

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表2023-513622
(P2023-513622A)

(43)公表日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)		
C 0 1 B	17/22	(2006.01)	C 0 1 B	17/22	5 G 3 0 1	
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A	5 H 0 2 9
H 0 1 B	1/10	(2006.01)	H 0 1 B	1/10		
H 0 1 M	10/0562	(2010.01)	H 0 1 M	10/0562		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21)出願番号	特願2022-549274(P2022-549274)	(71)出願人	521320667
(86)(22)出願日	令和3年2月17日(2021.2.17)		ソリッド パワー, インコーポレイティド
(85)翻訳文提出日	令和4年10月14日(2022.10.14)		アメリカ合衆国, コロラド 8 0 0 2 7,
(86)国際出願番号	PCT/US2021/018386		ルイスビル, サウス ピアス アベニュー
(87)国際公開番号	W02021/167982		4 8 6, ユニット イー
(87)国際公開日	令和3年8月26日(2021.8.26)	(74)代理人	100099759
(31)優先権主張番号	62/977, 505		弁理士 青木 篤
(32)優先日	令和2年2月17日(2020.2.17)	(74)代理人	100123582
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 三橋 真二
(31)優先権主張番号	63/140, 624	(74)代理人	100108903
(32)優先日	令和3年1月22日(2021.1.22)		弁理士 中村 和広
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100208225
			弁理士 青木 修二郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水反応性の硫化物材料の製造方法

(57)【要約】

低コストの水反応性のアルカリ金属硫化物材料を製造する方法は、実質的に無水のアルカリ金属塩と実質的に無水の硫化物前駆体化合物とを、実質的に高溶解度のアルカリ金属硫化物及び実質的に低溶解度の副生成物に対して溶解度差をもたらす実質的に無水の極性溶媒に溶解させて、高溶解度アルカリ金属硫化物と低溶解度副生成物との混合物を形成すること；混合物から前記低溶解度副生成物を分離してアルカリ金属硫化物を含む上澄みを単離すること；及びアルカリ金属硫化物から極性溶媒を分離してアルカリ金属硫化物を生成させることを含む。本発明は、望ましくない副生成物を実質的に含まない高純度のアルカリ金属硫化物を製造するためのスケーラブルな方法を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水反応性のアルカリ金属硫化物化合物の製造方法であって、
実質的に無水のアルカリ金属塩前駆体と実質的に無水の硫化物前駆体化合物とを 1 種以上の
実質的に無水の極性溶媒に溶解させること、ここで、前記極性溶媒は、高溶解度アルカリ
金属硫化物と低溶解度副生成物とに対して溶解度差をもたらす；
前記極性溶媒に溶解した前記高い溶解度のアルカリ金属硫化物の上澄みと前記低溶解度副
生成物の析出物とを含む混合物を形成すること；
前記上澄みから前記低溶解度副生成物の析出物を分離すること；
前記上澄みから前記極性溶媒を蒸発させること；及び
前記アルカリ金属硫化物を単離するための最終熱処理；
を含む、方法。

10

【請求項 2】

さらに、最終アルカリ金属硫化物生成物の純度を高めるために、プロセス中の任意の時点で
硫黄源を添加することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硫黄源が元素状硫黄及び H_2S のうちの 1 種以上を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記硫黄源が、前記硫化物前駆体の溶液、前記アルカリ金属塩前駆体の溶液、組み合わせさ
れた硫化物とアルカリ金属塩との前記混合物、及び熱処理前の単離された前記アルカリ金
属硫化物のうちの 1 つ以上に添加される、請求項 2 に記載の方法。

20

【請求項 5】

単離された前記アルカリ金属硫化物材料が、さらに、 Li_3OCl 相を含み、前記 Li_3OCl 相は、続いて、前記硫黄源添加及び後続の熱処理工程の後に除去されてもよい、請
求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

さらに、前記低溶解度副生成物の析出の直後に、前記高溶解度アルカリ金属硫化物と前記
極性溶媒との上澄みに貧溶媒化合物を導入することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記上澄みから前記低溶解度副生成物を分離することが、さらに、遠心分離、濾過、重力
沈降及び冷却のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記上澄みから前記極性溶媒を分離することが、さらに、前記極性溶媒を蒸発させること
、再結晶化、及び真空下での加熱のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法
。

【請求項 9】

さらに、前記溶液に添加される前記アルカリ金属塩前駆体と前記硫化物前駆体化合物との
相対量を調節して、得られるアルカリ金属硫化物の純度を調節することを含む、請求項 1
に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記得られるアルカリ金属硫化物材料が、さらに、アルカリ金属塩前駆体を含む、請求項
9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記貧溶媒が、ヘプタン、及び前記極性溶媒中に実質的な混和性である他の非極性溶媒の
うちの 1 種以上から選択され、前記貧溶媒が前記アルカリ金属硫化物と前記副生成物との
溶解度差を増大させる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 12】

前記実質的に無水の極性溶媒が、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、エタ
ノール変性剤、及びこれらの混合物から成る群から選択された少なくとも 1 種のアルコー
ルである、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記アルカリ金属塩前駆体が LiCl である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記アルカリ金属塩前駆体及び前記硫化物前駆体化合物とが、組み合わされた混合物の形成前に、前記極性溶媒中に独立して溶解される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記アルカリ金属塩前駆体及び前記硫化物前駆体化合物のうちの一方が前記極性溶媒中に溶解され、他方が固形形態で前記溶液に加えられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記極性溶媒中での前記アルカリ金属硫化物の溶解度と前記副生成物の溶解度との比が少なくとも $90:10$ である、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 17】

前記極性溶媒中での前記アルカリ金属硫化物の溶解度と前記副生成物の溶解度との比が少なくとも $97:3$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記極性溶媒中での前記アルカリ金属硫化物の溶解度と前記副生成物の溶解度との比が少なくとも $99:1$ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記極性溶媒中での前記アルカリ金属硫化物の溶解度と前記副生成物の溶解度との比が少なくとも $99.9:0.1$ である、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 20】

前記硫化物前駆体化合物が、 K_2S 、 Na_2S 及び $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

前記アルカリ金属硫化物が Li_2S である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

さらに、得られた前記アルカリ金属硫化物を乾燥させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

請求項 1 に記載の方法によって製造された前記水反応性のアルカリ金属硫化物を含む固体電解質。 30

【請求項 24】

請求項 10 に記載の方法によって製造された、アルカリ金属硫化物及びアルカリ金属塩を含む材料、を含む固体電解質。

【請求項 25】

前記アルカリ金属硫化物が Li_2S である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

前記アルカリ金属硫化物が Li_2S であり、前記アルカリ金属塩が LiCl 及び LiBr のうちの 1 種以上である、請求項 24 に記載の固体電解質。

【請求項 27】

請求項 1 に記載の方法によって製造された前記水反応性のアルカリ金属硫化物を含む固体電池。 40

【請求項 28】

前記アルカリ金属硫化物が Li_2S である、請求項 27 に記載の固体電池。

【請求項 29】

請求項 1 に記載の方法によって製造された前記水反応性のアルカリ金属硫化物を含む電池によって駆動される乗り物。

【請求項 30】

前記アルカリ金属硫化物が Li_2S である、請求項 29 に記載の乗り物。

【請求項 31】

硫化リチウムの製造方法であって、
 実質的に無水の LiCl と、 Na_2S 及び K_2S から選択された実質的に無水の硫化物化合物とを、エタノール、1-プロパノール、及び1-ブタノールから選択された溶媒に溶解させ、
 前記溶液を析出処理して、高溶解度 Li_2S アルカリ金属硫化物と溶媒との上澄みと、低溶解度塩化物副生成物の析出物とを形成すること；
 前記上澄みから前記低溶解度副生成物を分離すること；及び
 前記上澄みから前記溶媒を蒸発させて、 Li_2S を単離すること；
 を含む、方法。

【請求項 3 2】

10

さらに、硫黄源を添加することを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記硫黄源が、元素状硫黄及び H_2S のうちの 1 種以上をさらに含む、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

さらに、前記低溶解度副生成物の析出の直後に、前記高溶解度アルカリ金属硫化物及び前記極性溶媒の上澄みに貧溶媒化合物を導入することを含み、
 前記貧溶媒が、ヘプタン、及び前記極性溶媒中に実質的な混和性である他の非極性溶媒のうちの 1 種以上から選択され、前記貧溶媒が前記アルカリ金属硫化物と前記副生成物との溶解度差を増大させる、請求項 3 1 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2020年2月17日付けで出願された米国特許仮出願第62/977,505号、及び2021年1月22日付けで出願された米国特許仮出願第63/140,624号の優先権を主張する。これらの内容全体を、それぞれ、参照により本明細書に援用する。

【0002】

本開示に記載した様々な実施態様は、固体の一次及び二次電気化学セル、電極及び電極材料、電解質及び電解質組成物に使用することのできるアルカリ金属硫化物化合物の製造の分野に関する。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

一実施態様では、水反応性の金属硫化物化合物を製造する方法は、
 実質的に無水のアルカリ金属塩と実質的に無水の硫化物化合物とを、高溶解度アルカリ金属硫化物及び低溶解度副生成物に対して溶解度差をもたらす極性有機溶媒に溶解させて、
 無水溶液を形成すること；

極性溶媒に溶解した高溶解度アルカリ金属硫化物の上澄みと、低溶解度副生成物の析出物とを形成する化学反応を引き起こすこと；

40

低溶解度副生成物を上澄みから分離し、上澄みから極性溶媒を蒸発させること；及び
 最終熱処理を行って、アルカリ金属硫化物を単離すること；
 を含む。

【0004】

本開示は、以下に手短に説明する図面に関連する以下の詳細な説明を参照することにより理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図 1】図 1 は、実施例 1、2 及び 3 において合成された硫化リチウム (Li

50

【図1】 2

【図1】 S) の x 線回折図を示す。

【0006】

【図2】 図2は、実施例4及び5において合成された硫化リチウム (Li

【図2】 2

【図2】 S) の x 線回折図を示す。

【0007】

【図3】 図3は、実施例6において合成された硫化リチウム (Li

【図3】 2

【図3】 S) の x 線回折図を示す。

【図4】 図4は、実施例7において合成された硫化リチウム (Li

【図4】 2

【図4】 S) の x 線回折図を示す。

【図5】 図5は、実施例8において合成された硫化リチウム (Li

【図5】 2

【図5】 S) の x 線回折図を示す。

【図6】 図6は、実施例9において合成された硫化リチウム (Li

【図6】 2

【図6】 S) の x 線回折図を示す。

【図7】 図7は、実施例10において合成された硫化リチウム (Li

【図7】 2

【図7】 S) の x 線回折図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下の説明では、本発明の様々な実施態様が十分に理解されるよう、具体的な詳細が提供される。しかしながら、明細書、特許請求の範囲及び図面を読んで理解すれば、当業者は、本開示に示された具体的な詳細のうちのいくつかを踏襲せずに本発明のいくつかの実施態様を実施できることを理解するであろう。さらに、本発明を曖昧にするのを避けるため、本開示に記載の様々な実施態様におけるいくつかの周知の方法、プロセス、装置及びシステムは、詳細に開示されていない。

【0009】

アルカリ金属硫化物、例えば硫化リチウム Li_2S などは、固体の一次及び二次電気化学セル、電極及び電極材料、電解質及び電解質組成物、並びに、究極的には、かかるコンポーネントを利用する、例えばコンピュータ、ドローン及び電動乗り物 (electric vehicles) などのようなコンポーネントを利用するより大きなシステムで有用な、重要な部類の材料である。今日、 Li_2S の最も一般的な用途は、硫化物固体電解質を製造するための前駆体材料として使用、及びリチウム硫黄電池用の活性カソード材料としての使用である。アルカリ金属硫化物の使用が引き続きますます増大するのを支えるために、本開示は、より高純度で、しかも、スケーラブルなプロセスを使用してより低コストで、アルカリ金属硫化物を製造することについての改善を記載する。本開示に記載したプロセスは、低コスト、高純度の金属硫化物、例えば Li_2S などを可能にし、かかる金属硫化物は、費用対効果の高い硫化物系の固体電解質、固体電池、及び固体電池駆動式の乗り物を初めて可能にする。

【0010】

反応性かつイオン性のアルカリ金属硫化物は、一般的には、その溶解度及び自発的に加水分解する傾向のために、天然に産出する鉱物として存在しない。アルカリ金属硫化物を合成するための多くの方法が知られているが、一般的には、純度及び組成にばらつきを生じさせ、あるいは、高価で毒性のある物質と複雑な処理を用いる。公知の方法として、不活性又は還元性雰囲気中で有機化合物、炭素又は水素によりアルカリ金属硫酸塩を還元すること (Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry)

が挙げられる。この方法は、不十分な混合に起因して未反応生成物を回避することが困難であるという欠点があり、生成物を加水分解せずに過剰な炭素を分離することが困難であるという欠点がある。Smith（米国特許第3 6 4 2 4 3 6号明細書）は、アルカリ金属と硫化水素又は硫黄蒸気とを反応させることを教示しているが、この方法は、比較的高価なLi金属を必要とし、また、毒性及び可燃性の高いガスである硫化水素を大量に取り扱うことを必要とする。Mehta（米国特許第6 5 5 5 0 7 8号明細書）は、水溶液又は半水溶液中でリチウム塩を所望のアニオンのナトリウム塩と反応させることを教示しているが、このプロセスは、結果として生じる材料の部分的加水分解をもたらすため、水反応性のアルカリ金属硫化物には適切でない。Barker（米国特許第8 3 7 7 4 1 1号明細書）は、硫黄蒸気を使用してアルカリ金属炭酸塩又は水酸化物を還元する高温合成を教示している。この方法の欠点は、必要とされる高温時における処理設備の腐食である。Dawidowski（独
10 国特許出願公開第1 0 2 0 1 2 2 0 8 9 8 2号明細書）は、有機溶媒中でリチウム金属塩基を水素硫化物と反応させることを教示してはいるが、この方法は高価なりチウム有機化合物を前駆体として用いる。

【0011】

本発明は、水反応性のアルカリ金属硫化物材料を製造するためのプロセスであって、実質的に無水のアルカリ金属塩と実質的に無水の硫化物前駆体化合物とを、実質的に高い溶解度のアルカリ金属硫化物と実質的に低い溶解度の副生成物とに対して溶解度差をもたらす実質的に無水の有機極性溶媒に溶解させて、高い溶解度のアルカリ金属硫化物と低い溶解度の副生成物との混合物を形成すること；混合物から低い溶解度の副生成物を分離して、
20 アルカリ金属硫化物を含む上澄みを単離すること；及びアルカリ金属硫化物から極性溶媒を分離して、加水分解したアルカリ金属副生成物を実質的に含まないアルカリ金属硫化物を生成させること；による、水反応性のアルカリ金属硫化物材料を製造するためのプロセスを提供する。本発明は、高純度アルカリ金属硫化物、又は、アルカリ金属硫化物とアルカリ金属塩とを含む材料の、低コストでスケラブルな製造プロセスを提供する。

【0012】

本発明の方法において、アルカリ金属塩としてはLiClが挙げられるが、これに限定されず、また、硫化物前駆体化合物としては、 K_2S 及び Na_2S が挙げられるが、これらに限定されない。Li₂Sを製造する典型的方法において、LiCl及び Na_2S が、副生成物としてのNaClと併用されるが、対応する副生成物である塩化物が低い溶解度を有する限り、 Na_2S の代わりに、極性溶媒に可溶である一価カチオンの任意の硫化物を使用することができる。アルカリ金属塩及び硫化物化合物は、一般的に、より容易な溶解のために粉末形態にあってもよい。ボールミリング又は他のプロセスを用いて、粒子サイズを当該方法に適したものに減少させることができる。アルカリ金属塩及び硫化物化合物は、実質的に無水であり、含水率は、本発明に悪影響を及ぼさない、0質量%～5質量%、好ましくは1質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満、最も好ましくは200 ppm未満である。同様に、極性有機溶媒は実質的に無水であることが望ましく、含水率は0質量%～5質量%、好ましくは1質量%未満、より好ましくは0.1質量%未満、最も好ましくは200 ppm未満の範囲内である。水和度は加水分解に影響を及ぼすことがあり、析出工程及び分離工程をより複雑なものにし、結果として生じるアルカリ金属硫化物純度を減少させることがある。例えば、望ましいアルカリ金属硫化物Li₂Sは水溶性が非常に高く、LiOHとH₂Sに加水分解する。このことは副生成物の精製及び抽出を複雑なものにする。使用前の前駆体材料の水和を低減するために、加熱乾燥又は真空処理を用いることができる。さらに、不活性ガス及び無水及び／又は真空条件下での処理によって、様々なプロセスステップを通して水和度を維持することができる。
40

【0013】

アルカリ金属塩及び硫化物化合物の粉末は、個別に又は一緒に極性溶媒に加えられてよい。あるいは、極性溶媒に加える前に粉末を混合してもよく、あるいは、それぞれ／いずれかを、組み合わせる溶液に他方の材料を加える前に、溶液に個別に溶解させてもよい。正確な形態は粉末に限定されず、フレーク、顆粒、又は、より粗大な形態として提供されて
50

もよい。典型的な溶媒としては、例えば、アルコール類、例えば、エタノール、1-プロパノール、及び1-ブタノールなどが挙げられるが、これらに限定されない。溶媒は、高溶解度アルカリ金属硫化物及び低溶解度副生成物に対して十分な溶解度差をもたらす、アルカリ金属塩、硫化物化合物、アルカリ金属硫化物、及び／又は副生成物との有害な副反応に参与しない限り、特に制限されない。例えば、エタノール中での Li_2S と NaCl との溶解度の比は少なくとも97:3であり、1-プロパノール中での Li_2S と NaCl との溶解度の比は少なくとも99:1であり、1-ブタノール中での Li_2S と NaCl との溶解度の比は少なくとも99.9:0.1である。下記の特定の例では、 Na_2S も Li_2S もかなりの程度まで極性溶媒と反応せず、副生成物 NaCl は、アルカリ金属硫化物と比べて、極性溶媒中で実質的に低い溶解度を有する。

10

【0014】

一態様において、もし、上記反応の生成物（アルカリ金属硫化物及び副生成物）が極性溶媒中で実質的に同様の溶解度を有する場合には、所望のアルカリ金属硫化物生成物は、精製するのが困難である。別の態様において、もし、処理温度が高すぎる場合には、前駆体と使用される溶媒との間により望ましくない副反応が生じることがある。別の態様において、処理温度が低すぎる場合には、前駆体及びアルカリ金属硫化物の溶解度は、所望の収率を生じるには低すぎる場合がある。

【0015】

様々な前駆体材料及び極性溶媒の比及び量は、その組み合わせにより所望のアルカリ金属硫化物の合成が可能である限り、特に制限されない。比及び量は、具体的な合成条件に応じて変化してもよい。例えば、溶媒体積と個々の前駆体量との比は、副反応を弱めるため、又は、得られるアルカリ金属硫化物の所望の純度を調節するために、調節される必要がある場合がある。合成で使用される溶媒の量は、その量が所望のアルカリ金属硫化物の合成を支援する限り、制限されない。さらに、複数の溶媒を、上記の化合物と混合してもよい。例えば、非極性変性剤、例えばヘプタンは、溶解度に影響を与えることにより当該プロセスを妨害するものでない限り、アルコール中に存在してもよい。さらなる材料、例えば共溶媒又は凝集剤をこの工程中に加えてもよい。

20

【0016】

別の実施態様において、所望のアルカリ金属硫化物の純度をさらに高めるために、当該プロセスの任意の時点で、 H_2S 又は固体元素状硫黄の形態にある硫黄源を導入してよい。硫黄源は、アルカリ金属塩又は硫化物前駆体材料の添加前に、極性溶媒又は非極性溶媒中に部分的又は完全に溶解させることができる。硫黄源は、アルカリ金属塩を含む溶液、硫化物材料を含有する溶液、又はそれらの両方に添加することができる。元素状硫黄が使用され、硫化物材料を含む溶液に添加された場合、多硫化物、例えば Na_2S_x などを形成することができる。ここで、 x は、1より大きく10以下である。多硫化物は、その材料の非多硫化物バージョンよりも高い溶解度を有することができる（ Na_2S_5 対 Na_2S ）。溶解度が増大するのに伴って、その非多硫化物対応物（non-polysulfide counterpart）を使用する場合と比較して、所望の溶解状態に到達するのに、より少ない量の極性溶媒を使用することができる。元素状硫黄がメタセシス反応中に存在する場合、元素状硫黄は、新たに形成された硫化物材料、例えば、 Li_2S_x 、又は LiHS_x （ただし、これらに限定されない）とともに、多硫化物を形成し得る。この段階で形成された多硫化物は、溶解度がその硫化物対応物よりも高く（ Li_2S_8 対 Li_2S ）、ひいては所望の金属硫化物と新たに形成された金属塩との間のより大きな溶解度分離をもたらすことができる。新たに形成されたアルカリ金属硫化物と望ましくない生成物との間の溶解度の差を増大させることで、所望の結果を生じさせるために必要な極性溶媒の量及び非極性の貧溶媒の量を低減することができる。

30

40

【0017】

副生成物は、室温25℃付近で、溶液から自然に析出し得るため、高溶解度アルカリ金属硫化物を含む上澄みと、低溶解度副生成物の析出物とを形成することができる。析出速度を変化させるため、あるいは、低溶解度副生成物のさらなる析出を促進するために、温度

50

の調節、特に冷却を用いることができる。溶液を均質化するために攪拌又は他の混合を用いることができ、そして、混合時間は、アルカリ金属硫化物及び副生成物を生成させる前駆体の適切な均質化及び反応を可能にする限り、特に制限されない。混合温度は、適切な混合を可能にし、アルカリ金属硫化物の溶解度を抑制するほど高くも低くもない限り、特に制限されない。例えば、適切な混合は、例えば磁気攪拌機又はシャフトミキサーを使用して、 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で達成することができる。これは、高反応速度によって促進された、バッチプロセスとして、又は、連続プロセスとして実施することができる。さらに、所望の量の貧溶媒、例えばヘプタン又は他の非プロトン性鎖状炭化水素を溶液に加えることにより、低溶解度副生成物のさらなる析出を促進することができる。使用される貧溶媒は、アルカリ金属硫化物の溶解度に影響を及ぼさず、 $7:1$ v/vの非極性/アルコールから $1:2$ v/vの非極性/アルコールまで、好ましくは少なくとも $3:1$ v/vの非極性/アルコールの範囲で、実質的に混和性であることが望ましい。あるいは、極性溶媒溶液に、さらなる量のイオン性化合物、例えばLiClなどを加えることで、副生成物、例えばNaClなどの溶解度をさらに低下させ、これにより貧溶媒の必要性に取って代わることができる。LiCl又は他のアルカリ金属塩前駆体の総量は、生成物の純度を改善し、及び/又は、最終アルカリ金属硫化物ともにある程度の量のアルカリ金属塩を含むように、化学量論の $150\% \sim 85\%$ であることができる。例えば、十分に混合された Li_2S とLiClとを合体させた材料生成物は、Li、S及びClを含む硫化物固体電解質を製造するための前駆体として有用である。

【0018】

混合物から低溶解度副生成物を分離して高溶解度アルカリ金属硫化物を含有する上澄みを単離するために、遠心分離、濾過、又は重力沈降のような分離法を別々に又は組み合わせて用いることができる。いくつかの実施態様では、初期メタセシス後に濾過を行い、その後、得られた溶液/懸濁液を多量の貧溶媒とさらなる濾過による処理を行うことができる。さらに、濾過などの分離は、冷却した溶液に対して行うことができる。

【0019】

加水分解されたアルカリ金属副生成物を実質的に含まないアルカリ金属硫化物を単離するための上澄みからの極性溶媒の分離は、極性溶媒の蒸発、再結晶化、及び/又は真空下での加熱によって達成することができる。なお、前記材料はこの段階で乾燥したように見えることがあるが、総質量の最大 75% を構成する溶媒を含んでいてもよい。除去するために少ないエネルギーを使用する、気化熱が低い溶媒を利用することが有益なことがある。さらに、溶媒をリサイクルして再利用することができる。

【0020】

目的のアルカリ金属硫化物の単離後、保管又は使用の前に、所定の時間及び温度で、例えばアルゴン又は窒素などの不活性雰囲気中又は真空下で加熱することにより、残留する結合溶媒を除去することができる。温度範囲は制限されず、例えば $25^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $350^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲であることができる。

【0021】

別の実施態様において、硫黄源の導入は、目的のアルカリ金属硫化物の乾燥又は高温処理中の任意の時点に行ってもよい。かかる導入の例としては、真空下の高温で溶媒を蒸発させ、混合、ブレンディング、又はグラインディング (grinding) によって、元素状硫黄を、新たに乾燥させたアルカリ金属硫化物材料中に導入することが挙げられるが、これらに限定されない。添加される硫黄の量は、アルカリ金属硫化物の 100 質量%以下、より好ましくはアルカリ金属硫化物の 50% 以下、より好ましくはアルカリ金属硫化物の 7 質量%以下、最も好ましくはアルカリ金属硫化物の 5 質量%以下であることができる。次に、硫黄及びアルカリ金属硫化物を含む複合体を、硫黄が溶融又は昇華する所望の温度まで加熱することができ、この加熱は、溶媒の除去、及び任意の酸素含有化合物を金属硫化物に変換することを助ける。

【0022】

本開示において、「実質的に」という用語は、ある特定のパラメータの100%に近い（100%を含む）状態を意味する。例えば、100%に近いことは、ほぼ80%～100%、ほぼ90%～100%、又はほぼ95%～100%の範囲に及ぶことができる。

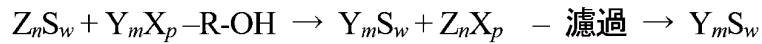
【0023】

概して、本発明のプロセスは、アルカリ金属硫化物及び金属塩を、脂肪族アルコール及び／又は「二重イオン交換（double ion exchange）」が起こる同様の溶媒に溶解させるのを可能にすることによって、金属硫化物の低コスト合成をもたらす。最終結果は、所望の金属硫化物と1種以上の副生成物の合成であり、当該副生成物は、溶媒を適宜選択することによって、あるいは、貧溶媒、例えば非極性炭化水素を添加し、次に、望ましくない生成物を濾去することによって、濾去することができる。次に、溶媒を除去し、生成物として所望の純度を有する金属硫化物を残す。全般的な反応は、次式によって定義することができる：

10

【0024】

【化1】



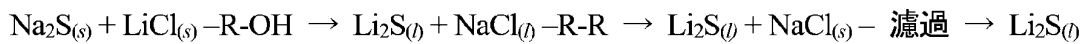
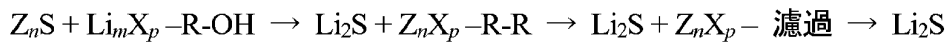
【0025】

具体的には、 Li_2S の生成と、貧溶媒を含む場合：

20

【0026】

【化2】



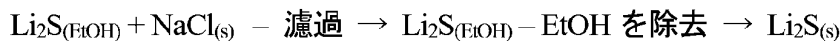
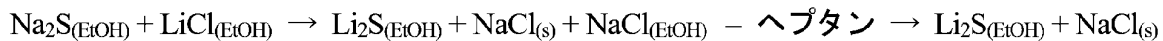
30

【0027】

エタノール（EtOH）を使用：

【0028】

【化3】



40

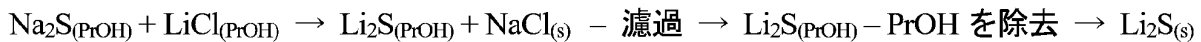
【0029】

1-プロパノール（PrOH）又はエタノールよりも長い炭素鎖を有する（直鎖）アルコールを使用：

【0030】

50

【化4】



上記式中、

$Z = \text{Li, Na, K, Mg, Ca, NH}_4$

$X = \text{F, Cl, Br, I, SO}_4, \text{SO}_3, \text{NO}_3, \text{NO}_2$

$Y = \text{Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Zn, Al, Cd, Si, Ge, Fe}$

$n = \text{Sの原子価電荷 (valence charge) に} w \text{ を乗算し、} Z \text{ の原子価電荷で除算したもの。}$

$m = X \text{ の原子価電荷に } p \text{ を乗算し、} Y \text{ の原子価電荷で除算したもの。}$

$p = Y \text{ の原子価電荷に } m \text{ を乗算し、} X \text{ の原子価電荷で除算したもの。}$

$w = Z \text{ の原子価電荷に } n \text{ を乗算し、} S \text{ の原子価電荷で除算したもの。}$

$R = 1 \sim 10 \text{ の炭素原子数。}$

10

【実施例】

20

【0031】

本開示を実施例により以下に説明する。実施例は、開示の作業を例示する例示するように意図され、本開示の範囲に制限を課すように意図されるものではない。特に断りのない限り、本明細書中に使用される全ての科学技術用語は、本開示が属する技術分野の当業者に広く理解されているものと同じ意味を有する。本開示に記載したものと同様又は同等の方法及び材料を、開示した方法及び組成物の実施の際に使用できるが、典型的な方法、装置及び材料が本開示に記載されている。

【0032】

実施例1

30

1. 0 gの無水 Na_2S を、50 ppm未満の水を含む16 gの無水エタノールに溶解させ、これとは別に、約1.09 gの無水 LiCl （化学量論的量）を50 ppm未満の水を含む6 gの無水エタノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温（25℃）付近ですぐに析出が起こった。混合物を−25℃まで冷却し、次に、4000 rpmで10分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、200℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールの大部分を除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥しているようであったが、約15%の結合溶媒を含んでいた。生成物を、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。この工程は、残留溶媒を除去し、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約87%であり、主な不純物は、約32.3°に最高強度のXRDピークを有するリチウムオキシクロライド Li_3ClO であった。塩化ナトリウム副生成物は、冷却に起因して、室温未満で約1.5%の溶解度で存在した。

40

【0033】

実施例2

1. 0 gの無水 Na_2S を、50 ppm未満の水を含む16 gの無水エタノールに溶解させ、これとは別に、約1.06 gの無水 LiCl （化学量論に対して2.5%不足した量）を、50 ppm未満の水を含む6 gの無水エタノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温（25℃）付近ですぐに析出

50

が起こった。混合物を -25°C まで冷却し、次に、 4000 rpm で 10 分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、 200°C で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールの大部分を除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥しているようであったが、約 15% の結合溶媒を含んでいた。生成物を、さらに、アルゴン下、 400°C で 1 時間熱処理した。この工程は、残留溶媒を除去し、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約 89% であり、主な不純物は、約 33.5° に最高強度のXRDピークを有する酸化リチウム Li_2O であった。塩化ナトリウム副生成物は約 2.1% 存在した。なお、リチウムオキシクロライドの量は化学量論的合成と比較して、 7.7% から 1.5% に低減された。

10

【0034】

実施例3

1.0 g の無水 Na_2S を 16 g の無水エタノールに溶解させ、これとは別に、約 1.1 g の無水 LiCl を 6 g の無水エタノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温(25°C)付近ですぐに析出が起こった。エタノール中の NaCl の溶解度が低いにもかかわらず、この段階における生成物の約 10 質量%は、過飽和のため、 NaCl であった。回収された上澄みに、 60 g のヘプタンを貧溶媒として加えると、濃密な懸濁液がもたらされた。この懸濁液を 2000 rpm で 30 分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、 200°C で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みから溶媒を除去した。溶媒の大部分を除去したら、生成物を、さらに、アルゴン下、 400°C で 1 時間熱処理した。この工程は、生成物を十分に乾燥させ、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物は 95% 超の純度を有していた。

20

【0035】

実施例4

1.0 g の無水 Na_2S を 14 g の無水1-プロパノールに溶解させ、これとは別に、約 1.1 g の無水 LiCl を 10 g の無水1-プロパノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温(25°C)付近ですぐに析出が起こった。混合物を -25°C まで冷却し、次に、 4000 rpm で 40 分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、 200°C で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールを除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥しているようであったが、約 30% の結合溶媒を含んでいた。溶媒の大部分を除去したら、生成物を、さらに、アルゴン下、 400°C で 1 時間熱処理した。この工程は、生成物を十分に乾燥させ、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約 81% であった。主な不純物は、 30.1° 及び 34.8° にピークを有する塩化リチウムと、約 32.3° に最高強度のXRDピークを有するリチウムオキシクロライド Li_3ClO であった。塩化ナトリウム副生成物は約 0.1% 存在した。

30

40

【0036】

実施例5

1.0 g の無水 Na_2S を 14 g の無水1-プロパノールに溶解させ、これとは別に、約 1.06 g の無水 LiCl (化学量論に対して 2.5% 不足した量)を 10 g の無水1-プロパノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温(25°C)付近ですぐに析出が起こった。混合物を -25°C まで冷却し、次に、 4000 rpm で 40 分間遠心分離することにより、大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、 200°C で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールの大部分を

50

除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥しているようであったが、約30%の結合溶媒を含んでいた。溶媒の大部分を除去したら、生成物を、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。この工程は、残留溶媒を十分に乾燥させ、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約90%であり、主な不純物は、約33.5°に最高強度のXRDピークを有する酸化リチウムと、炭酸リチウム Li_2CO_3 であった。塩化ナトリウム副生成物は約0.3%存在した。なお、リチウムオキシクロライドの量は化学量論的合成と比較して、大幅に低減された。

【0037】

実施例6

1. 0gの無水 Na_2S を19gの無水1-ブタノールに溶解させ、これとは別に、約1.1gの無水 LiCl を13gの無水1-ブタノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温(25℃)付近ですぐに析出が起こった。混合物を4000rpmで50分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、30℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールを除去した。溶媒の大部分を除去したら、生成物を、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。この工程は、生成物を十分に乾燥させ、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約90%であった。主な不純物は、33.5°に最高強度のXRDピークを有する酸化リチウムと、炭酸リチウム Li_2CO_3 であった。塩化ナトリウム副生成物は約0.3%存在した。

【0038】

実施例7

1. 0gの無水 Na_2S を、95.6%のエタノールと4.4%の水との12gの混合物に溶解させた。米国特許第2,838,374号に開示されているように多少の Na_2S がアルコール中に不溶性の水和物を形成するため、溶解は不完全であった。これとは別に、約1.09gの無水 LiCl を6gの95.6%のエタノールに溶解させた。次に、 LiCl 溶液を、連続的に攪拌された Na_2S 溶液に計り入れた。室温(25℃)付近ですぐに析出が起こった。混合物を4000rpmで10分間遠心分離することにより、この時点では大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、200℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールの大部分を除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥していたが、約15%の結合溶媒を含んでいた。生成物を、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。この工程は、残留溶媒を除去し、 Li_2S をマイクロスケールまで焼結するのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約68%であり、主な不純物は14%の水酸化リチウム、8%の塩化ナトリウム、及び9%の酸化リチウムであった。

【0039】

実施例8

1. 0gの無水 Na_2S を16gの無水エタノールに溶解させ、溶液を連続的に攪拌しながら約1.1gの無水 LiCl を Na_2S エタノール溶液に加えた。室温(25℃)付近ですぐに析出が起こった。混合物を-25℃まで冷却し、次に、4000rpmで10分間遠心分離することにより、この時点では大部分がアルコール中の Li_2S である上澄みを分離し、不溶性 NaCl 副生成物を除去した。この時点で、真空下、200℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールを除去した。生成物が乾燥したら、混合物を、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約90%であった。主な不純物は、約32.3°に最高強度のXRDピークを有する5.7%のリチウムオキシクロライド Li_3ClO であった。塩化ナトリウム副生成物は約1.3%存在した。

【0040】

実施例9

1. 0gの無水 Na_2S を、50ppm未満の水を含む10gの無水エタノールに溶解さ

せ、これとは別に、約1.06gの無水LiCl（化学量論に対して2.5%不足した量）を、50ppm未満の水を含む6gの無水エタノールに溶解させた。次に、LiCl溶液を、連続的に攪拌されたNa₂S溶液に計り入れた。室温（25℃）付近ですぐに析出が起こった。混合物を-25℃まで冷却し、次に、4000rpmで10分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中のLi₂Sである上澄みを分離し、不溶性NaCl副生成物を除去した。この時点で、真空下、200℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールの大部分を除去した。この段階で、材料は見たところ乾燥していたが、約15%の結合溶媒を含んでいた。生成物を、乳鉢及び乳棒を使用して、約0.03gの元素状硫黄（5質量%）とブレンドし、次に、さらに、アルゴン下、400℃で1時間熱処理した。この工程は、残留溶媒を除去し、残留不純物を還元して硫化物にするのに役立った。得られたアルカリ金属硫化物の純度は約94%であり、主な不純物は、約31.8°に最高強度のXRDピークを有する炭酸リチウムであった。塩化ナトリウム副生成物は約1.1%存在した。なお、リチウムオキシクロライド及び酸化リチウムは完全に排除された。

【0041】

実施例10

0.059gの元素状硫黄（期待Li₂S収量の10質量%）と混合された1.0gの無水Na₂Sを、12gの無水エタノールに溶解させた。溶液は、多硫化物の存在を示す黄色であった。これとは別に、約1.2gの無水LiCl（化学量論に対して10%過剰の量）を6gの無水エタノールに溶解させた。次に、LiCl溶液を、連続的に攪拌されたNa₂S_x溶液に計り入れた。室温（25℃）付近ですぐに析出が起こった。次に、混合物を4000rpmで10分間遠心分離することにより、この時点で大部分がアルコール中に過剰のLiClを有するLi₂Sである上澄みを分離し、不溶性NaCl副生成物を除去した。この時点で、真空下、200℃で、ロータリーエバポレーターを使用して、上澄みからアルコールを除去した。溶剤の大部分が除去され生成物が乾燥したら、混合物を、さらに、アルゴン下、400℃に1時間加熱した。多硫化物は不均化を起こし、Li₂Sと遊離硫黄とになり、遊離硫黄は存在する不純物を減らしてより多くの硫化物をもたらした。得られたアルカリ金属硫化物の純度は86%であった。主な不純物は、約30.1°及び34.9°に最高強度のXRDピークを有する過剰の塩化リチウム前駆体であり、これは約10.9%存在した。

【0042】

上記特徴、並びに下記特許請求の範囲に記載の特徴を、特許請求の範囲から逸脱せずに様々に組み合わせることができる。前述の実施例はいくつかの考えられ得る非限定的な組み合わせを示している。そのため、注意すべきなのは、上記説明に含まれる、又は添付の図面に示された内容は例示的なものとして解釈されるべきであって、限定的な意味で解釈されるべきではない点である。上記実施態様は、種々の発明の範囲を限定するものとしてではなく、本発明の例として考えられるべきである。本発明の前述の実施態様に加えて、詳細な説明及び添付の図面の詳細な説明を検討すれば、本発明の他の実施態様があることが明らかであろう。したがって、本開示で明示的に示されてはいないものであっても、発明の上記実施態様の数多くの組み合わせ、置換、変更及び改変が本発明の範囲に含まれる。

10

20

30

40

50

【図 1】

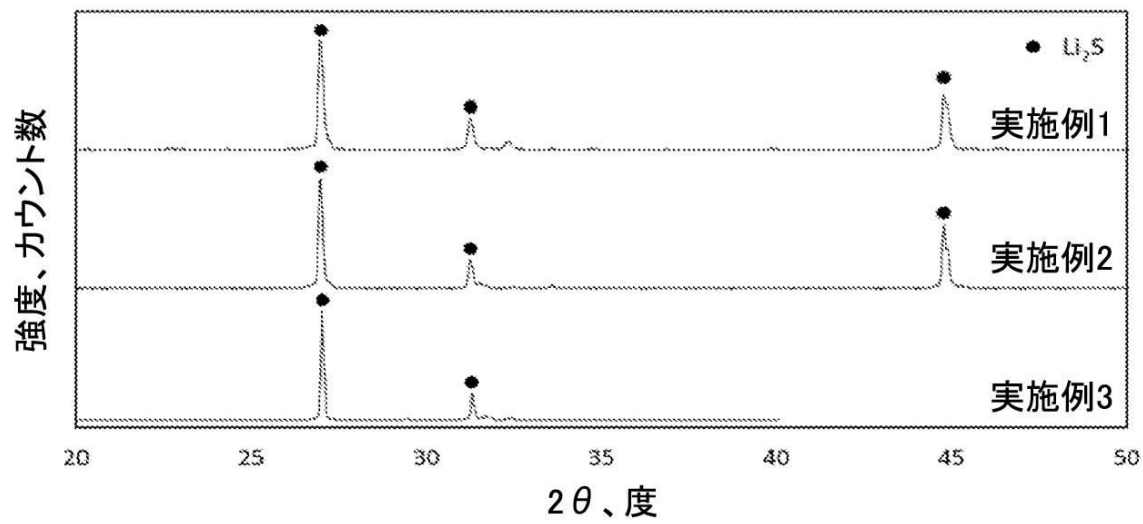


FIG. 1

【図 2】

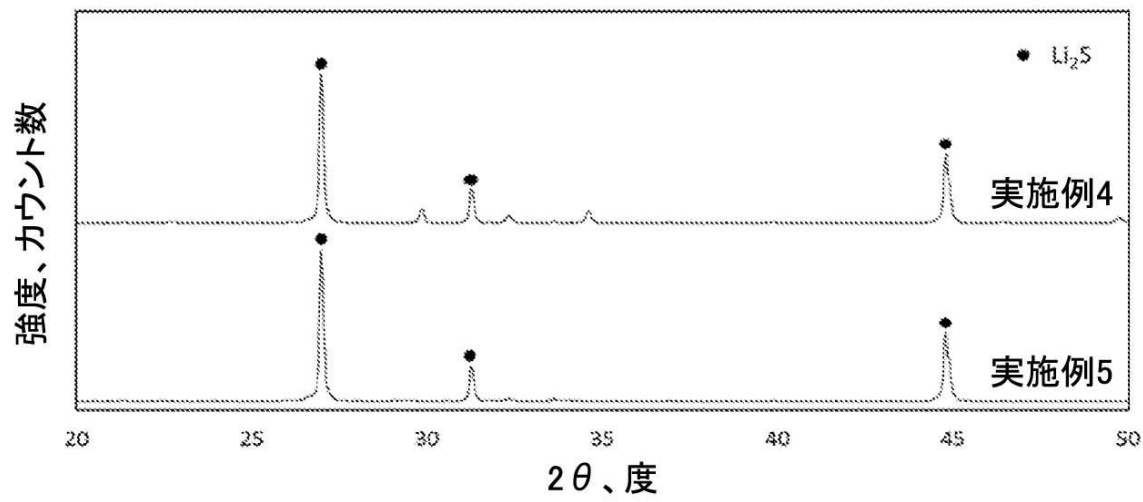
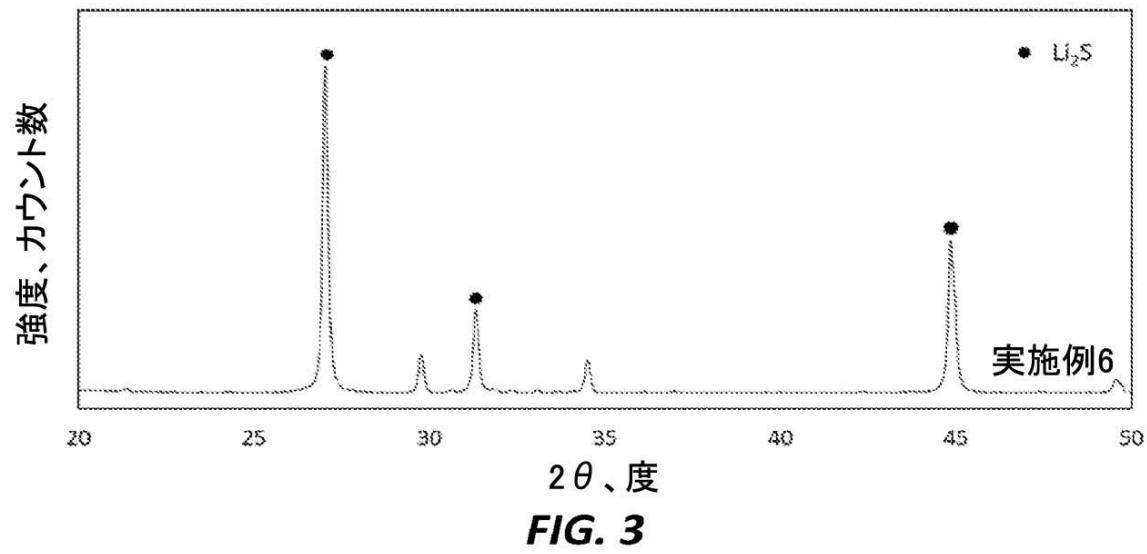
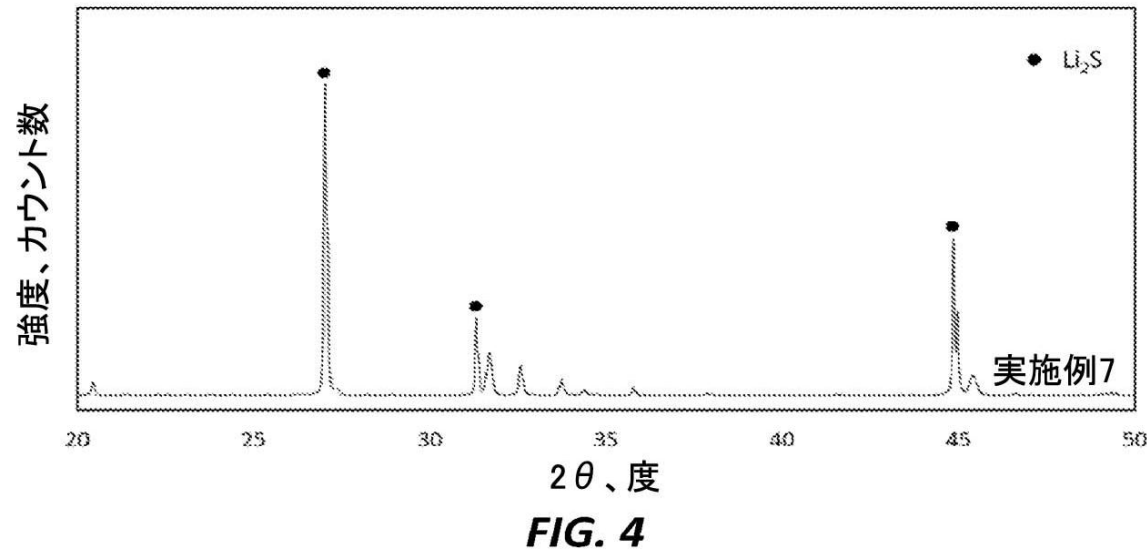


FIG. 2

【図 3】



【図 4】



【図5】

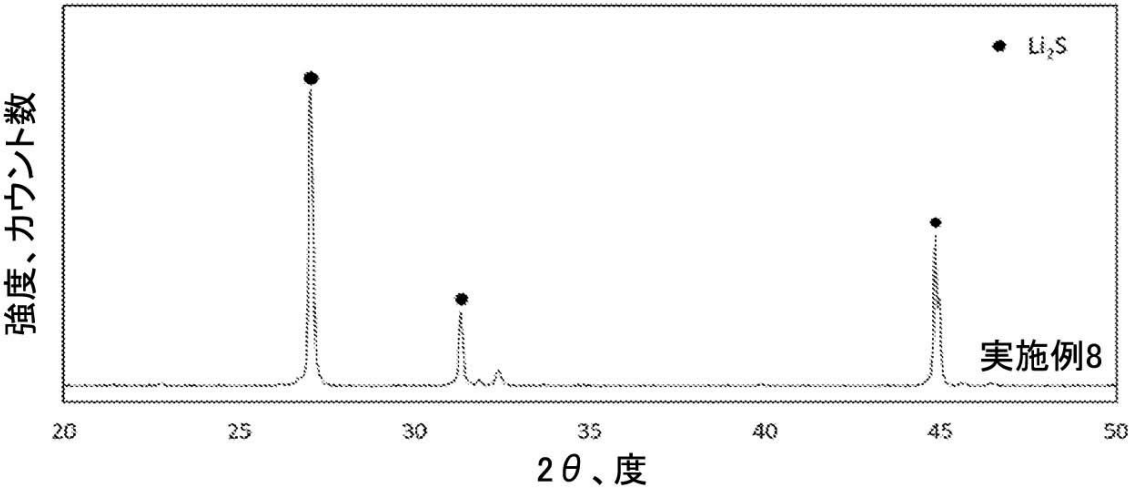
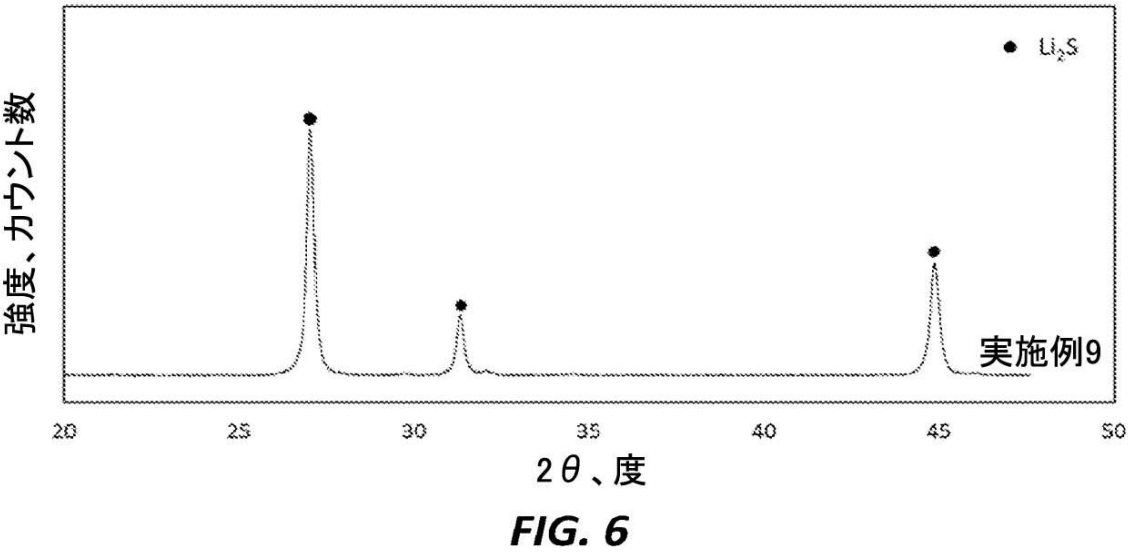
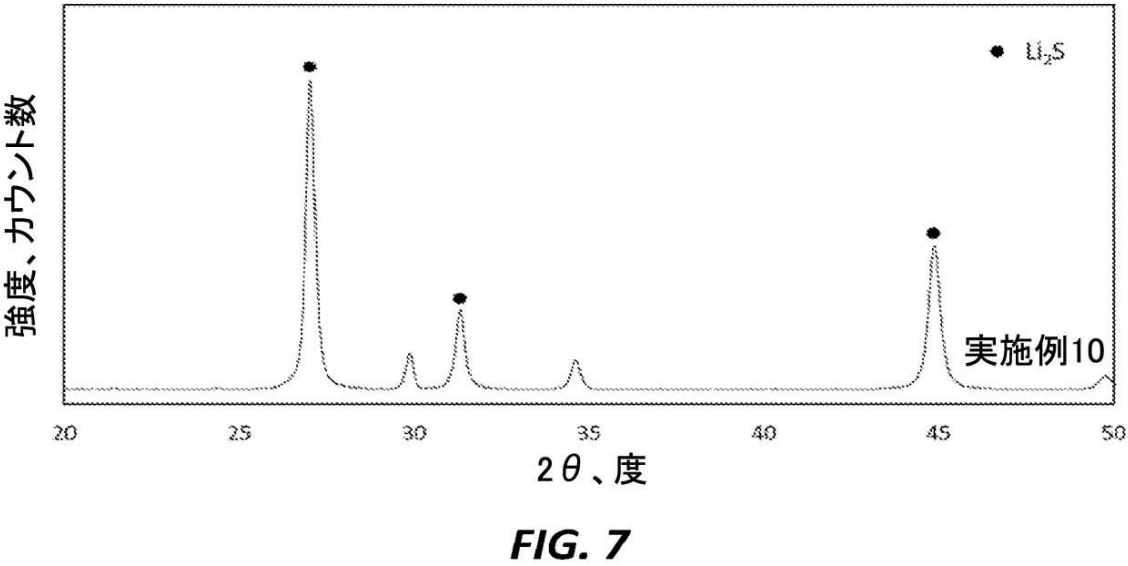


FIG. 5

【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 21/18386
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - C03C 10/16; H01B 1/12; H01M 10/0525 (2021.01) CPC - C03C 10/16; H01B 1/122; H01M 10/052		
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) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y ----- A	US 6,017,500 A (Mehta) 25 January 2000 (25.01.2000) entirety of document especially col 3 in 5-15; col 4 in 5-15; col 4 in 30-50; col 5 in 10-30; col 5 in 55-60;	1, 6, 9-10, 12-14, 16-20, 31 ----- 2-3, 24, 26-28, 32-33 ----- 5, 11, 34
X ----- Y	US 2007/0196739 A1 (Saino et al) 23 August 2007 (23.08.2007) entirety of document especially para [0024]; [0027]; [0038]-[0041]; [0054]	1-2, 4, 7-8, 15, 21-23, 25 ----- 2-3, 24, 26-30, 32-33
Y	US 2013/0196190 A1 (Sony Corporation) 1 August 2013 (01.08.2013) entirety of document especially Abstract, para [0011]; [0096]	29-30
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 13 April 2021		Date of mailing of the international search report MAY 05 2021
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Lee Young Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

フロントページの続き

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

(74)代理人 100217179

弁理士 村上 智史

(72)発明者 イルヤ ライゼンカー

アメリカ合衆国, コロラド 80303, ボールダー, コロラド アベニュー 3000, アパート
メント ディー213

(72)発明者 ショーン カルバー

アメリカ合衆国, コロラド 80021, ブルームフィールド, エルドラド ブールバード 36
9, アpartment ビー410

Fターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CA17 CD01

5H029 AJ14 AM12 CJ02 CJ08 CJ12 CJ28 CJ30 HJ00 HJ02