(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
2017 年 1 月 5 日(05.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/002971 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C01B 33/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069713

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 1 日(01.07.2016)

(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 2015-133747 2015 年 7 月 2 日(02.07.2015) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 菅野　了次(KANNO, Ryoji); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 堀　智(HORI, Satoshi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目１２番１号　国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 加藤　祐樹(KATO, Yuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 山下　昭彦，外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目１６番１０号　オークビル京橋３階　東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

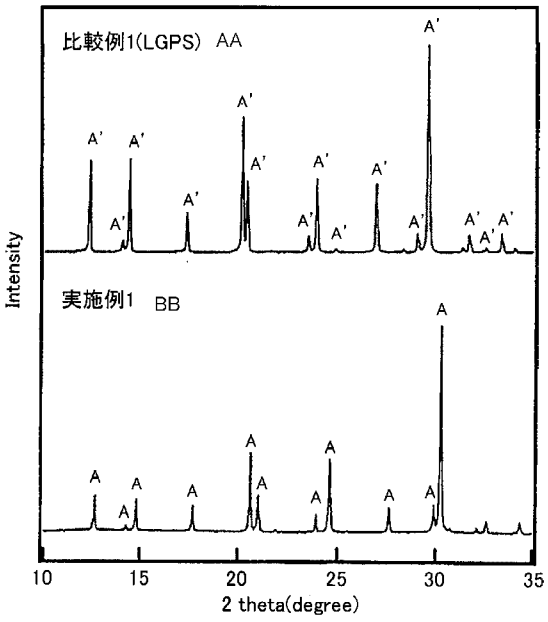
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

WO 2017/002971 A1

(54) **Title**: SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCING SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法



AA Comparative example 1 (LGPS)
BB Example 1

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a sulfide-based solid electrolyte material having satisfactory reduction resistance. In the present invention, the problem is solved by providing a sulfide-based solid electrolyte material characterized by having, in examination by X-ray diffractometry with a CuKα line, a peak at a 2θ of 30.26°±1.00° and having a composition represented by $Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$ (where a=1-x+y, 0.65≤x≤0.75, -0.025≤y≤0.1, and -0.2≤z≤0).

(57) 要約: 本発明は、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを課題とする。　本発明においては、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

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, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよ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。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置や短絡防止のための構造が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] 全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。特許文献１においては、例えば、Ｌｉ元素、Ｇｅ元素、Ｓｉ元素、Ｐ元素およびＳ元素を含有し、Ｘ線回折測定において特定のピークを有する硫化物固体電解質材料が開示されている。また、硫化物固体電解質材料がＳｉ元素を含有することで、硫化物固体電解質材料の還元分解を抑制できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１３－１７７２８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 還元分解をさらに抑制できる硫化物固体電解質材料が求められている。本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明においては、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0008] 本発明によれば、２θ＝３０．２６°付近のピークを有する結晶相を備え、さらに、特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0009] また、本発明においては、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0010] 本発明によれば、２θ＝３０．２６°付近のピークを有する結晶相を備え、さらに、特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0011] また、本発明においては、Ｌｉ元素およびＳ元素から構成される八面体Ｏと、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_1$と、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_2$とを有し、上記四面体$Ｔ_1$および上記八面体Ｏは稜を共有し、上記四面体$Ｔ_2$および上記八面体Ｏは頂点を共有する結晶構造を含有し、上記八面体Ｏ、上記四面体$Ｔ_1$および上記四面体$Ｔ_2$の少なくとも一つは、上記Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されており、$Li_{(4-x-}$

$_{4y)}$Ｓｉ$_{(1-x+y)}$Ｐ$_{(x)}$Ｓ$_{(4-2a-z)}$Ｏ$_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0012] 本発明によれば、八面体Ｏ、四面体Ｔ$_1$および四面体Ｔ$_2$が所定の結晶構造（三次元構造）を有し、さらに、硫化物固体電解質材料が特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0013] また、本発明においては、Ｌｉ元素およびＳ元素から構成される八面体Ｏと、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体Ｔ$_1$と、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体Ｔ$_2$とを有し、上記四面体Ｔ$_1$および上記八面体Ｏは稜を共有し、上記四面体Ｔ$_2$および上記八面体Ｏは頂点を共有する結晶構造を含有し、上記八面体Ｏ、上記四面体Ｔ$_1$および上記四面体Ｔ$_2$の少なくとも一つは、上記Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されており、Ｌｉ$_{(3.14-x)}$Ｓｉ$_{(0.34-x)}$Ｐ$_{(0.70+x)}$Ｓ$_{(3.32-z)}$Ｏ$_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0014] 本発明によれば、八面体Ｏ、四面体Ｔ$_1$および四面体Ｔ$_2$が所定の結晶構造（三次元構造）を有し、さらに、硫化物固体電解質材料が特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0015] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池を提供する。

[0016] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、耐還元性が高い電池とすることができる。

[0017] また、本発明においては、上述した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物に対して

メカニカルミリングを行い、前駆体材料を得るメカニカルミリング工程と、上記前駆体材料を加熱により溶融させ、急冷することで、上記硫化物固体電解質材料を得る溶融急冷工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

[0018] 本発明によれば、メカニカルミリング工程および溶融急冷工程を行うことで、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0019] 上記発明においては、上記溶融急冷工程における加熱温度が、８００℃～１１００℃の範囲内であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明においては、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。

[図2]本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

[図4]実施例１で得られた硫化物固体電解質材料の組成を示す三元図である。

[図5]実施例１で得られた硫化物固体電解質材料の組成を示す四元図である。

[図6]実施例１および比較例１で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。

[図7]実施例１で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。

[図8]ＳｉおよびＰの割合と、格子定数との関係を示すグラフである。

[図9]ＳおよびＯの割合と、格子定数との関係を示すグラフである。

[図10]実施例１および比較例１～３で得られた硫化物固体電解質材料に対するＣＶ測定の結果である。

[図11]実施例１および比較例１～３で得られた硫化物固体電解質材料を用いた評価用電池に対する充放電試験の結果である。

[図12]実施例１および比較例４～６で得られた硫化物固体電解質材料を用いた評価用電池に対する充放電試験の結果である。

[図13]実施例２－１～２－３、比較例２－１、２－２で得られた硫化物固体電解質材料を説明する三元図である。

[図14]実施例２－１～２－３、比較例２－１、２－２で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。

[図15]実施例３－１～３－６で得られた硫化物固体電解質材料を説明する三元図である。

[図16]実施例３－１～３－６で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。

[図17]実施例４－１、４－２、比較例４－１～４－３で得られた硫化物固体電解質材料を説明する三元図である。

[図18]実施例４－１、４－２、比較例４－１～４－３で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。

[図19]実施例２－３、実施例３－５、実施例３－６、実施例４－２、実施例５－１、実施例５－２で得られた硫化物固体電解質材料を用いた評価用電池に対する充放電試験の結果である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の硫化物固体電解質材料、電池、および硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

[0023] Ａ．硫化物固体電解質材料

まず、本発明の硫化物固体電解質材料について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料は、幾つかの実施態様に大別することができる。そこで、本発明の硫化物固体電解質材料について、実施態様に分けて説明する。

[0024] １．第一実施態様

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ

≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有することを特徴とする。

[0025] 第一実施態様によれば、２θ＝３０．２６°付近のピークを有する結晶相を備え、さらに、特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。耐還元性が向上する理由は、導入された酸素により、結晶構造中にＳｉ－Ｏ結合が形成されるためであると推測される。Ｓｉ－Ｏ結合は、例えばＭ－Ｓ結合（Ｍ＝Ｇｅ、Ｓｉ、Ｓｎ)と比べて、電気化学的に安定である。したがって、硫化物固体電解質材料の耐還元性が向上すると推測される。また、後述するように、$Li_{3.14}Si_{0.34}P_{0.70}S_{3.32}O_{0.68}$の組成は、４価および５価のカチオン（ＳｉおよびＰ）と、アニオン（ＳおよびＯ）とのモル比が１．０４：４であり、従来から知られているＬＧＰＳ（例えば$Li_{3.35}Ge_{0.35}P_{0.65}S_4$、カチオン：アニオン＝４：１）とは、カチオンおよびアニオンのモル比が異なる。そのため、結晶構造内の骨格構造を形成するＬｉ（イオン伝導に寄与しないＬｉ）の一部をＳｉで置換することができると推測される。この置換に伴い結晶格子が収縮し、この収縮に対応して、イオン半径の大きな硫黄イオンが、イオン半径の小さな酸素イオンに置換されると推測される。このように、カチオンおよびアニオンのモル比を調整することで、より多くの酸素を結晶構造内に導入でき、その結果、硫化物固体電解質材料の耐還元性が向上すると推測される。

[0026] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、還元側の電位窓が広い。そのため、例えば、第一実施態様の硫化物固体電解質材料を、電池の負極活物質層または固体電解質層に用いた場合に、クーロン効率を向上させることができる。また、例えば負極活物質の表面にＬｉが析出した場合に、析出したＬｉおよび硫化物固体電解質材料の間に安定な界面を形成することができる。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、２θ＝３０．２６°付近のピークを有する結晶相を備える。この結晶相は、後述するように、Ｌｉイオン伝導性が高い結晶相であるため、Ｌｉイオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0027] ここで、特許文献１に記載された硫化物固体電解質材料は、Ｌｉイオン伝導性が高い結晶構造を有する。この結晶構造を有する結晶相を、結晶相Ａ´とする。結晶相Ａ´は、通常、２θ＝１２．３６°、１４．０５°、１４．４０°、１７．３８°、２０．１８°、２０．４４°、２３．５６°、２３．９６°、２４．９３°、２６．９６°、２９．０７°、２９．５８°、３１．７１°、３２．６６°、３３．３９°の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置は、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、±１．００°の範囲で前後する場合がある。

[0028] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相Ａ´と同様の結晶相Ａを有する。結晶相Ａは、通常、２θ＝１２．６６°、１４．２８°、１４．８１°、１７．７４°、２０．６４°、２１．０３°、２３．９６°、２４．６３°、２７．６６°、２９．９１°、３０．２６°の位置にピークを有する。なお、これらのピーク位置も、±１．００°の範囲で前後する可能性があり、±０．５０°の範囲にあることが好ましい。なお、特許文献１に記載された硫化物固体電解質材料における結晶相Ａ´は、結晶構造の空間部をＬｉイオンが伝導することで高いＬｉイオン伝導性が発揮される。第一実施態様の硫化物固体電解質材料における結晶相Ａも結晶相Ａ´と同様の結晶構造を有するため、良好なＬｉイオン伝導性が発揮される。第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相Ａを主相として有することが好ましい。

[0029] また、特許文献１に記載された硫化物固体電解質材料は、２θ＝２７．３３°付近にピークを有する場合がある。このピークを有する結晶相Ｂ´は、上述した結晶相Ａ´よりもＬｉイオン伝導性が低い結晶相である。また、結晶相Ｂ´は、通常、２θ＝１７．４６°、１８．１２°、１９．９９°、２２．７３°、２５．７２°、２７．３３°、２９．１６°、２９．７８°のピークを有すると考えられる。

[0030] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相Ｂ´と同様の結晶相Ｂを有する可能性がある。結晶相Ｂは、結晶相Ｂ´の上記ピーク位置に対して、±１．００°の範囲にあると考えられる。なお、結晶相Ａ、Ｂは、ともにＬ

ｉイオン伝導性を示す結晶相であるが、そのＬｉイオン伝導性には違いがあり、結晶相Ｂは、結晶相Ａに比べて、Ｌｉイオン伝導性が低いと考えられる。そのため、結晶相Ｂの割合を少なくすることが好ましい。第一実施態様においては、２θ＝３０．２６°付近のピークの回折強度をI_Aとし、２θ＝２７．３３°付近のピークの回折強度をI_Bとした場合、I_B/I_Aの値が、例えば０．５０未満であり、０．４５以下であることが好ましく、０．２５以下であることがより好ましく、０．１５以下であることがさらに好ましく、０．０７以下であることが特に好ましい。また、I_B/I_Aの値は０であることが好ましい。言い換えると、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、２θ＝２７．３３°付近のピークを有しないことが好ましい。

[0031] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有する。ｘは、通常、－０．１３以上であり、－０．１０以上であっても良い。一方、ｘは、通常、０．１３以下であり、０．１０以下であっても良い。ｚは、通常、－０．１１以上であり、－０．０７以上であっても良い。一方、ｚは、通常、０．１１以下であり、０．０７以下であっても良い。

[0032] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、結晶性を有する硫化物固体電解質材料である。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、Ｌｉイオン伝導性が高いことが好ましく、２５℃における硫化物固体電解質材料のＬｉイオン伝導性は、１．０×10^{-4}Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましい。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げることができる。さらに、粉末状の硫化物固体電解質材料の平均粒径は、例えば０．１μｍ～５０μｍの範囲内であることが好ましい。

[0033] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、Ｌｉイオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、電池に用いられるものであることが好ましい。また、第一実施態

様の硫化物固体電解質材料の製造方法については、後述する「Ｃ．硫化物固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、後述する各実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0034] ２．第二実施態様

第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする。

[0035] 第二実施態様によれば、２θ＝３０．２６°付近のピークを有する結晶相を備え、さらに、特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。なお、第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、組成範囲が異なること以外は、第一実施態様の硫化物固体電解質材料と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0036] 第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有する。$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$の組成は、以下の点から導き出される。すなわち、超イオン導電体$Li_{10}GeP_2S_{12}$型構造を有する硫化物固体電解質材料（結晶相Ａを有する硫化物固体電解質材料）は、これまで、$Li_4MA_4-Li_3PA_4$（Ｍ＝Ｓｉ、Ｓｎ、Ｇｅ；　Ａ＝Ｓ、Ｏ）の擬似二成分系上で多く報告されている。この擬似二成分上の組成は、$Li_{4-k}M_{1-k}P_kA_4$と表現できる（（１－ｋ）Li_4MA_4＋ｋLi_3PA_4→$Li_{4-k}M_{1-k}P_kA_4$）。一方、$Li_2S-SiO_2-P_2S_5$擬似三成分系において、$Li_4MA_4-Li_3PA_4$に対応する組成は$Li_4SiS_2O_2-Li_3PS_4$であり、擬似二成分系は$Li_{4-x}Si_{1-x}P_xS_{2+2x}O_{2-2x}$と表現できる。$Li_2S-SiO_2-P_2S_5$擬似三成分系においては、$Li_4SiS_2O_2-Li_3PS_4$擬

似二成分系から少しずれた組成でも超イオン導電体$Li_{10}GeP_2S_{12}$型構造を有する硫化物固体電解質材料が得られる。そこで、$4Li^{+}⇔Si^{4+}$の組成置換を表すパラメータｙを用いて、$Li_4SiS_2O_2-Li_3PS_4$擬似二成分結線上からのずれを示すと、$Li_{4-x-4y}Si_{1-x+y}P_xS_{2+2x-2y}O_{2-2x+2y}$と表現できる。さらに、$S^{2-}⇔O^{2-}$の比を表すパラメータｚを用いると、$Li_{4-x-4y}Si_{1-x+y}P_xS_{2+2x-2y-z}O_{2-2x+2y+z}$と表現できる。なお、ｚ≠０の組成で合成するときは、原料Li_2S、SiO_2、P_2S_5に加えてP_2O_5またはSiS_2を併せて用いることが好ましい。ここで、組成式を見やすくするために、ａ＝１－ｘ＋ｙとすると、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$の組成式が得られる。

[0037] 上記組成式において、ｘは、通常、０．６５以上であり、０．６７以上であっても良い。一方、ｘは、通常、０．７５以下であり、０．７３以下であっても良い。ｙは、通常、－０．０２５以上であり、－０．０３以上であっても良い。一方、ｙは、通常、０．１以下であり、０．０８以下であっても良い。ｚは、通常、－０．２以上であり、－０．１５以上であっても良い。一方、ｚは、通常、０以下であり、０．８以下であっても良い。

[0038] ３．第三実施態様

図１は、第三実施態様の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。図１に示す結晶構造において、八面体Ｏは、中心元素としてＬｉを有し、八面体の頂点に６個のＳ（なお、Ｓの一部はＯで置換されていても良い）を有している。八面体Ｏは、例えば、$LiS_{6-x}O_x$（０≦ｘ＜６）八面体である。四面体T_1は、中心元素としてＳｉおよびＰの少なくとも一方を有し、四面体の頂点に４個のＳ（なお、Ｓの一部はＯで置換されていても良い）を有している。四面体T_1は、例えば、$SiS_{4-x}O_x$（０≦ｘ＜４）四面体および$PS_{4-x}O_x$（０≦ｘ＜４）四面体の両方である。四面体T_2は、中心元素としてＳｉおよびＰの少なくとも一方を有し、四面体の頂点に４個のＳ（なお、Ｓの一部はＯで置換されていても良い）を有している。四面体T_2は、例えば、$PS_{4-x}O_x$（０≦ｘ＜４）四面体である。

[0039] また、第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、八面体Ｏ、四面体$Ｔ_1$および四面体$Ｔ_2$の少なくとも一つが、Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されたものである。なお、Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されていることは、例えば、リートベルト法によるＸＲＤパターンの解析、中性子回折等により確認することができる。さらに、四面体$Ｔ_1$および八面体Ｏは稜を共有し、四面体$Ｔ_2$および八面体Ｏは頂点を共有している。また、第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、上述した第一実施態様と同様の組成を有する。

[0040] 第三実施態様によれば、八面体Ｏ、四面体$Ｔ_1$および四面体$Ｔ_2$が所定の結晶構造（三次元構造）を有し、さらに、硫化物固体電解質材料が特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0041] 第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造を有するものであれば特に限定されるものではない。また、第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造を主体として含有することが好ましい。「上記結晶構造を主体として含有する」とは、硫化物固体電解質材料に含まれる全ての結晶相に対して、上記結晶構造の割合が最も大きいことをいう。上記結晶構造の割合は、例えば５０重量％以上であり、７０重量％以上であることが好ましく、９０重量％以上であることがより好ましい。なお、上記結晶構造の割合は、例えば、放射光ＸＲＤにより測定することができる。特に、第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造の単相材料であることが好ましい。また、第三実施態様の硫化物固体電解質材料は、上述した第一実施態様または第二実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0042] ４．第四実施態様

第四実施態様の硫化物固体電解質材料は、特定の結晶構造を有し、さらに、$Ｌｉ_{(4-x-4y)}Ｓｉ_{(1-x+y)}Ｐ_{(x)}Ｓ_{(4-2a-z)}Ｏ_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする。

[0043] 第四実施態様によれば、八面体Ｏ、四面体$Ｔ_1$および四面体$Ｔ_2$が所定の結

晶構造（三次元構造）を有し、さらに、硫化物固体電解質材料が特定の組成を有することから、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。なお、第四実施態様の硫化物固体電解質材料は、組成範囲が異なること以外は、第三実施態様の硫化物固体電解質材料と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0044] Ｂ．電池

図２は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図２における電池１０は、正極活物質を含有する正極活物質層１と、負極活物質を含有する負極活物質層２と、正極活物質層１および負極活物質層２の間に形成された電解質層３と、正極活物質層１の集電を行う正極集電体４と、負極活物質層２の集電を行う負極集電体５と、これらの部材を収納する電池ケース６とを有するものである。本発明においては、正極活物質層１、負極活物質層２および電解質層３の少なくとも一つが、上記「Ａ．硫化物固体電解質材料」に記載した硫化物固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

[0045] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、耐還元性が高い電池とすることができる。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

[0046] １．負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。

[0047] 負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えば、Ｌｉ、Ｉｎ、Ａｌ、ＳｉおよびＳｎ等を挙げることができる。また、金属活物質は、Ｌｉ等の金属単体であっても良く、Ｌｉ合金等の合金であっても良い。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、高配向性グラファイト（ＨＯＰＧ）、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。

[0048] 本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。上述した硫化物固体電解質材料は耐還元性が高いからである。負極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば０．１体積％～８０体積％の範囲内、中でも１体積％～６０体積％の範囲内、特に１０体積％～５０体積％の範囲内であることが好ましい。

[0049] 負極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、負極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、負極活物質層の厚さは、例えば０．１μｍ～１０００μｍの範囲内であることが好ましい。

[0050] ２．電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、例えば１０体積％～１００体積％の範囲内、中でも５０体積％～１００体積％の範囲内であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば０．１μｍ～１０００μｍの範囲内、中でも０．１μｍ～３００μｍの範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層の形成方法としては、例えば、固体電解質材料を圧縮成形する方法等を挙げることができる。なお、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。

[0051] ３．正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。正極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば０．１体積％～８０体積％の範囲内、中でも１体積％～６０体積％の範囲内、特に１０体積％～５０体積％の範囲内であることが好ましい。また、正極活物質としては、例えば$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$Li_2NiMn_3O_8$、$LiVO_2$、$LiCrO_2$、$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiNiO_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$等を挙げることができる。なお、正極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した負極活物質層における場合と同様である。また、正極活物質層の厚さは、例えば０．１μｍ～１０００μｍの範囲内であることが好ましい。

[0052] ４．その他の構成

本発明の電池は、上述した負極活物質層、電解質層および正極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばＳＵＳ、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。一方、負極集電体の材料としては、例えばＳＵＳ、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができる。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばＳＵＳ製電池ケース等を挙げることができる。

[0053] ５．電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、

中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、本発明の電池が全固体電池である場合、その製造方法の一例としては、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

[0054] C．硫化物固体電解質材料の製造方法

図３は、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。図３における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、Li_2S、P_2S_5、SiO_2を混合することにより、原料組成物を作製する。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物に対してメカニカルミリング法を行い、前駆体材料を得る。次に、前駆体材料を加熱により溶融させ、その後、急冷する。これにより、硫化物固体電解質材料を得る。

[0055] 本発明によれば、メカニカルミリング工程および溶融急冷工程を行うことで、耐還元性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

以下、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0056] １．メカニカルミリング工程

本発明におけるメカニカルミリング工程は、上記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物に対してメカニカルミリングを行い、前駆体材料を得る工程である。メカニカルミリングにより、原料組成物を粉砕し、均一性を向上させる。

[0057] 本発明における原料組成物は、Ｌｉ元素、Ｓｉ元素、Ｐ元素、Ｓ元素およびＯ元素を含有する。Ｌｉ元素を含有する化合物は、例えば、Ｌｉの硫化物を挙げることができる。Ｌｉの硫化物としては、具体的にはLi_2Sを挙げることができる。また、Ｓｉ元素を含有する化合物は、例えば、Ｓｉの硫化物等を挙げることができる。Ｓｉの硫化物としては、具体的にはSiS_2等を挙げることができる。また、Ｐ元素を含有する化合物は、例えば、Ｐの単体、Ｐの硫化物等を挙げることができる。Ｐの硫化物としては、具体的にはP_2S_5等を挙げることができる。Ｓ元素を含有する化合物は、特に限定されるものではなく、単体であっても良く、硫化物であっても良い。硫化物としては、上述した元素を含有する硫化物を挙げることができる。Ｏ元素を含有する化合物は、例えば、酸化物であり、Ｌｉ、ＳｉまたはＰの酸化物等を挙げることができる。具体的には、SiO_2等を挙げることができる。

[0058] メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉砕する方法である。メカニカルミリングとしては、例えば、振動ミル、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でも振動ミルが好ましい。

[0059] 振動ミルの条件は、所望の前駆体材料を得ることができるものであれば特に限定されるものではない。振動ミルの振動振幅は、例えば５ｍｍ～１５ｍｍの範囲内、中でも６ｍｍ～１０ｍｍの範囲内であることが好ましい。振動ミルの振動周波数は、例えば５００ｒｐｍ～２０００ｒｐｍの範囲内、中でも１０００ｒｐｍ～１８００ｒｐｍの範囲内であることが好ましい。振動ミルの試料の充填率は、例えば１体積％～８０体積％の範囲内、中でも５体積％～６０体積％の範囲内、特に１０体積％～５０体積％の範囲内であることが好ましい。振動ミルの処理時間は、特に限定されるものではない。また、振動ミルにおいては、振動子（例えばアルミナ製振動子）を用いることが好ましい。

[0060] ２．溶融急冷工程

本発明における溶融急冷工程は、上記前駆体材料を加熱により溶融させ、

急冷することで、上記硫化物固体電解質材料を得る工程である。

[0061] 本発明においては、前駆体材料の少なくとも一部を加熱により溶融させる。加熱温度は、例えば、５５０℃以上であり、７００℃以上であることが好ましく、８００℃以上であることがより好ましい。加熱温度が低すぎると、前駆体材料を十分に溶融（融解）させることができない可能性がある。一方、加熱温度は、例えば、１８００℃以下であり、１５００℃以下であることが好ましく、１１００℃以下であることがより好ましい。加熱温度が高すぎると、前駆体材料が反応容器（例えば石英管）と過度に反応する可能性がある。

[0062] 加熱時間は、所望の硫化物固体電解質材料が得られるように適宜調整することが好ましく、例えば、３０分間～１０時間の範囲内であり、１時間～５時間の範囲内であることが好ましい。また、前駆体材料の加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。

[0063] 本発明においては、溶融状態の前駆体材料を急冷する。急冷方法は、通常、溶融状態の前駆体材料に冷媒を接触させる方法である。「接触」とは、溶融状態の前駆体材料に冷媒が直接的に接触する場合、および、溶融状態の前駆体材料に冷媒が反応容器等を介して間接的に接触する場合をいう。冷媒の温度は、特に限定されるものではないが、例えば３０℃以下であり、１５℃以下であっても良く、０℃以下であっても良い。冷媒は、液体であっても良く、固体であっても良く、気体であっても良い。冷媒としては、具体的には、水、氷、金属、大気等を挙げることができる。急冷方法としては、例えば、水冷法、空冷法、単ロール法等を挙げることができる。

[0064] 急冷における冷却速度は、例えば、１Ｋ／秒以上であることが好ましく、１０Ｋ／秒以上であることがより好ましく、10^2Ｋ／秒以上であることがさらに好ましい。また、本発明における急冷は、硫化物固体電解質材料の温度が１００℃以下になるまで冷却する処理であることが好ましく、５０℃以下になるまで冷却する処理であることがより好ましい。また、本発明により得られる硫化物固体電解質材料については、上記「Ａ．硫化物固体電解質材料

」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0065] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0066] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0067] ［実施例１］

出発原料として、硫化リチウム（Li_2S）と、五硫化二リン（P_2S_5）と、二酸化ケイ素（SiO_2）とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、Li_2Sを１．２７０３ｇ、P_2S_5を１．３６９９ｇ、SiO_2を０．３５９７ｇの割合で混合し、原料組成物を得た。次に、得られた原料組成物を、振動ミル（シーエムティー社製）を用いて９０分間粉砕した。

[0068] 得られた前駆体材料を、カーボンコートした石英管（カーボン坩堝）に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約３０Ｐａであった。次に、石英管を焼成炉に設置し、２．５時間かけて室温から１０００℃まで昇温し、１０００℃を５時間維持し、その後、冷水中に投入することで急冷した。これにより、$Li_{3.14}Si_{0.34}P_{0.70}S_{3.32}O_{0.68}$の組成を有する硫化物固体電解質材料を得た。なお、実施例１の組成は、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$におけるｘ＝０．７０、ｙ＝０．０４、ｚ＝０の組成に該当する。

[0069] また、実施例１の組成を出発原料であるLi_2S、P_2S_5およびSiO_2の三元図で表すと、図４のように表現できる。また、$A=S_{3.32/4}O_{0.68/4}$と定義した場合、実施例１の組成は、Li_4SiA_4およびLi_3PA_4のタイライン上の組成には該当しない。ここで、図５に示すように、アニオン成分がＯ元素のみである場合の三元図を図５上側に示し、アニオン成分がＳ元素のみである場合の三元図を図５下側に示すと、アニオン成分がＯ元素および

Ｓ元素である実施例１の組成は、両者の間に示すことができる。また、図５において、Li_4SiO_4、Li_4SiA_4およびLi_4SiS_4は、いわゆるＳｉ系のオルト組成に該当し、Li_3PO_4、Li_3PA_4およびLi_3PS_4は、いわゆるＰ系のオルト組成に該当する。実施例１の組成は、Li_4SiA_4およびLi_3PA_4のタイライン上の組成には該当しない新規な組成である。

[0070] ［比較例１～３］

特許文献１（特開２０１３－１７７２８８号公報）の実施例１に記載された方法と同様の方法を用いて、比較例１～３の硫化物固体電解質材を得た。比較例１の組成は$Li_{3.35}Ge_{0.35}P_{0.65}S_4$であり、比較例２の組成は$Li_{3.27}Sn_{0.27}P_{0.73}S_4$であり、比較例３の組成は$Li_{3.55}Si_{0.45}P_{0.55}S_4$であった。なお、比較例３の組成は、図５における$Li_4SiS_4$および$Li_3PS_4$のタイライン上の組成に該当する。また、図示しないが、比較例１の組成はLi_4GeS_4およびLi_3PS_4のタイライン上の組成に該当し、比較例２の組成はLi_4SnS_4およびLi_3PS_4のタイライン上の組成に該当する。

[0071] ［比較例４～６］

特許文献１（特開２０１３－１７７２８８号公報）の実施例１に記載された方法と同様の方法を用いて、比較例４～６の硫化物固体電解質材を得た。比較例４の組成は$Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}$（$Li_{3.45}Si_{0.45}P_{0.55}S_4$）であり、比較例５の組成は$Li_{10}GeP_2S_{12}$（$Li_{3.33}Ge_{0.33}P_{0.67}S_3$）であり、比較例６の組成は$Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}$（$Li_{3.27}Sn_{0.27}P_{0.73}S_4$）であった。

[0072] ［評価］

［Ｘ線回折測定］

実施例１および比較例１で得られた硫化物固体電解質材料に対してＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。ＸＲＤ測定は粉末試料に対して、不活性雰囲気下、ＣｕＫα線使用の条件で行った。その結果を図６に示す。図６に示すように、実施例１では、2θ＝１２．６６°、１４．２８°、１４．８１°、

１７．７４°、２０．６４°、２１．０３°、２３．９６°、２４．６３°、２７．６６°、２９．９１°、３０．２６°の位置にピークが現れた。これらのピークは、Ｌｉイオン伝導性の高い結晶相Ａのピークである。また、また、実施例１では、結晶相Ａがほぼ単相として得られ、Ｌｉイオン伝導性の低い結晶相Ｂのピークは確認されなかった。一方、比較例１では、結晶相Ａとほぼ一致した結晶相Ａ´のピークが得られた。具体的には、２θ＝１２．３６°、１４．０５°、１４．４０°、１７．３８°、２０．１８°、２０．４４°、２３．５６°、２３．９６°、２４．９３°、２６．９６°、２９．０７°、２９．５８°、３１．７１°、３２．６６°、３３．３９°の位置にピークを有する。

[0073] また、図７は、実施例１で得られた硫化物固体電解質材料に対するＸＲＤ測定の結果である。図７左側に示すように、実施例１で得られた硫化物固体電解質材料は、複数回実験を行っても、再現性良く合成できることが確認された。一方、図７右側に示すように、２θ＝３０°付近のピーク位置を詳細に確認すると、格子定数ａが、８．３２４８７（Å）～８．４２２（Å）まで変化することが確認された（０．０９７１３（Å）の変化）。

[0074] ここで、格子定数ａの変化が、ＳｉおよびＰの割合の変化で起こると仮定する。ＳｉおよびＰの割合をＳｉ：Ｐ＝１－ｋ：ｋとした場合、０．０９７１３（Å）の変化は、先行研究の結果（Hori, S., Suzuki, K., Hirayama, M., Kato, Y., Saito, T., Yonemura, M. & Kanno, R. (2014). Faraday Discuss. 176, 83-94.)に基づくと、図８に示すように、ｋが０．２５変化することに相当する。この変化は、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$における－０．１３≦ｘ≦０．１３に相当する。

[0075] 一方、格子定数ａの変化が、ＳおよびＯの割合の変化で起こると仮定する。ＳおよびＯの割合をＳ：Ｏ＝４－ｚ：ｚとした場合、０．０９７１３（Å）の変化は、先行研究の結果（Takada, K., Osada, M., Ohta, N., Inada, T., Kajiyama, A., Sasaki, H., Kondo, S., Watanabe, M. & Sasaki, T. (2005). Solid State Ionics 176, 2355-2359.および堀智、鈴木耕太、平山雅章

、菅野了次　粉粉末冶金協会　平成27年度春季講演大会（東京） 2-39A)に基づくと、図９（ａ）に示すように、ｚが０．２２５変化することに相当する。この変化は、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$における－０．１１≦ｚ≦０．１１に相当する。なお、図９（ｂ）に示すように、Li_3PS_3Oの格子定数ａは８．１７２０１（Å）であり、$Li_3PS_{3.2}O_{0.8}$の格子定数ａは８．２６２２６（Å）である。実施例１の結果およびこれらの考察から、$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）において、所望の効果が得られることが確認された。

[0076] ［サイクリックボルタンメトリ測定］

実施例１および比較例１～３で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、サイクリックボルタンメトリ（ＣＶ）測定を行った。具体的には、ＳＵＳ、硫化物固体電解質材料およびＬｉを積層したサンプル（厚さ１ｍｍ）を作製し、掃引速度１ｍＶ／ｓｅｃで測定した。その結果を図１０に示す。図１０に示すように、比較例１（Ｇｅ系）および比較例２（Ｓｎ系）では、＋０Ｖ付近のピーク（Ｌｉの溶解に対応するピーク）がほとんど確認されない。また、－０Ｖ付近の還元方向の電流は、Ｌｉ析出に相当するものではなく、硫化物固体電解質材料の分解に相当すると考えられる。

[0077] これに対して、比較例３（Ｓｉ系）および実施例１（Ｓｉ－Ｏ系）では、＋０Ｖ付近に、Ｌｉ溶解に対するピークが明確に確認できた。また、比較例３（Ｓｉ系）では、サイクルが進むにつれて、－０Ｖ付近のＬｉ析出に対応する電流値が減少した。これは、硫化物固体電解質材料およびＬｉの界面において、硫化物固体電解質材料の還元分解反応が生じ、サイクルが進むにつれて抵抗層が形成されたためであると考えられる。一方、実施例１（Ｓｉ－Ｏ系）では、サイクルが進んでも、－０Ｖ付近のＬｉ析出に対応する電流値の減少率が少なかった。そのため、硫化物固体電解質材料およびＬｉの間に安定な界面が形成されていることが示唆された。

[0078] ［充放電試験］

実施例１および比較例１～３で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、評価用電池を作製した。正極活物質層には、ＬｉＣｏＯ$_2$および比較例１で得られた硫化物固体電解質材料の合材を用い、固体電解質層には、比較例１～３で得られた硫化物固体電解質材料を用い、負極活物質層には、Ｌｉ箔を用いた。０．０６３６ｍＡ／ｃｍ^{2}の一定電流にて、２．５Ｖ－４．２Ｖの間で充放電試験を行った。初期放電容量およびクーロン効率の結果を図１１に示す。

[0079] 図１１に示すように、実施例１では、初期放電容量が９０ｍＡｈ／ｇであり、クーロン効率が８７％であり、いずれの値も比較例１～３より高かった。比較例１～３では、４価および５価のカチオンと、アニオンとのモル比が１：４であるが、実施例１では、４価および５価のカチオン（ＳｉおよびＰ）と、アニオン（ＳおよびＯ）とのモル比が１．０４：４である。カチオンおよびアニオンのモル比の違いが、初期放電容量およびクーロン効率の向上にも寄与している可能性が示唆された。

[0080] また、実施例１および比較例４～６で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、評価用電池を作製した。正極活物質層には、ＬｉＮｂＯ$_3$で表面を被覆したＬｉＣｏＯ$_2$、および、比較例５で得られた硫化物固体電解質材料の合材を用い、固体電解質層には、実施例１および比較例４～６で得られた硫化物固体電解質材料を用い、負極活物質層には、Ｌｉ箔を用いた。０．０１５ｍＡ／ｃｍ^2～０．０１９ｍＡ／ｃｍ^{2}の一定電流にて、２．５５Ｖ－４．２５Ｖの間で充放電試験を行った。電流値は、評価用電池毎に、Ｃレートが１／２０Ｃ相当となるように統一した。その結果を図１２に示す。図１２（ａ）に示すように、実施例１は、比較例４～６に比べて、良好な容量が得られた。また、図１２（ｂ）、（ｃ）に示すように、実施例１は、容量維持率（図１２（ｂ））およびサイクル効率（図１２（ｃ））が、ともに１００％に近い値を示した。

[0081] ［実施例２－１～２－３、比較例７－１、７－２］

原料組成物に含まれる原料の割合を、表１に示す組成が得られるように変

更したこと以外は、実施例１と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。これらの組成は、図１３に示す三元系において、ｙ＝０、ｚ＝０と固定し、ｘを可変にした場合の組成に該当する。得られた硫化物固体電解質材料に対してＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。測定方法は、上記と同様である。その結果を図１４に示す。図１４に示すように、実施例２－１～２－３（ｘ＝０．６５、０．７、０．７５）では、実施例１と同様に、Ｌｉイオン伝導性の高い結晶相Ａがほぼ単相で得られた。これに対して、比較例７－１、７－２（ｘ＝０．８、０．９）では、少なくとも主相として結晶相Ａは得られなかった。これらの結果から、０．６５≦ｘ≦０．７５の範囲において、結晶相Ａが得られることが確認された。

[0082] ［実施例３－１～３－６］

原料組成物に含まれる原料の割合を、表１に示す組成が得られるように変更したこと以外は、実施例１と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。これらの組成は、図１５に示す三元系において、ｘ＝０．７、ｚ＝０と固定し、ｙを可変にした場合の組成に該当する。なお、実施例３－３は、実施例１と同じ組成である。得られた硫化物固体電解質材料に対してＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。測定方法は、上記と同様である。その結果を図１６に示す。図１６に示すように、実施例３－１～３－６（ｙ＝－０．０２５～０．１）では、実施例１と同様に、Ｌｉイオン伝導性の高い結晶相Ａがほぼ単相で得られた。これらの結果から、－０．０２５≦ｙ≦０．１の範囲において、結晶相Ａが得られることが確認された。

[0083] ［実施例４－１、４－２、比較例８－１～８－３］

原料組成物に含まれる原料の割合を、表１に示す組成が得られるように変更したこと以外は、実施例１と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。これらの組成は、図１７に示す三元系において、ｘ＝０．７、ｙ＝０と固定し、ｚを可変にした場合（図示しない方向に可変した場合）の組成に該当する。得られた硫化物固体電解質材料に対してＸ線回折（ＸＲＤ）測定を行った。測定方法は、上記と同様である。その結果を図１８に示す。図１８に示す

ように、実施例４－１、４－２（ｚ＝－０．２～０）では、実施例１と同様に、Ｌｉイオン伝導性の高い結晶相Ａがほぼ単相で得られた。これに対して、比較例８－１～８－３（ｘ＝０．４、０．２、－０．４）では、少なくとも主相として結晶相Ａは得られなかった。これらの結果から、－０．２≦ｚ≦０の範囲において、結晶相Ａが得られることが確認された。

[0084] ［実施例５－１、５－２］

原料組成物に含まれる原料の割合を、表１に示す組成が得られるように変更したこと以外は、実施例１と同様にして硫化物固体電解質材料を得た。実施例５－１の組成は、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$におけるｘ＝０．６５、ｙ＝０．０２５、ｚ＝０の組成に該当する。実施例５－２の組成は、$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$におけるｘ＝０．７５、ｙ＝０．０２５、ｚ＝０の組成に該当する。

[0085] [表1]

	$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$ a=1−x+y			具体的な組成				
	x	y	z	Li	Si	P	S	O
実施例2-1	0.65	0	0	3.35	0.35	0.65	3.3	0.7
実施例2-2	0.7	0	0	3.3	0.3	0.7	3.4	0.6
実施例2-3	0.75	0	0	3.25	0.25	0.75	3.5	0.5
比較例7-1	0.8	0	0	3.2	0.2	0.8	3.6	0.4
比較例7-2	0.9	0	0	3.1	0.1	0.9	3.8	0.2
実施例3-1	0.7	-0.025	0	3.4	0.275	0.7	3.45	0.55
実施例3-2	0.7	0	0	3.3	0.3	0.7	3.4	0.6
実施例3-3	0.7	0.04	0	3.14	0.34	0.7	3.32	0.68
実施例3-4	0.7	0.05	0	3.1	0.35	0.7	3.3	0.7
実施例3-5	0.7	0.075	0	3	0.375	0.7	3.25	0.75
実施例3-6	0.7	0.1	0	2.9	0.4	0.7	3.2	0.8
比較例8-1	0.7	0	0.4	3.3	0.3	0.7	3	1
比較例8-2	0.7	0	0.2	3.3	0.3	0.7	3.2	0.8
実施例4-1	0.7	0	0	3.3	0.3	0.7	3.4	0.6
実施例4-2	0.7	0	-0.2	3.3	0.3	0.7	3.6	0.4
比較例8-3	0.7	0	-0.4	3.3	0.3	0.7	3.8	0.2
実施例5-1	0.65	0.025	0	3.25	0.375	0.65	3.25	0.75
実施例5-2	0.75	0.025	0	3.15	0.275	0.75	3.45	0.55

[0086] 図１４、図１６、図１８に示すように、各実施例において、同様のＸＲＤ図形が得られ、同様の格子定数が得られた。そのため、これらの硫化物固体

電解質材料は、Ｌｉイオン伝導性が高い結晶相Ａを有し、結晶構造中にＳｉ元素およびＯ元素を含むことが確認された。一方、各実施例においては、組成が異なるにも関わらず、同様のＸＲＤ図形が得られた。その理由として、（Ａ）結晶構造内のＳｉ／Ｐの比、または、Ｓ／Ｏの比が異なる固溶体が得られている可能性、（Ｂ）微量不純物が生成している可能性、の両方またはいずれか一方が考えられる。固体化学の観点から考えると、組成およびＸＲＤ図形の変化の程度が、各実施例で示した程度である限りにおいて、(Ａ)および(Ｂ)によって耐還元性が損なわれないと考えられる。

[0087] 実際に、実施例で得られた幾つかの硫化物固体電解質材料を固体電解質層として用いて、評価用電池を作製した。具体的には、正極活物質層には、ＬｉCoO_2を用い、固体電解質層には、実施例で得られた硫化物固体電解質材料を用い、負極活物質層には、Ｌｉ箔を用いた。その結果を図１９に示す。図１９に示すように、いずれの実施例においても、良好な耐還元性が示された。このように、(Ａ)および(Ｂ)によって耐還元性を損なわれないことが確認された。

符号の説明

[0088] １ … 正極活物質層

２ … 負極活物質層

３ … 電解質層

４ … 正極集電体

５ … 負極集電体

６ … 電池ケース

１０ … 電池

請求の範囲

[請求項1] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、

$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項2] ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝３０．２６°±１．００°の位置にピークを有し、

$Li_{(3.14-x)}Si_{(0.34-x)}P_{(0.70+x)}S_{(3.32-z)}O_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項3] Ｌｉ元素およびＳ元素から構成される八面体Ｏと、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_1$と、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_2$とを有し、前記四面体$Ｔ_1$および前記八面体Ｏは稜を共有し、前記四面体$Ｔ_2$および前記八面体Ｏは頂点を共有する結晶構造を含有し、

前記八面体Ｏ、前記四面体$Ｔ_1$および前記四面体$Ｔ_2$の少なくとも一つは、前記Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されており、

$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$（ａ＝１－ｘ＋ｙ、０．６５≦ｘ≦０．７５、－０．０２５≦ｙ≦０．１、－０．２≦ｚ≦０）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項4] Ｌｉ元素およびＳ元素から構成される八面体Ｏと、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_1$と、Ｐ元素およびＳｉ元素の少なくとも一方の元素、ならびに、Ｓ元素から構成される四面体$Ｔ_2$とを有し、前記四面体$Ｔ_1$およ

び前記八面体Ｏは稜を共有し、前記四面体$Ｔ_2$および前記八面体Ｏは頂点を共有する結晶構造を含有し、

前記八面体Ｏ、前記四面体$Ｔ_1$および前記四面体$Ｔ_2$の少なくとも一つは、前記Ｓ元素の一部がＯ元素に置換されており、

$Ｌｉ_{(3.14-x)}Ｓｉ_{(0.34-x)}Ｐ_{(0.70+x)}Ｓ_{(3.32-z)}Ｏ_{(0.68+z)}$（－０．１３≦ｘ≦０．１３、－０．１１≦ｚ≦０．１１）の組成を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項5] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一つが、請求項１から請求項４までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池。

[請求項6] 請求項１から請求項４までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法であって、

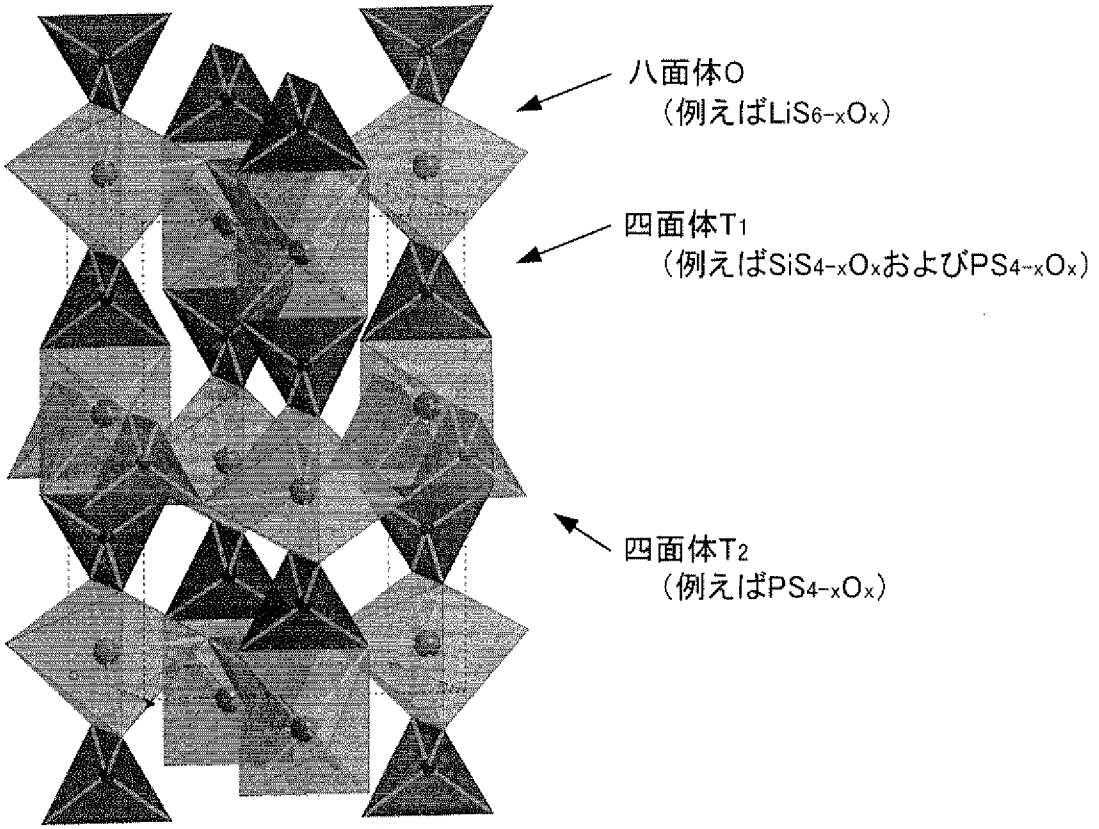
前記硫化物固体電解質材料の構成成分を含有する原料組成物に対してメカニカルミリングを行い、前駆体材料を得るメカニカルミリング工程と、

前記前駆体材料を加熱により溶融させ、急冷することで、前記硫化物固体電解質材料を得る溶融急冷工程と、

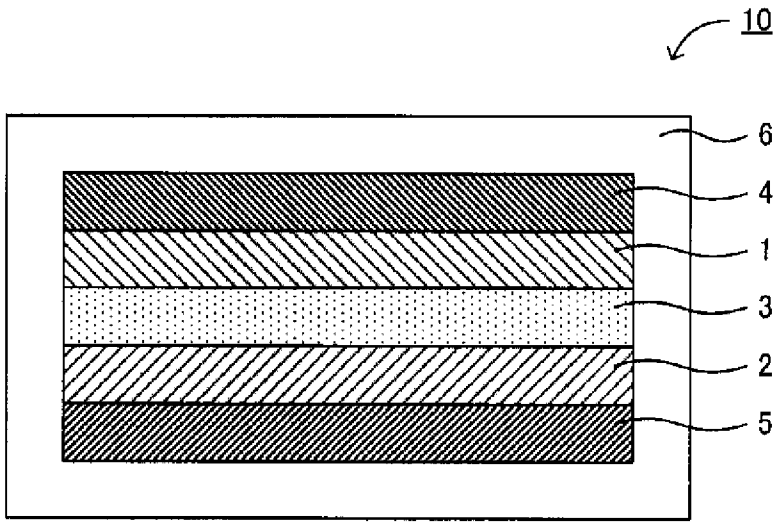
を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[請求項7] 前記溶融急冷工程における加熱温度が、８００℃～１１００℃の範囲内であることを特徴とする請求項６に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

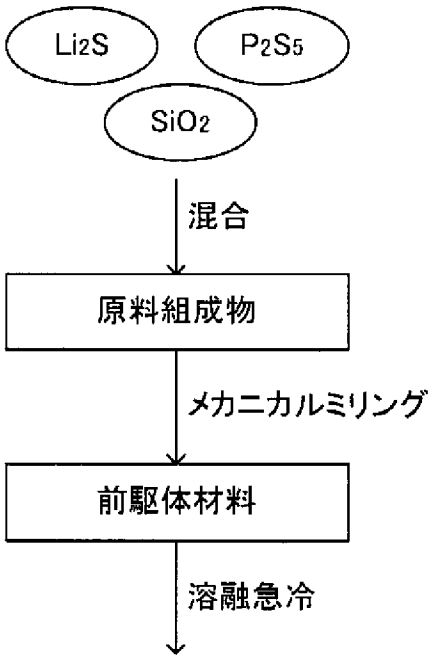
[図1]


八面体O
（例えばLiS6-xOx）
四面体T1
（例えばSiS4-xOxおよびPS4-xOx）
四面体T2
（例えばPS4-xOx）

[図2]

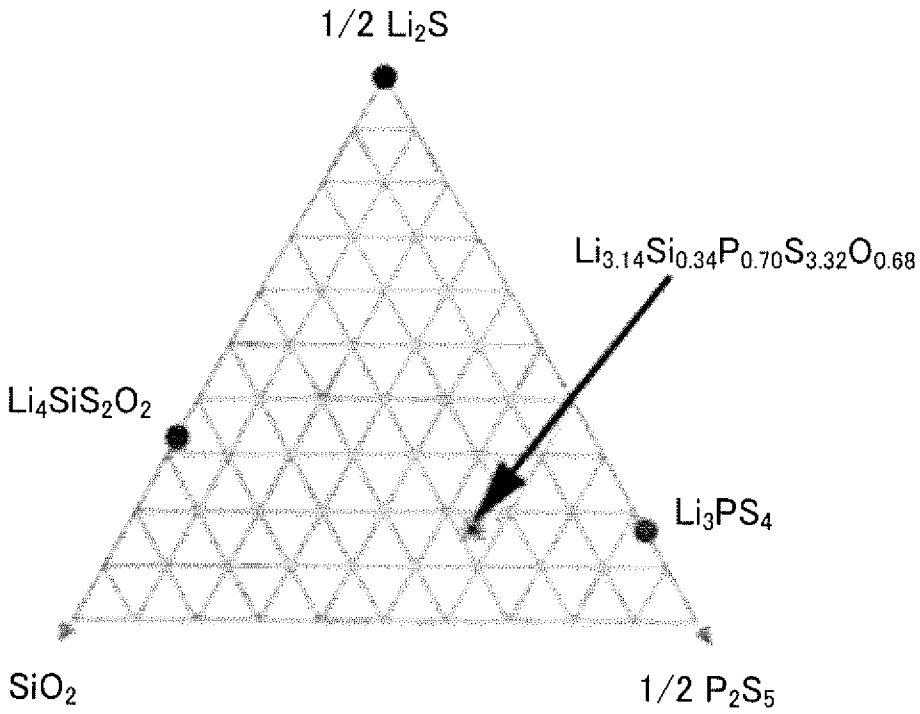

10
6
4
1
3
2
5

[図3]

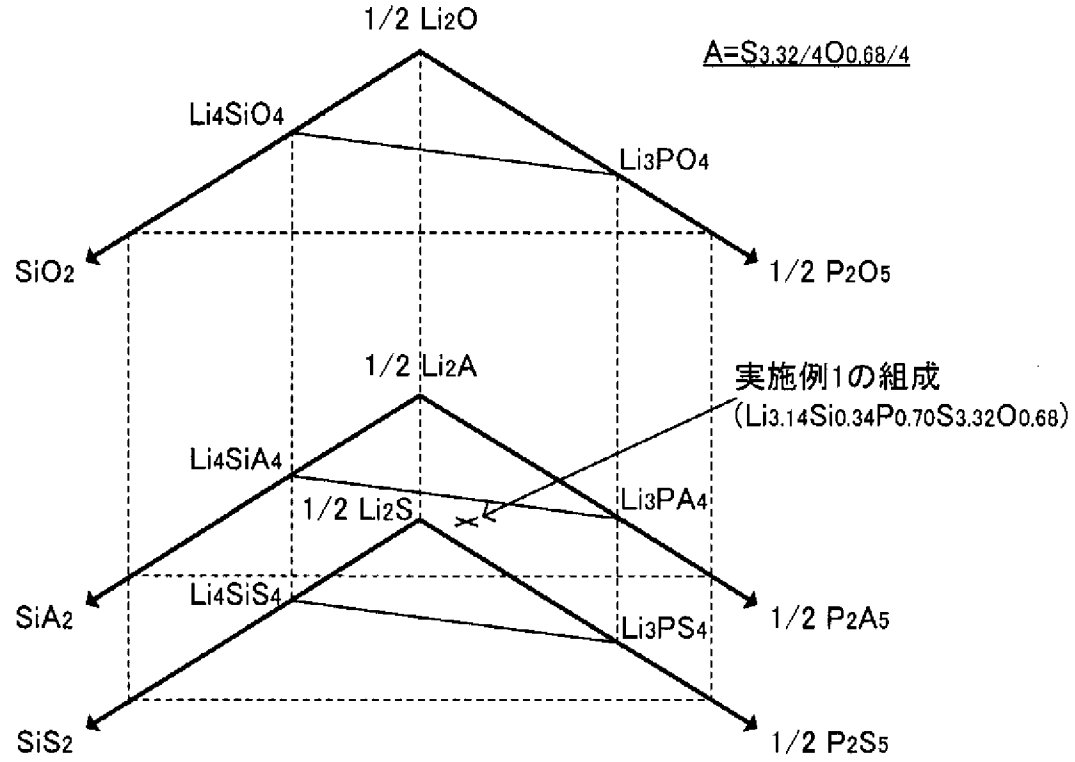


硫化物固体電解質材料

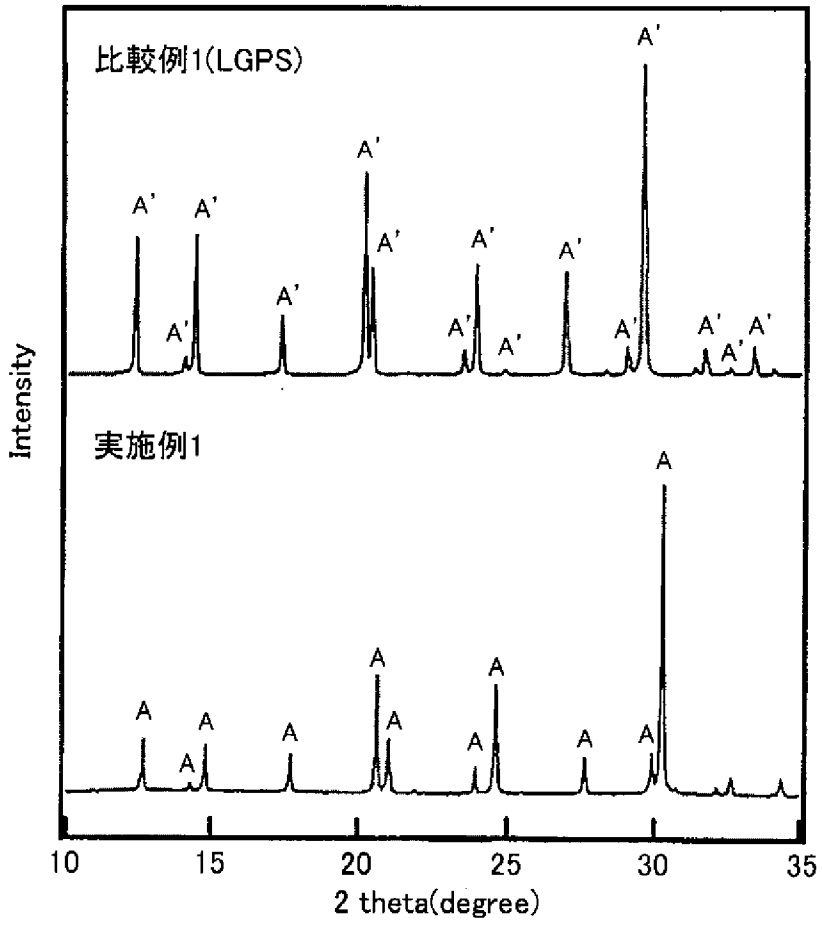
[図4]



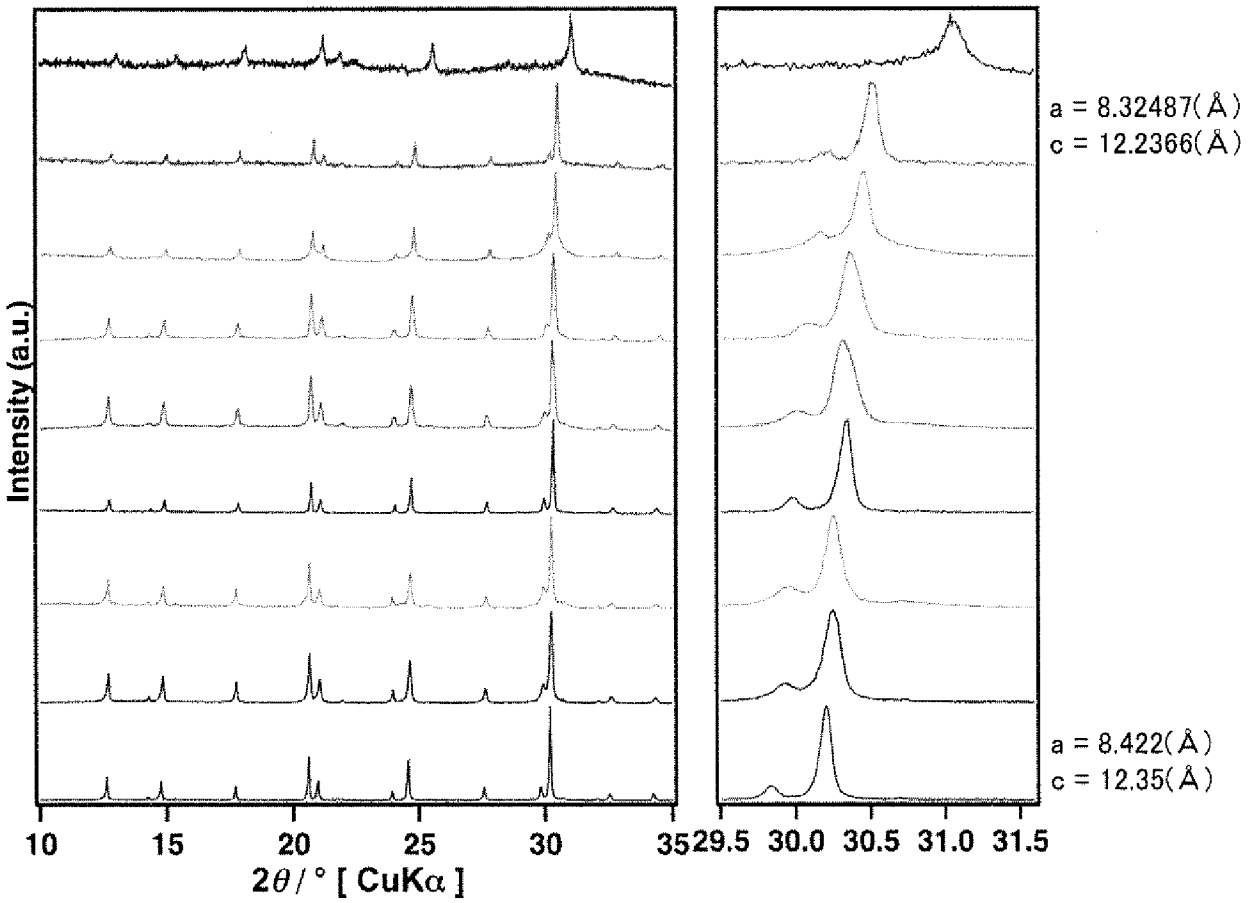
[図5]


1/2 Li2O
A=S3.32/4O0.68/4
Li4SiO4
Li3PO4
SiO2
1/2 P2O5
1/2 Li2A
実施例1の組成
(Li3.14Si0.34P0.70S3.32O0.68)
Li4SiA4
Li3PA4
1/2 Li2S
Li4SiS4
SiA2
Li3PS4
1/2 P2A5
SiS2
1/2 P2S5

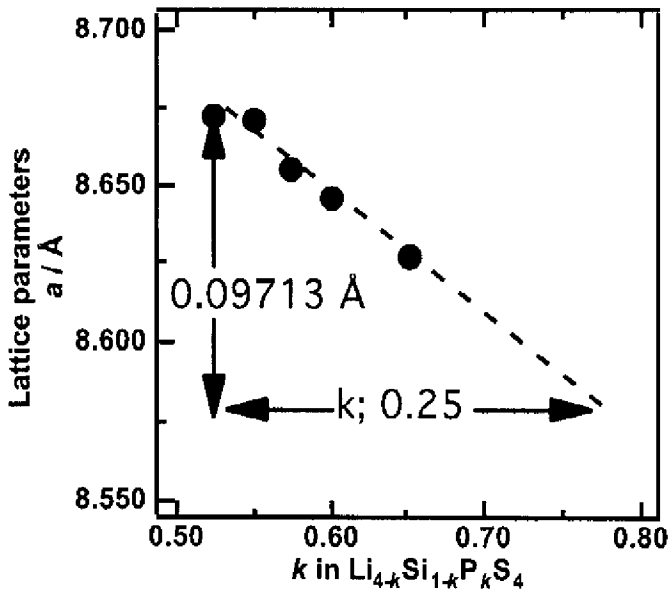
[図6]


比較例1(LGPS)
実施例1
Intensity
10
15
20
25
30
35
2 theta(degree)

[図7]

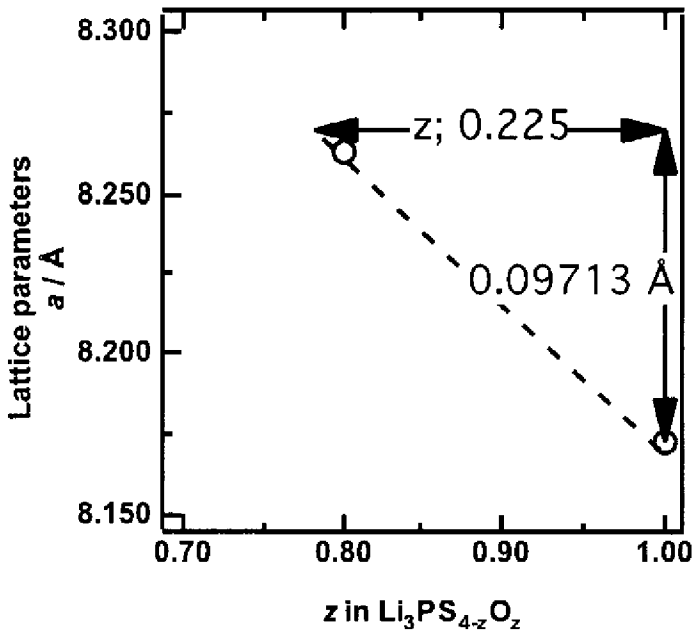

Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
29.5
30.0
30.5
31.0
31.5
2θ / ° [CuKα]
a = 8.32487(Å)
c = 12.2366(Å)
a = 8.422(Å)
c = 12.35(Å)

[図8]

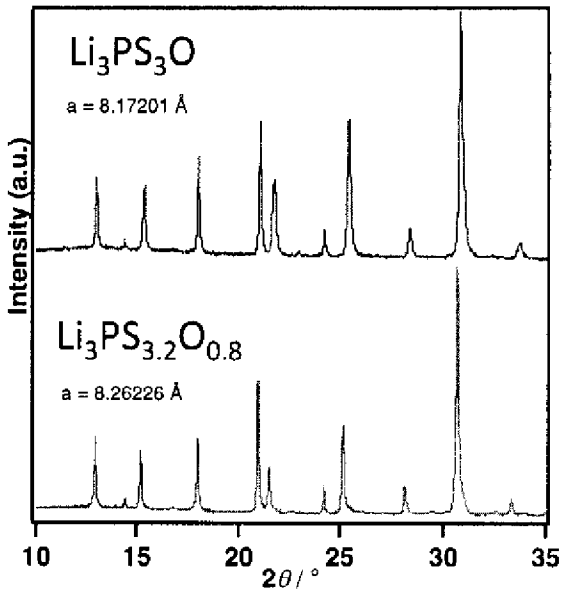

8.700
8.650
8.600
8.550
Lattice parameters a / Å
0.09713 Å
k; 0.25
0.50
0.60
0.70
0.80
k in Li4-kSi1-kPkS4

[図9]

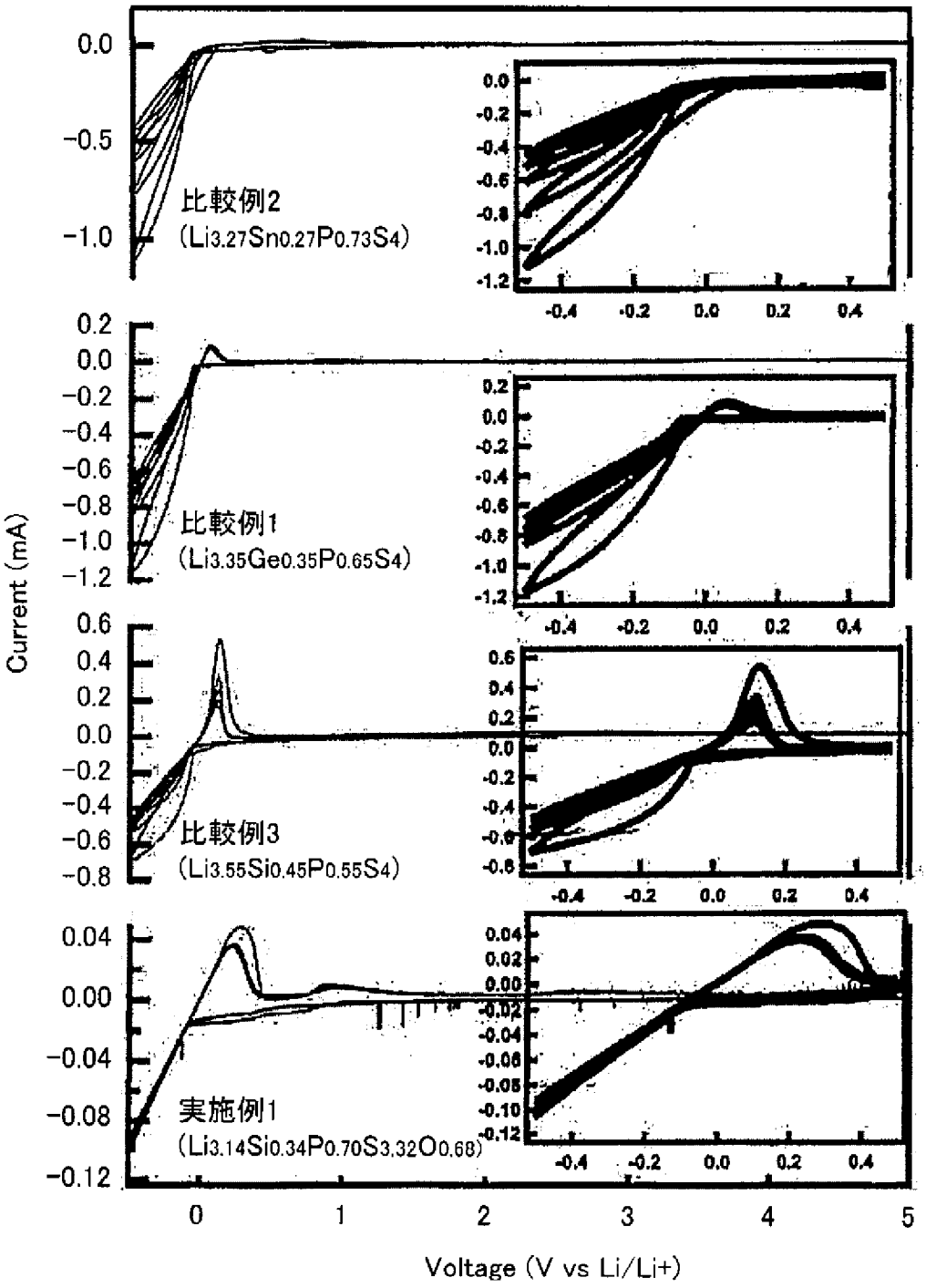
(a)


8.300
8.250
8.200
8.150
Lattice parameters a / Å
z; 0.225
0.09713 Å
0.70
0.80
0.90
1.00
z in Li3PS4-zOz

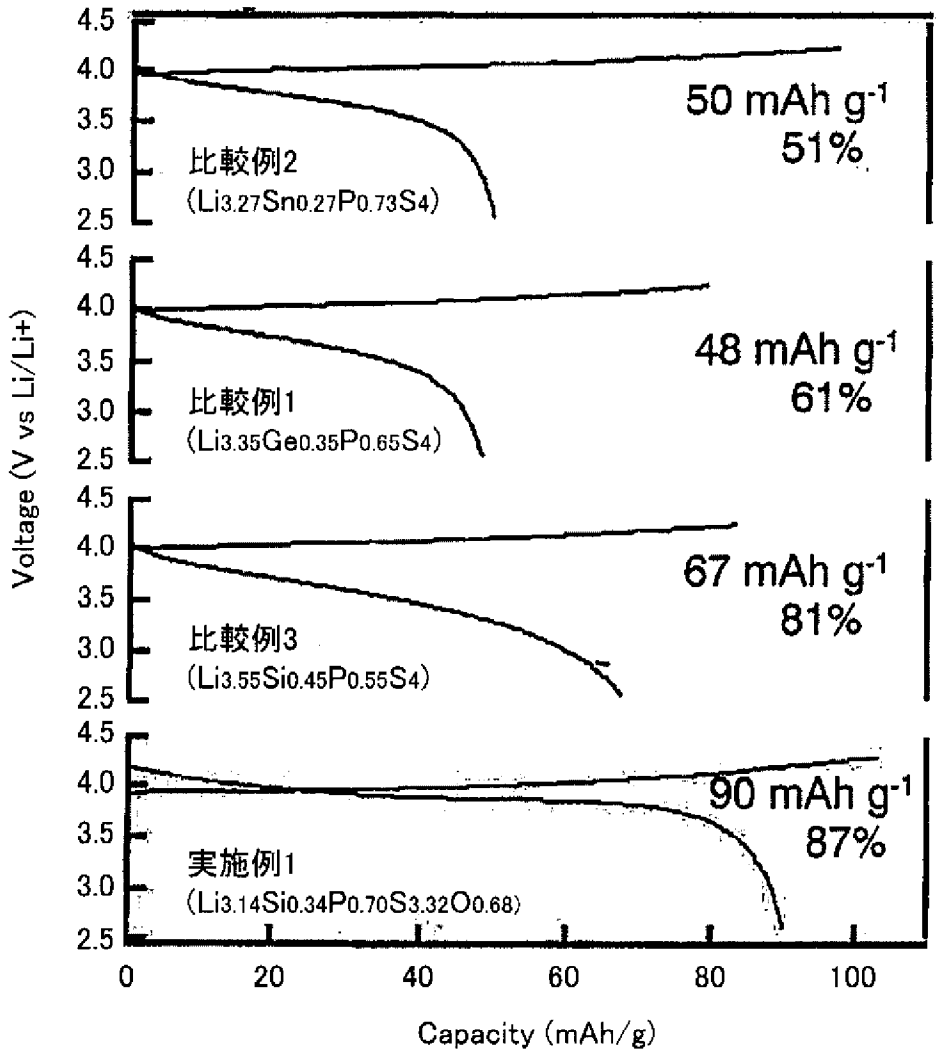
(b)


Li3PS3O
a = 8.17201 Å
Li3PS3.2O0.8
a = 8.26226 Å
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
2θ / °

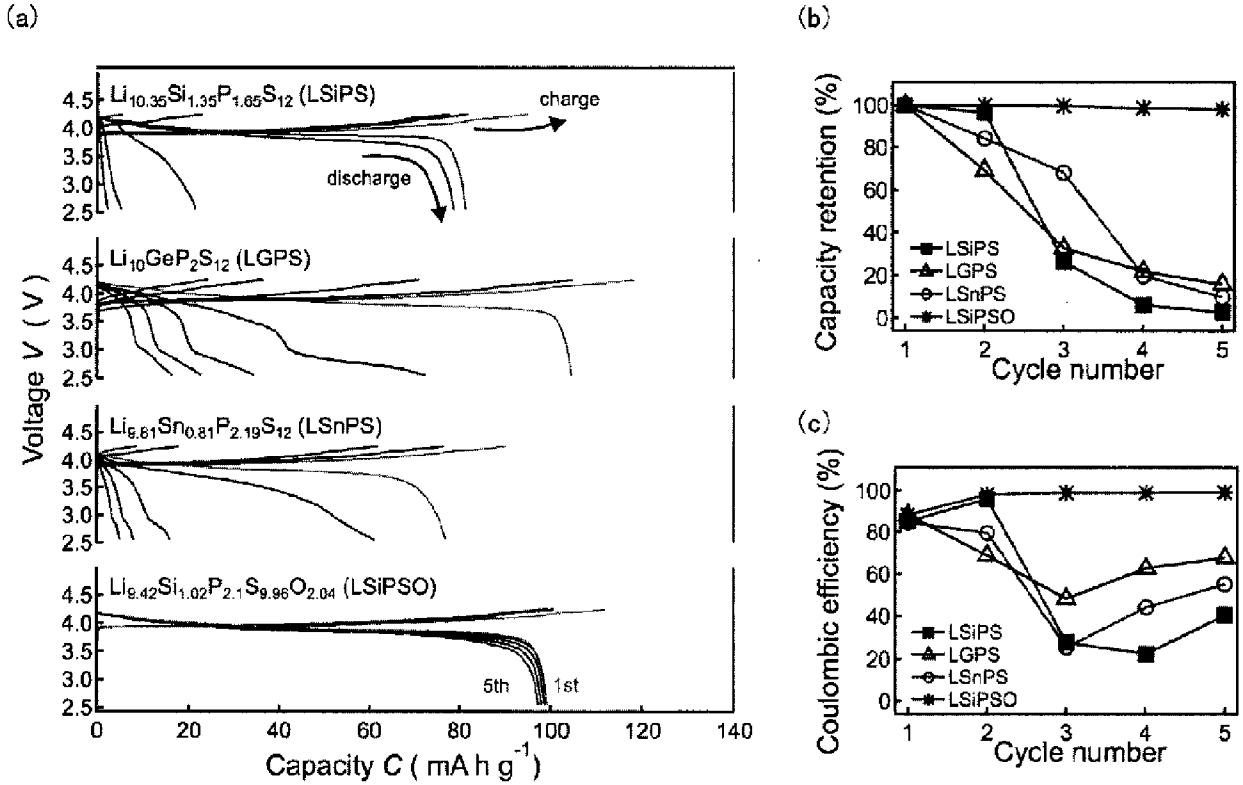
[図10]


比較例2
(Li3.27Sn0.27P0.73S4)
比較例1
(Li3.35Ge0.35P0.65S4)
比較例3
(Li3.55Si0.45P0.55S4)
実施例1
(Li3.14Si0.34P0.70S3.32O0.68)
Current (mA)
Voltage (V vs Li/Li+)

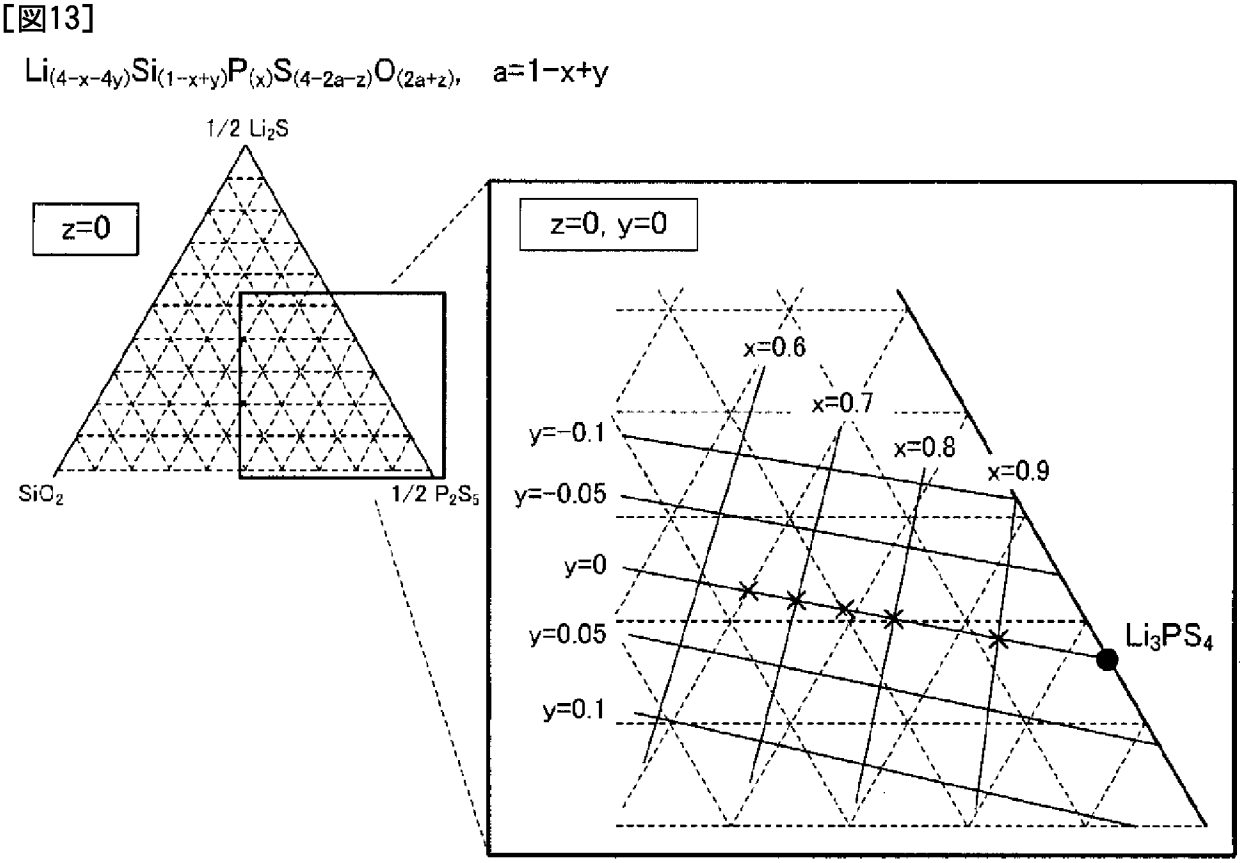
[図11]


50 mAh g-1
51%
比較例2
(Li3.27Sn0.27P0.73S4)
48 mAh g-1
61%
比較例1
(Li3.35Ge0.35P0.65S4)
67 mAh g-1
81%
比較例3
(Li3.55Si0.45P0.55S4)
90 mAh g-1
87%
実施例1
(Li3.14Si0.34P0.70S3.32O0.68)
Voltage (V vs Li/Li+)
Capacity (mAh/g)

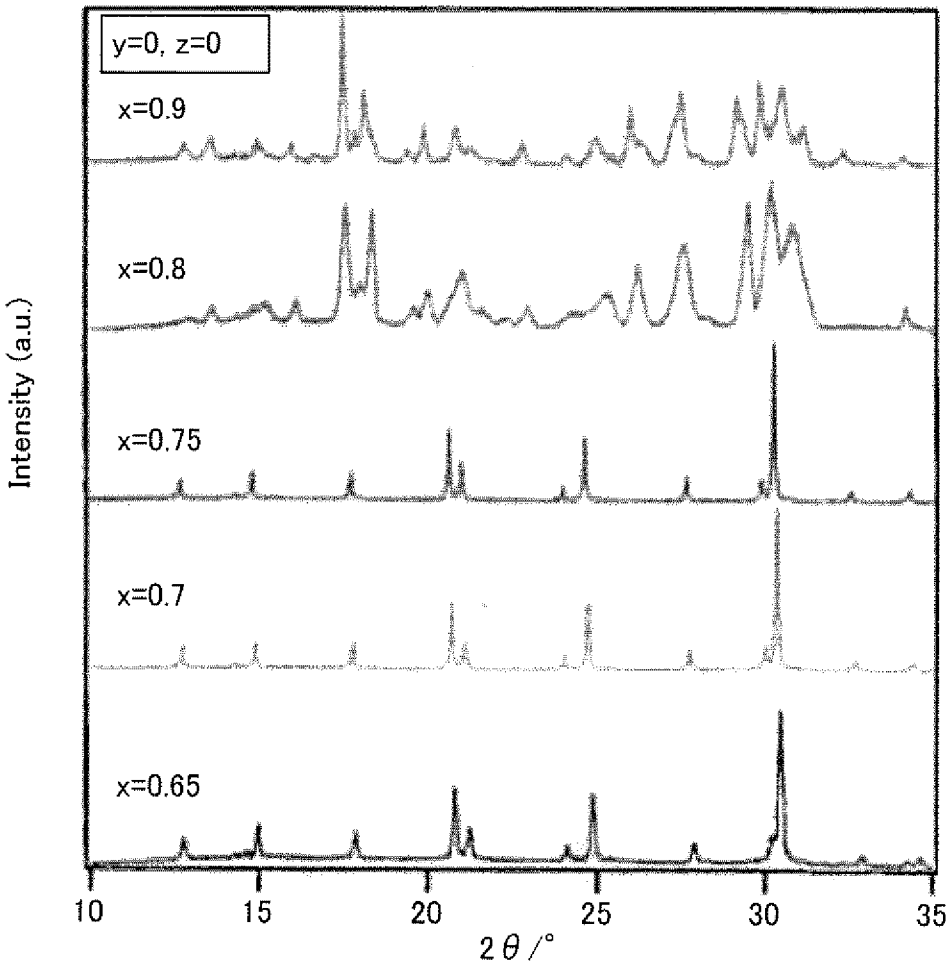
[図12]


(a)
Li10.35Si1.35P1.65S12 (LSiPS)
charge
discharge
Li10GeP2S12 (LGPS)
Li9.61Sn0.81P2.19S12 (LSnPS)
Li9.42Si1.02P2.1S9.96O2.04 (LSiPSO)
5th
1st
Voltage V (V)
Capacity C (mA h g-1)
(b)
Capacity retention (%)
LSiPS
LGPS
LSnPS
LSiPSO
Cycle number
(c)
Coulombic efficiency (%)
LSiPS
LGPS
LSnPS
LSiPSO
Cycle number

[図13]

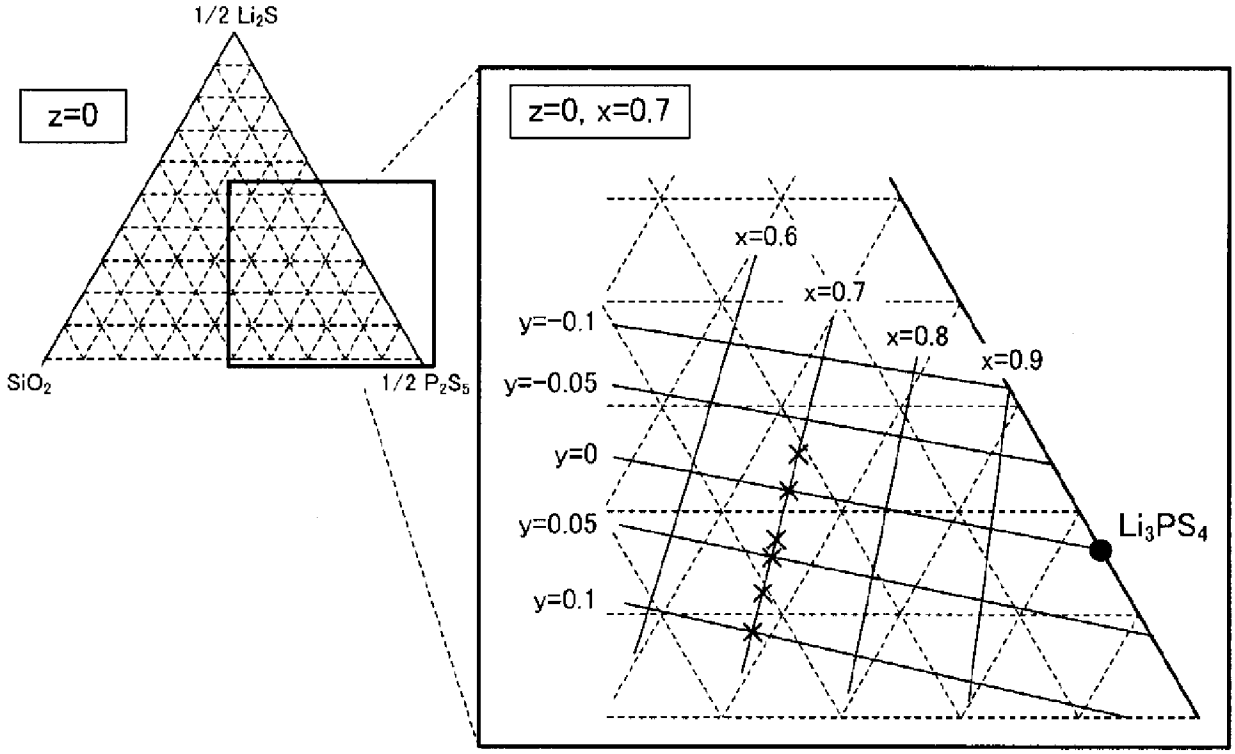

$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$, a=1−x+y
1/2 Li_2S
z=0
SiO_2
1/2 P_2S_5
z=0, y=0
x=0.6
x=0.7
x=0.8
x=0.9
y=−0.1
y=−0.05
y=0
y=0.05
y=0.1
Li_3PS_4

[図14]

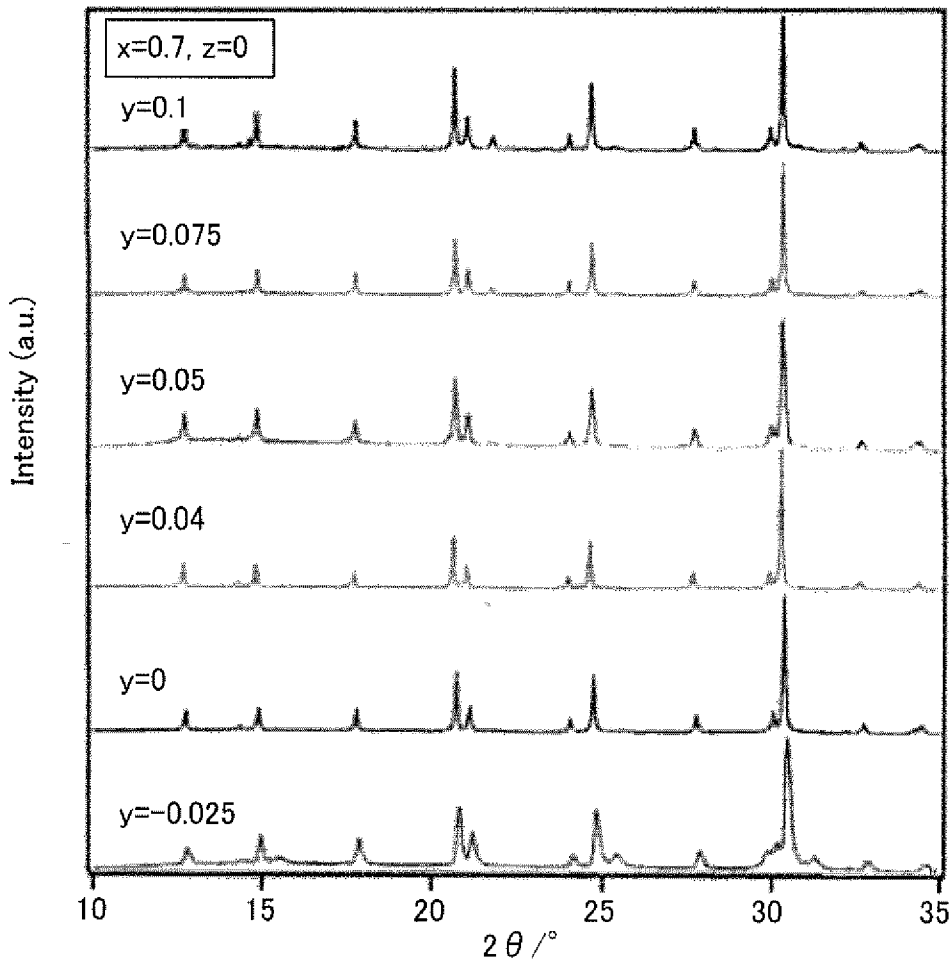

y=0, z=0
x=0.9
x=0.8
x=0.75
x=0.7
x=0.65
Intensity (a.u.)
10
15
20
25
30
35
2θ/°

[図15]

$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$, a=1−x+y

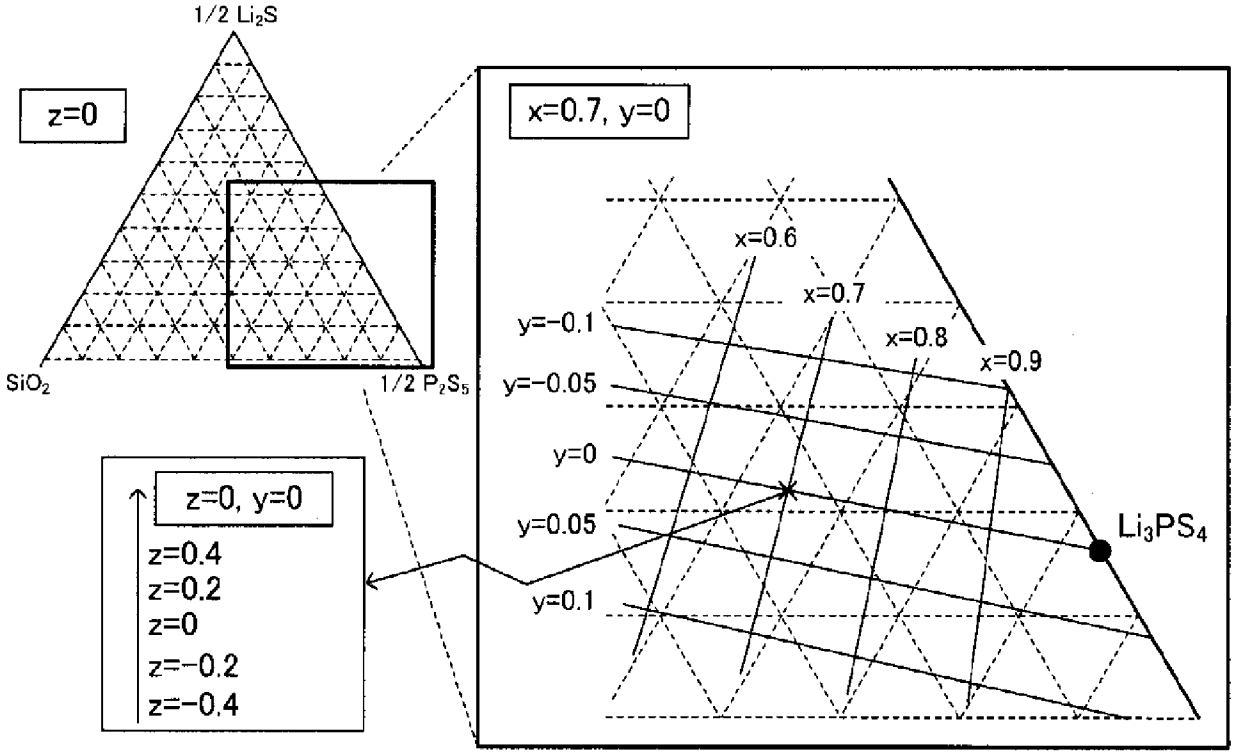


[図16]

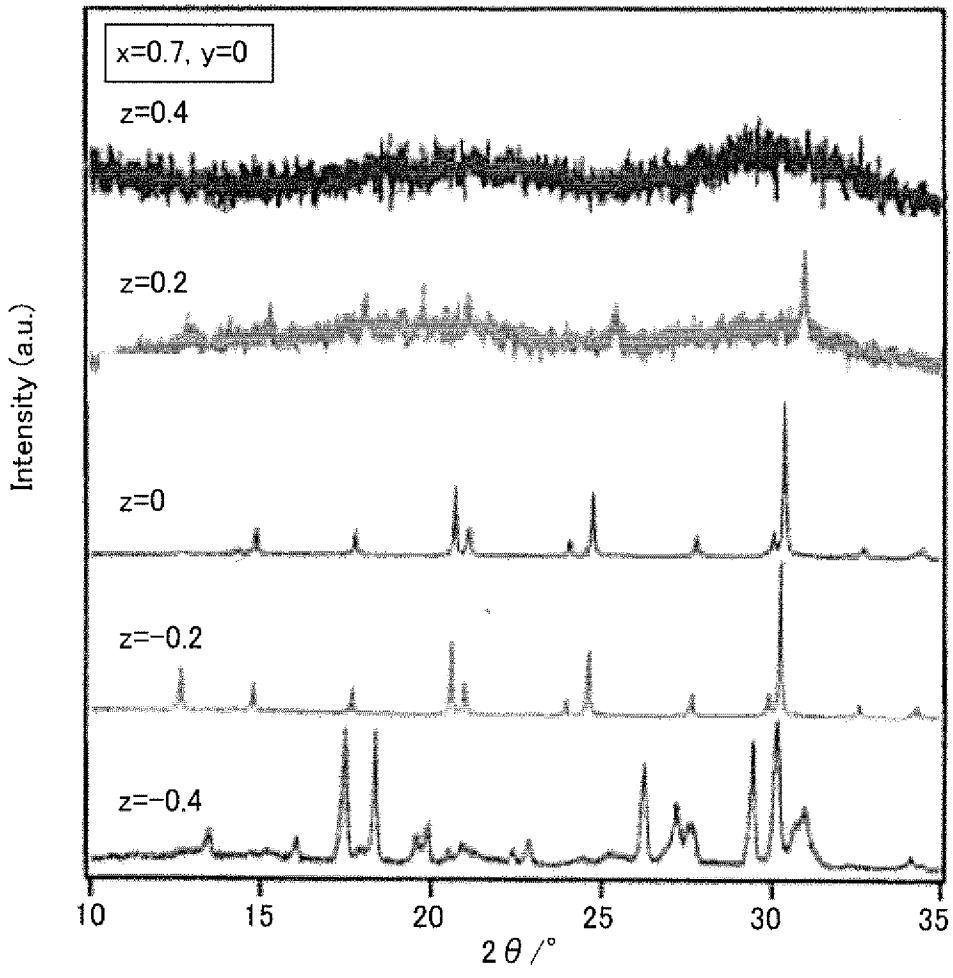


[図17]

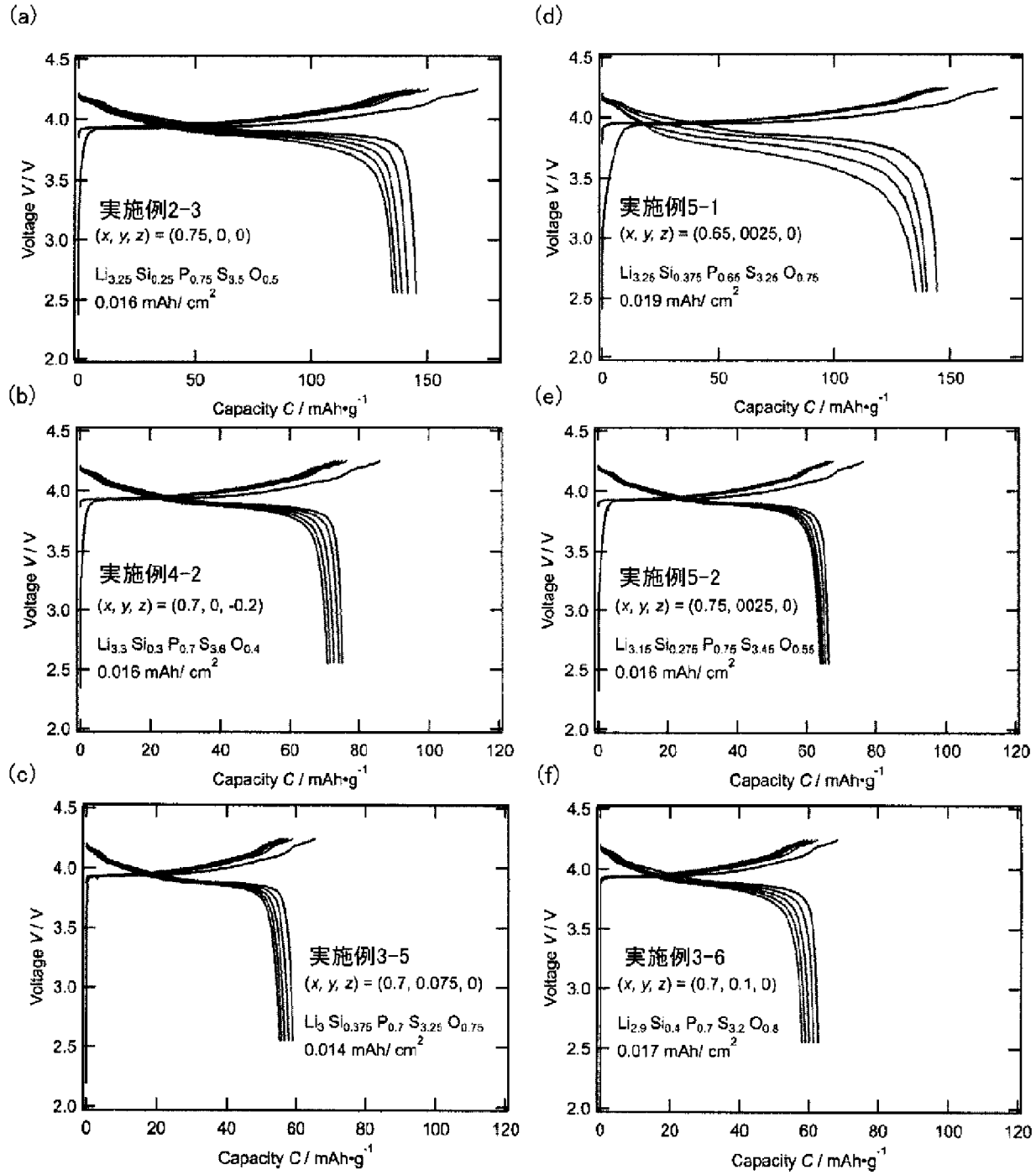
$Li_{(4-x-4y)}Si_{(1-x+y)}P_{(x)}S_{(4-2a-z)}O_{(2a+z)}$, a=1−x+y



[図18]



[図19]


(a)
実施例2-3
(x, y, z) = (0.75, 0, 0)
Li3.25 Si0.25 P0.75 S3.5 O0.5
0.016 mAh/ cm2
(b)
実施例4-2
(x, y, z) = (0.7, 0, -0.2)
Li3.3 Si0.3 P0.7 S3.8 O0.4
0.016 mAh/ cm2
(c)
実施例3-5
(x, y, z) = (0.7, 0.075, 0)
Li3 Si0.375 P0.7 S3.25 O0.75
0.014 mAh/ cm2
(d)
実施例5-1
(x, y, z) = (0.65, 0025, 0)
Li3.25 Si0.375 P0.65 S3.25 O0.75
0.019 mAh/ cm2
(e)
実施例5-2
(x, y, z) = (0.75, 0025, 0)
Li3.15 Si0.275 P0.75 S3.45 O0.55
0.016 mAh/ cm2
(f)
実施例3-6
(x, y, z) = (0.7, 0.1, 0)
Li2.9 Si0.4 P0.7 S3.2 O0.8
0.017 mAh/ cm2
Voltage V / V
Capacity C / mAh•g-1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01B1/06(2006.01)i, *C01B33/00*(2006.01)i, *H01B1/10*(2006.01)i, *H01B13/00*(2006.01)i, *H01M4/62*(2006.01)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)
H01B1/06, C01B33/00, H01B1/10, H01B13/00, H01M4/62, H01M10/0562

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/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

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 2013-177288 A (Tokyo Institute of Technology), 09 September 2013 (09.09.2013), claims; paragraphs [0008] to [0009], [0045] to [0046], [0055], [0058], [0085] to [0086]; example 1; table 1; fig. 5(a) & US 2015/0037687 A1 claims 30 to 45; paragraphs [0009] to [0010], [0065] to [0066], [0075], [0078], [0116] to [0117]; example 1; table 1; fig. 5A & WO 2013/118723 A1 & DE 112013000854 T & CN 104185873 A & KR 10-2014-0117467 A	1,3,5 2,4,6-7

☒ 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
15 September 2016 (15.09.16)	27 September 2016 (27.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-135216 A (Toyota Motor Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims; paragraphs [0012], [0031], [0037] to [0038]; examples 1-1 to 1-3, 2, 3 & US 2015/0372345 A1 claims 9 to 20; paragraphs [0013], [0042], [0047] to [0048]; examples 1-1 to 1-3, 2, 3 & WO 2014/109191 A1 & DE 112013006405 T & CN 104885288 A & KR 10-2015-0092256 A	1-7
A	JP 2013-149599 A (Tokyo Institute of Technology), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; paragraphs [0041] to [0049]; examples 4 to 6; fig. 11 to 13 & US 2014/0363745 A1 claims 1 to 8; paragraphs [0058] to [0062]; examples 4 to 6; fig. 11 to 13 & WO 2013/094757 A1 & EP 2797152 A1 & CN 103999279 A & KR 10-2014-0103957 A	1-7
A	JP 2007-273217 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; table 1; fig. 1 (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６９７１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06(2006.01)i, C01B33/00(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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））

Int.Cl.　H01B1/06, C01B33/00, H01B1/10, H01B13/00, H01M4/62, 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　１９７１－２０１６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

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)
CAplus/REGISTRY (STN)

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
X A	JP 2013-177288 A (国立大学法人東京工業大学) 2013.09.09, 特許請求の範囲、段落０００８－０００９、００４５－００４６、００５５、００５８、００８５－００８６、実施例１、表１、図５（ａ）& US 2015/0037687 A1、請求項３０－４５、段落０００９－００１０、００６５－００６６、００７５、００７８、０１１６－０１１７、実施例１、表１、図５Ａ & WO 2013/118723 A1 & DE 112013000854 T & CN 104185873 A & KR 10-2014-0117467 A	１、３、５ ２、４、６－７

☑　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
「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
１５．０９．２０１６	２７．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９８３６
松嶋　秀忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
Ａ	JP 2014-135216 A（トヨタ自動車株式会社）2014.07.24，特許請求の範囲、段落００１２、００３１、００３７－００３８、実施例１－１～１－３、実施例２、３ & US 2015/0372345 A1、請求項９－２０、段落００１３、００４２、００４７－００４８、実施例１－１～１－３、実施例２、３ & WO 2014/109191 A1 & DE 112013006405 T & CN 104885288 A & KR 10-2015-0092256 A	１－７
Ａ	JP 2013-149599 A（国立大学法人東京工業大学）2013.08.01，特許請求の範囲、段落００４１－００４９、実施例４－６、図１１－１３ & US 2014/0363745 A1、請求項１－８、段落００５８－００６２、実施例４－６、図１１－１３ & WO 2013/094757 A1 & EP 2797152 A1 & CN 103999279 A & KR 10-2014-0103957 A	１－７
Ａ	JP 2007-273217 A（出光興産株式会社）2007.10.18，特許請求の範囲、表１、図１（ファミリーなし）	１－７