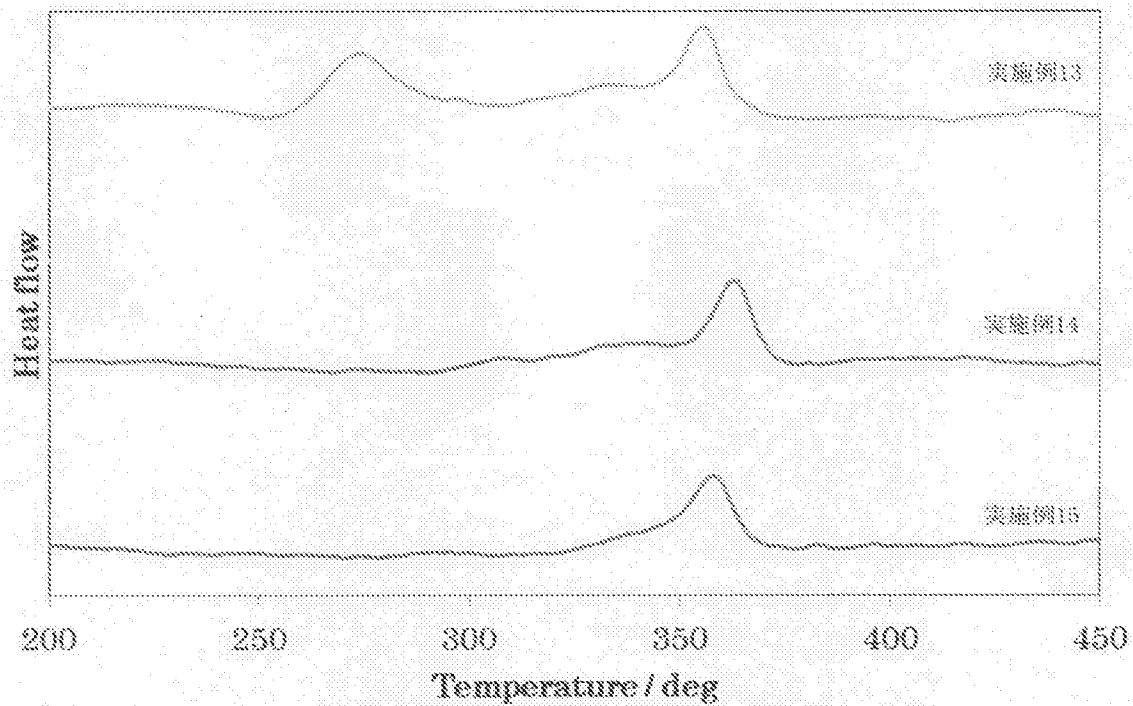
[圖5]



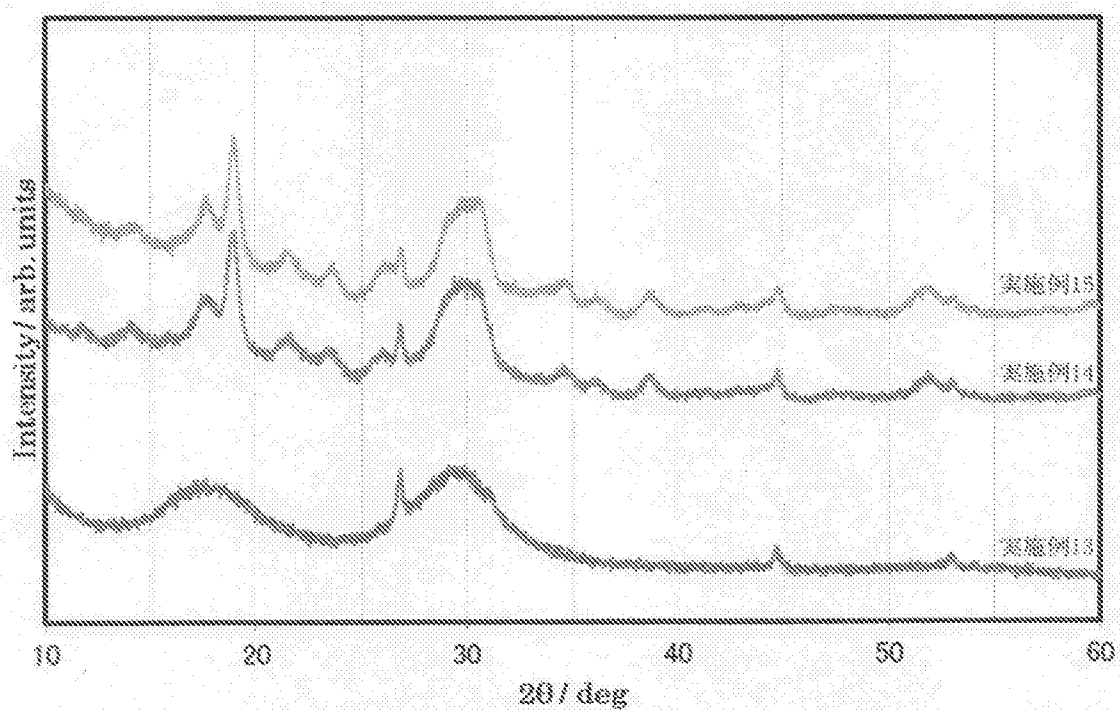
[圖6]



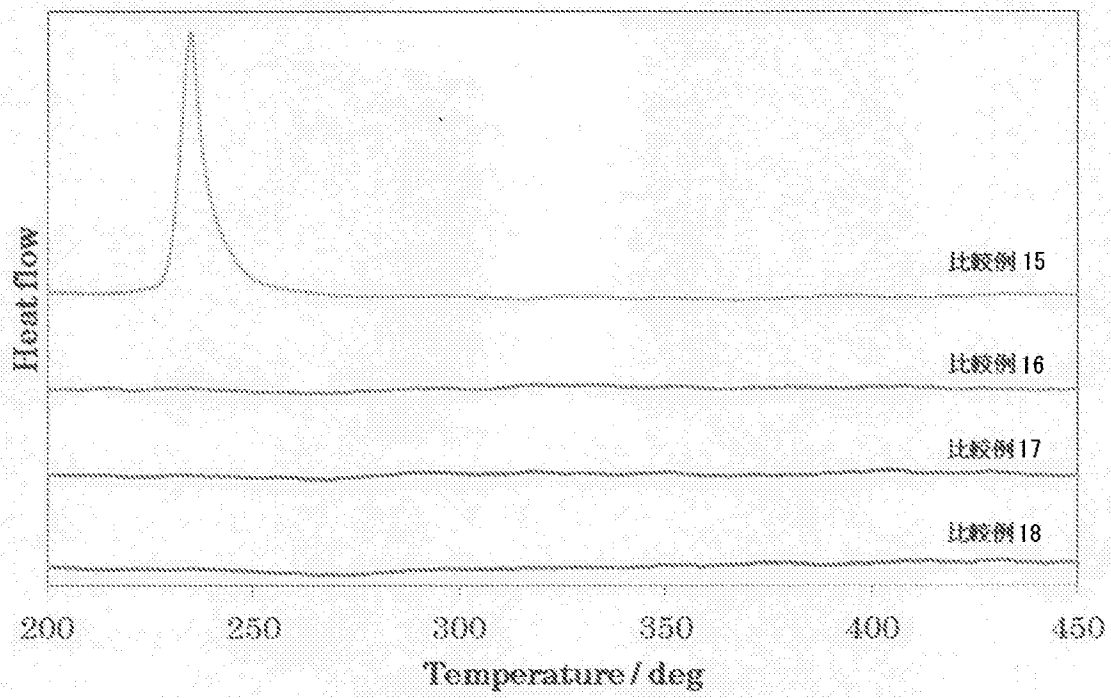
[圖7]



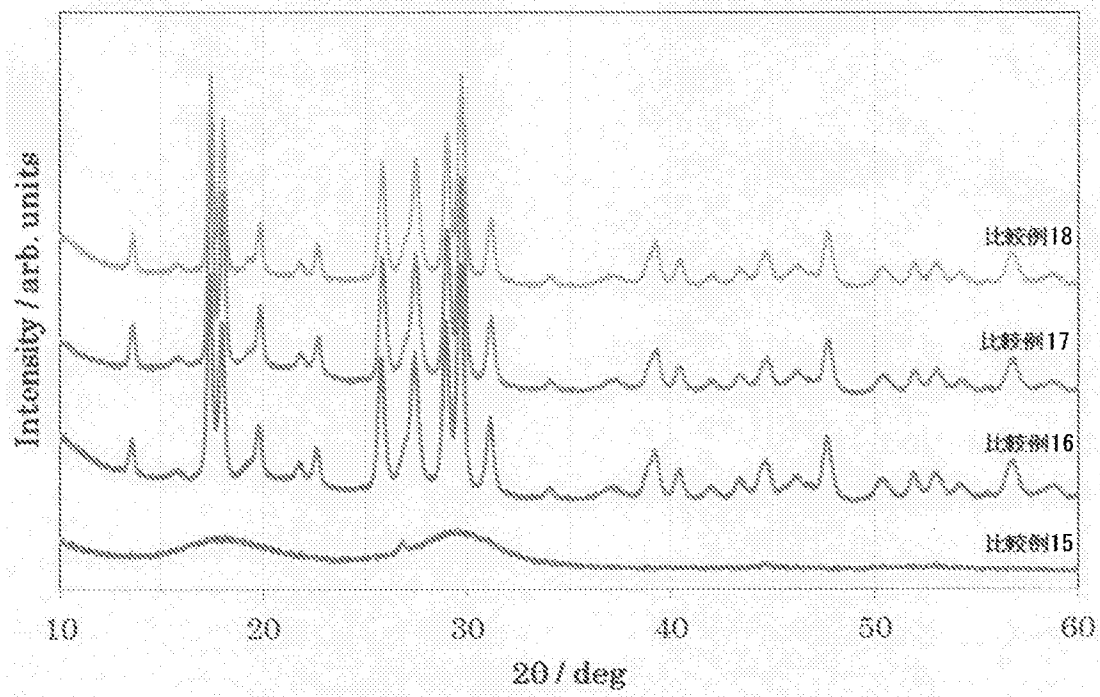
[圖8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/005477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C1/02(2006.01)*i*, *C03C3/32*(2006.01)*i*, *C03C10/02*(2006.01)*i*, *H01B1/06*
*(2006.01)**i*, *H01B1/10*(2006.01)*i*, *H01B13/00*(2006.01)*i*, *H01M4/587*(2010.01)*i*,
H01M4/62(2006.01)*i*, *H01M10/052*(2010.01)*i*, *H01M10/0562*(2010.01)*i*
 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)
C03C1/00-14/00, *H01M10/052*, *H01M10/0562*, *H01B13/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-201110 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0084] to [0085]; paragraph [0141], table 2, examples 1, 2; paragraph [0162], table 4, examples 10 to 15 & US 2014/0302382 A1 claims; paragraphs [0185] to [0190], table 2, examples 1, 2; table 4, examples 10 to 15 & EP 2779298 A1 & CN 104025363 A & KR 10-2014-0096273 A	9-10 1-8, 11-19
X A	JP 2002-109955 A (Osaka-Fu), 12 April 2002 (12.04.2002), claims; paragraph [0062]; fig. 3 (Family: none)	9-10 1-8, 11-19

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 January 2016 (07.01.16)	Date of mailing of the international search report 26 January 2016 (26.01.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X A	JP 2015-11898 A (Toyota Motor Corp.), 19 January 2015 (19.01.2015), claims; paragraphs [0008], [0057] to [0059]; paragraph [0065], table 1, compositions A to C; fig. 2 & WO 2014/208180 A1	9-10 1-8, 11-19
A	JP 2013-116837 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraphs [0009], [0014] (Family: none)	1-19

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C03C1/02(2006.01)i, C03C3/32(2006.01)i, C03C10/02(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i</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））</p> <p>Int.Cl. C03C1/00-14/00, H01M10/052, H01M10/0562, H01B13/00</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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016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	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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>JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)</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									
X A	JP 2013-201110 A (出光興産株式会社) 2013.10.03, 特許請求の範囲, 段落[0084]-[0085], [0141]の表2の実施例1, 2, [0162]の表4の実施例10-15 & US 2014/0302382 A1, 特許請求の範囲, 段落[0185]-[0190], Table2のExample1, 2, Table4のExample10-15 & EP 2779298 A1 & CN 104025363 A & KR 10-2014-0096273 A	9-10 1-8, 11-19									
X A	JP 2002-109955 A (大阪府) 2002.04.12, 特許請求の範囲, 段落[0062], 図3 (ファミリーなし)	9-10 1-8, 11-19									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>									
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">07.01.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">26.01.2016</p>									
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align: center;">増山 淳子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>									
		4 T	5 5 7 1								

C (続き) . 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
P, X A	JP 2015-11898 A (トヨタ自動車株式会社) 2015. 01. 19, 特許請求の範囲, 段落[0008], [0057]ー[0059], [0065]の表 1 の組成 AーC, 図 2 & WO 2014/208180 A1	9-10 1-8, 11-19
A	JP 2013-116837 A (株式会社日本触媒) 2013. 06. 13, 特許請求の範囲, 段落[0009], [0014] (ファミリーなし)	1-19