

(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 12 月 22 日(22.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/204253 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 6/18* (2006.01)
C01B 25/14 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068009
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 16 日(16.06.2016)
- (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 2015-122371 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015) 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: 佐藤 淳(SATO, Atsushi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 千賀実(SENKA, Minoru); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 相田 真男(AIDA, Masao); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S

ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

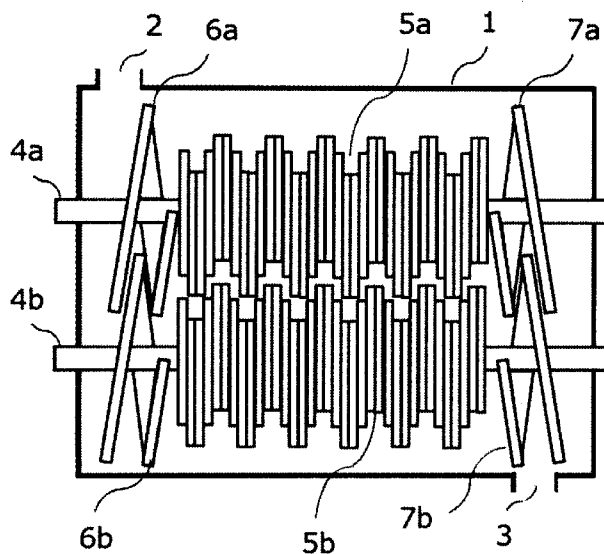
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 固体電解質の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention can, with excellent productivity and mass-productivity, provide amorphous and crystalline solid electrolytes. Provided is a solid electrolyte production method that includes using a multi-axis kneading machine to react two or more solid raw materials so as to obtain an amorphous solid electrolyte. Also provided is a crystalline solid electrolyte production method that includes obtaining the amorphous solid electrolyte and heating said solid electrolyte.

(57) 要約: 本発明は、非晶質及び結晶性の固体電解質を、優れた生産性及び量産性で提供しうる、多軸混練機を用いて、2 種以上の固体原料を反応させ、非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法、並びに該非晶質の固体電解質を得ること、及び該固体電解質を加熱すること、を含む結晶性の固体電解質の製造方法を提供する。

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： 固体電解質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器、並びに通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。従来、このような用途に用いられる電池において可燃性の有機溶媒を含む電解液が用いられていたが、電池内に可燃性の有機溶媒を用いることなく、電池を全固体化することで、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト、生産性に優れるものとして、電解液を固体電解質層に換えた電池の開発が行われている。

[0003] 固体電解質層に用いられる固体電解質を製造する方法としては、原料を遊星ボールミル等を用いてメカニカルミリングする方法、高温で原料を熔融して製造する方法等が知られている（例えば、特許文献1）。また、工業生産、量産性に優れる方法として、炭化水素系有機溶媒を加えた状態で、原料を接触させる、あるいはメカニカルミリング処理する方法が提案されている（例えば、特許文献2、3）。さらに、特許文献4には、スクリーを備え、原料を圧縮する圧縮部、圧縮した原料を加熱して溶融体にする溶融部を有する固体電解質ガラスの製造装置が開示されている（例えば、特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-134937号公報

特許文献2：特開2009-110920号公報

特許文献3：国際公開第2009/047977号パンフレット

特許文献4：特開2012-96973号公報

図面の簡単な説明

[0005] [図1]本発明で用い得る多軸混練機の回転軸の中心で破断した平面図である。

[図2]本発明で用い得る多軸混練機の回転軸のパドルが設けられる部分の、該回転軸に対して垂直に破断した平面図である。

[図3]実施例1で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

[図4]実施例2で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

[図5]実施例3で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

[図6]実施例4で得られた非晶質の固体電解質のX線解析スペクトルである。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のメカニカルミリングする方法、あるいは高温で原料を溶融する方法では、特殊な設備を必要とするため、生産性、量産性に適しているとはいえない。特許文献2及び3に記載の、炭化水素系有機溶媒を用いた方法は、有機溶媒を用いるため、溶媒の乾燥、回収工程が必要となり、プロセスが複雑化する場合があった。

また、特許文献4に記載の製造装置では、圧縮した原料を溶融体とするには600℃以上、例えば Li_3PS_4 を製造する場合には800℃程度（特許文献4，明細書段落〔0031〕）という高温を要する。そのため、該製造装置のスクリーといった稼動部は高クロム鋼により構成されているものの、圧縮部の圧力、溶融部の高温に晒されるため、材料の強度の低下が生じることになる。また、特殊な加熱設備も必要であり、エネルギーの使用量も過大となるため、優れた生産性、量産性を有しているとはいえない。

[0007] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、生産性及び量産性に優れる非晶質及び結晶性の固体電解質の製造方法、並びに多軸混練機を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の発明により当該課題を解決できることを見出した。

[0009] [1] 多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の固体

電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。

[2] 前記反応時の温度が、前記非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である上記[1]に記載の固体電解質の製造方法。

[3] 前記反応を、冷却しつつ行う、上記[1]又は[2]に記載の固体電解質の製造方法。

[4] 前記反応が、固体状態で行われる上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

[5] 前記固体原料が、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

[6] 前記固体原料が、リチウム化合物及びリチウム金属単体の少なくとも1つと、リン化合物及びリン単体の少なくとも1つとを含む、上記[5]に記載の固体電解質の製造方法。

[7] 前記固体原料が、硫化リチウムと硫化リンとを含む、上記[5]又は[6]に記載の固体電解質の製造方法。

[8] 前記固体原料が、さらにハロゲン元素を含む、上記[5]～[7]のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法。

[9] 前記ハロゲン元素が、臭素及びヨウ素の少なくとも1種である、上記[8]に記載の固体電解質の製造方法。

[10] 前記固体原料が、臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む、上記[8]又は[9]に記載の固体電解質の製造方法。

[11] 上記[1]～[10]のいずれか1つに記載の固体電解質の製造方法により固体電解質を製造方法すること、該固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。

[12] 多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の無機材料を得ることを含む、無機材料の製造方法。

[13] 2種以上の固体原料を反応させることを含む非晶質の固体電解質の製造に用いられる多軸混練機。

[0010] [14] 多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リンを含む2種以上の固

体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。

〔15〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。

〔16〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を得ることを含み、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、固体電解質の製造方法。

〔17〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を得ることを含み、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、固体電解質の製造方法。

〔18〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔19〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔20〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の

固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含み、該反応時の温度が該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔21〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、硫化リン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含み、該反応時の温度が該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔22〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。

〔23〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。

〔24〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、固体電解質の製造方法。

〔25〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を得ることを含む、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、固体電解質の製造方法。

〔26〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリンを含む2種以上

の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔27〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、並びに臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を製造すること、該非晶質の固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔28〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリンを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の固体電解質を製造すること、前記固体電解質を加熱すること、を含み、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、結晶性の固体電解質の製造方法。

〔29〕多軸混練機を用いて、硫化リチウム、五硫化ニリン、並びに臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む2種以上の固体原料を反応させ、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及び臭素元素及びヨウ素元素の少なくとも1つを含む非晶質の固体電解質を製造すること、前記固体電解質を加熱すること、を含み、該反応時の温度が、該非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である、結晶性の固体電解質の製造方法。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、非晶質及び結晶性の固体電解質を、優れた生産性及び量産性で提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0012〕〔固体電解質の製造方法〕

本発明の固体電解質の製造方法は、多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の固体電解質を得ることを含むことを特徴とするものである。

本発明において、非晶質の固体電解質は、X線回折測定においてX線回折

パターンが実質的に材料由来のピーク以外のピークが観測されないハローパターンであるもののことであり、固体電解質原料由来のピークの有無は問わないものである。

[0013] (固体原料)

本発明の製造方法で用いられる固体原料は、一般に非晶質の固体電解質を構成する元素を含むものであれば、特に制限なく用いることができる。例えば、イオン伝導性を発現する伝導種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素が好ましく、イオン伝導度が高く、電池の高出力化を考慮すると、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、及びベリリウムがより好ましく、特にリチウムが好ましい。すなわち、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を含む固体原料が好ましく、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、及びベリリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含む固体原料がより好ましく、特にリチウム元素を含む固体原料が好ましい。

[0014] また、上記の伝導種の元素以外の、固体原料に含まれる元素としては、所望の固体電解質を構成する元素の種類に応じて適宜選定すればよい。例えば、非晶質の固体電解質としては、後述するように、酸化物固体電解質、硫化物固体電解質等が挙げられ、電池の高出力化を考慮すると硫化物固体電解質が好ましい。この場合、上記の伝導種、及び非晶質の硫化物固体電解質を得ることも考慮すると、固体原料として、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含むことが好ましい。このような固体原料を用いることで、該固体原料に含まれる元素に対応した、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含

む固体電解質が得られる。

[0015] リチウム元素を含む固体原料としては、硫化リチウム (Li_2S)、酸化リチウム (Li_2O)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等のリチウム化合物、及びリチウム金属単体の少なくとも1つであることが好ましく、リチウム化合物としては硫化リチウム (Li_2S) が特に好ましい。

[0016] 硫化リチウムは、特に制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、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2011-84438号公報に記載の方法により製造することができる。

具体的には、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70～300℃で反応させて、水硫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できる（特開2010-163356号公報）。また、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを10～100℃で反応させて、水硫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できる（特開2011-84438号公報）。

また、溶媒不存在下で、水酸化リチウムと硫化水素とを反応させることによっても硫化リチウムを合成できる。この場合の反応温度は、例えば20～300℃、100～250℃、120～240℃である。

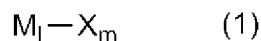
[0017] リン元素を含む固体原料としては、例えば、三硫化二リン (P_2S_3)、五硫化二リン (P_2S_5) 等の硫化リン、硫化ケイ素 (SiS_2)、硫化ゲルマニウム (GeS_2)、硫化ホウ素 (B_2S_3)、硫化ガリウム (Ga_2S_3)、硫化スズ (SnS 又は SnS_2)、硫化アルミニウム (Al_2S_3)、硫化亜鉛 (ZnS)、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 等のリン化合物、及びリン単体の少なくとも1つであることが好ましい。リン化合物としては、硫化リンが好ましく、五硫化二リン (P_2S_5) がより好ましい。五硫化二リン (P_2S_5) 等のリン化合物、リン単体は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

[0018] リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む固体原料としては、リチウム化合物及びリチウム金属単体の少なくとも1つと、リン化合物及びリン単体の少なくとも1つとを含むことが好ましい。中でも、リチウム化合物とリン化合物との組合せが好ましく、リチウム化合物と硫化リンとの組合せがより好ましく、硫化リチウムと硫化リンとの組合せが更に好ましく、硫化リチウムと五硫化二リンとの組合せが特に好ましい。

[0019] リチウム元素を含む固体原料、及びリン元素を含む固体原料の使用量は特に限定されるものではなく、所望の固体電解質に基づき適宜決定すればよい。例えば、リチウム元素を含む固体原料として硫化リチウム (Li_2S) を用い、リン元素を含む固体原料として五硫化二リン (P_2S_5) とを用いる場合、 Li_2S 及び P_2S_5 の合計に対する Li_2S の割合は、化学的安定性の高い非晶質の固体電解質を得る観点から、68～82mol%の範囲が好ましく、70～80mol%の範囲内がより好ましく、72～78mol%の範囲内が更に好ましく、74～76mol%の範囲内が特に好ましい。

[0020] また、固体原料は、さらにフッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、及びヨウ素 (I) 等の少なくとも1種のハロゲン元素を含むことが好ましく、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、及びヨウ素 (I) の少なくとも1種が好ましく、臭素 (Br) 及びヨウ素 (I) の少なくとも1種がより好ましい。例えば、下記一般式 (1) で表される、ハロゲン含有化合物を含むことが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] 一般式 (1) 中、Mは、ナトリウム (Na)、リチウム (Li)、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb)、テルル (Te)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、又はこれらの元素に酸素元素、硫黄元素が結合したものを示し、リチウム (Li) 又はリン (P) が好ましく、特にリチウム (Li) が好ましい。

Xは、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、及びヨウ素 (I) から選択されるハロゲン元素である。

また、l は1又は2の整数であり、m は1～10の整数である。m が2～10の整数の場合、すなわち、X が複数存在する場合は、X は同じであってもよいし、異なってもよい。例えば、後述する SiBrCl_3 は、m が4であって、X はBrとClという異なる元素からなるものである。

[0023] 上記一般式 (1) で表されるハロゲン含有化合物としては、具体的には、 NaI 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 等のハロゲン化ナトリウム、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 等のハロゲン化リチウム、 BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 等のハロゲン化ホウ素、 AlF_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 、 AlCl_3 等のハロゲン化アルミニウム、 SiF_4 、 SiCl_4 、 SiCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiBr_4 、 SiBrCl_3 、 SiBr_2Cl_2 、 SiI_4 等のハロゲン化ケイ素、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 POCl_3 、 PBr_3 、 POBr_3 、 PI_3 、 P_2Cl_4 、 P_2I_4 等のハロゲン化リン、 SF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 S_2F_{10} 、 SCl_2 、 S_2Cl_2 、 S_2Br_2 等のハロゲン化硫黄、 GeF_4 、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 、 GeF_2 、 GeCl_2 、 GeBr_2 、 GeI_2 等のハロゲン化ゲルマニウム、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsBr_3 、 AsI_3 、 AsF_5 等のハロゲン化ヒ素、 SeF_4 、 SeF_6 、 SeCl_2 、 SeCl_4 、 Se_2Br_2 、 SeBr_4 等のハロゲン化セレン、 SnF_4 、 SnCl_4 、 SnBr_4 、 SnI_4 、 SnF_2 、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 SnI_2 等のハロゲン化スズ、 SbF_3 、 SbCl_3 、 SbBr_3 、 SbI_3 、 SbF_5 、 SbCl_5 等のハロゲン化アンチモン、 TeF_4 、 Te_2F_{10} 、 TeF_6 、 TeCl_2 、 TeCl_4 、 TeBr_2 、 TeBr_4 、 TeI_4 等のハロゲン化テルル、 PbF_4 、 PbCl_4 、 PbF_2 、 PbCl_2 、 PbBr_2 、 PbI_2 等のハロゲン化鉛、 BiF_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 、 BiI_3 等のハロゲン化ビスマス等が挙げられる。

[0024] 上記のハロゲン含有化合物としては、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI) 等のハロゲン化リチウム、五塩化リン (PCl_5)、三塩化リン (PCl_3)、五臭化リン (PBr_5)、

三臭化リン (PBr_3) 等のハロゲン化リンが好ましい。中でも、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI) 等のハロゲン化リチウム、及び三臭化リン (PBr_3) が好ましく、塩化リチウム (LiCl)、臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI) 等のハロゲン化リチウムがより好ましく、特に臭化リチウム (LiBr)、ヨウ化リチウム (LiI) が好ましい。ハロゲン含有化合物は、上記の化合物の中から1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい、すなわち上記の化合物の少なくとも1つを用いることができる。

[0025] ハロゲン含有化合物として、例えば臭化リチウム (LiBr) 及びヨウ化リチウム (LiI) を用いる場合、非晶質の固体電解質の製造に用いる固体原料中の臭化リチウム (LiBr) 及びヨウ化リチウム (LiI) の合計使用割合は、所望の非晶質の固体電解質を得ることができる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、3～40mol%の範囲内であることが好ましく、3～35mol%の範囲内であることがより好ましく、3～30mol%の範囲内であることがさらに好ましい。例えば、5mol%以上28mol%以下の範囲内、8mol%以上28mol%以下の範囲内、10mol%以上28mol%以下の範囲内、12mol%以上28mol%以下の範囲内、15mol%以上28mol%以下の範囲内が挙げられる。

[0026] また、臭化リチウム (LiBr) 及びヨウ化リチウム (LiI) の合計に対する臭化リチウム (LiBr) の割合 ($\text{LiBr} / (\text{LiI} + \text{LiBr})$) は、特に限定されるものではなく、任意の割合を採用することができるが、臭化リチウム (LiBr) をヨウ化リチウム (LiI) に置換した組成にしたこと以外は同様にして作製した非晶質の固体電解質（比較対象としての非晶質の固体電解質）に対して、同程度以上の Li イオン伝導度が得られる割合であることが好ましく、比較対象としての非晶質の固体電解質よりも高い Li イオン伝導度が得られる割合であることがより好ましい。上記臭化リチウム (LiBr) の割合は、例えば、1～99mol%の範囲内であり、5～75mol%の範囲内であることが好ましい。例えば、20mol%以

上75mol%以下、40mol%以上72mol%以下、50mol%以上70mol%以下、の範囲内が挙げられる。

[0027] 非晶質の固体電解質の製造に用いる全材料におけるヨウ化リチウム (LiI) の割合は、3mol%より多く、かつ20mol%より少なく、該全材料における臭化リチウム (LiBr) の割合は、3～20mol%であることが好ましい。

なお、非晶質の固体電解質が、 $a((1-b)\text{LiI} \cdot b\text{LiBr}) \cdot (1-a)(c\text{Li}_2\text{S} \cdot (1-c)\text{P}_2\text{S}_5)$ の組成を有する場合、 a が上記 LiI 及び LiBr の合計の割合に該当し、 b が上記 LiBr の割合に該当し、 c が上記 Li_2S の割合に該当する。

[0028] 上記の固体原料の粒径は、上記の各原料が通常有している粒径であればよく、特に制限はない。例えば、硫化リチウムの粒径は0.01～3mmであり、五硫化二リンの粒径は0.01～3mmである。また、臭化リチウムの粒径は0.01～3mmであり、ヨウ化リチウムの粒径は0.01～3mmである。このように、本発明で使用し得る固体原料の粒径は幅広く、多軸混練機では、固体原料の粒径によらず、固体電解質を製造することができる。ここで、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（例えば、Malvern Instruments Ltd製 マスターサイザー2000）を用いて測定される値である。

[0029] 上記の固体原料は、そのまま用いてもよいし、有機溶媒を伴ったスラリー状で用いてもよい。本発明においては、生産性、量産性を考慮すると、有機溶媒は極力使用しない方が好ましく、固体原料をそのまま用いる、すなわち固体状態で用い、反応させることが好ましい。

[0030] 固体原料の種類によっては、有機溶媒を用いた方が製造しやすい場合もある。そのような場合に用いられる有機溶媒としては、非プロトン性極性溶媒、非プロトン性非極性溶媒といった非プロトン性溶媒が挙げられる。

[0031] 非プロトン性極性有機化合物としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物等が挙げられる。

。

[0032] 非プロトン性非極性溶媒としては、炭素原子と水素原子のみから構成された溶媒、例えば、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素系有機溶媒が挙げられる。飽和炭化水素及び不飽和炭化水素の炭素数は、例えば3以上50以下であり、芳香族炭化水素の炭素数は、例えば6以上50以下である。

飽和炭化水素としては、ヘキサン、ペンタン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、IPソルベント1016（（株）出光興産製）、IPソルベント1620（（株）出光興産製）等が挙げられ、不飽和炭化水素としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられ、芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、デカリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、イプゾール100（（株）出光興産製）、イプゾール150（（株）出光興産製）等が挙げられる。

[0033] また、必要に応じて上記の炭化水素系有機溶媒に、他の溶媒を添加してもよい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類等、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

本発明においては、これらの有機溶媒を1種のみで使用してもよく、また、2種以上を使用してもよい。

[0034] 有機溶媒を用いる場合、その使用量は、該有機溶媒1リットルに対する固体原料全量の添加量が0.001～1kgとなる量が好ましく、0.005～0.5kgがより好ましく、0.01～0.3kgがさらに好ましい。有機溶媒の使用量は極力少ないことが好ましい。

[0035] （多軸混練機）

本発明の製造方法で用いられる多軸混練機としては、例えば、ケーシングと、該ケーシングを長手方向に貫通するように配され、軸方向に沿ってパド

ル（スクリュウ羽根）が設けられた2本以上の回転軸と備え、該ケーシングの長手方向の一端に固体原料の供給口、他端に排出口を備えたものであれば、他の構成は特に制限はない。このような多軸混練機のパドルが設けられた2本以上の回転軸を回転させることにより、2以上の回転運動が相互に作用してせん断応力が生じ、このせん断応力が該回転軸に沿って供給口から排出口の方向に向かって移動する固体原料に加えられることで、該固体原料を反応させることが可能になると考えられる。

[0036] 本発明で用い得る多軸混練機の好ましい一例について、図1及び2を用いて説明する。図1は、混練機の回転軸の中心で破断した平面図であり、図2は回転軸のパドルが設けられる部分の、該回転軸に対して垂直に破断した平面図である。

図1に示される多軸混練機は、一端に供給口2、他端に排出口3を備えるケーシング1、該ケーシング1の長手方向に貫通するように2つの回転軸4a、及び4bを備える2軸混練機である。該回転軸4a及び4bには、各々パドル5a及び5bが設けられている。固体原料は、供給口2からケーシング1内に入り、パドル5a及び5bにおいてせん断応力が加えられて反応し、得られた反応物、すなわち非晶質の固体電解質は排出口3から排出される。

[0037] 回転軸4（4a、4b）は、2本以上あれば特に制限はなく、汎用性を考慮すると、2～4本であることが好ましく、2本であることがより好ましい。

回転軸4は互いに平行である平行軸であってもよいし、斜交型であってもよく、また回転軸の回転方向は同方向であってもよいし、異方向であってもよい。回転方向は、より混練の効果を得ようとする場合は異方向を選択すればよく、またケーシング内の固体原料、及び反応物を掃き取り、これらのケーシング内における滞留を抑える自己清掃効果を重視する場合は同方向を選択すればよい。

[0038] パドル5（5a、5b）は固体原料を混練させるために回転軸に備えられ

るものであり、スクリー羽根とも称されるものである。その断面形状は特に制限なく、図2に示されるような、正三角形の各辺が一様に凸円弧状となった略三角形の他、円形、楕円形、略四角形等が挙げられ、これらの形状をベースとして、一部に切欠け部を有した形状であってもよい。

[0039] パドルを複数備える場合、図2に示されるように、各々のパドルは異なる角度で回転軸に備えられていてもよい。また、パドルはかみ合い型でもよいし、非かみ合い型でもよく、より混練の効果を得ようとする場合はかみ合い型を選択すればよい。

[0040] 多軸混練機は、固体原料を滞りなく混練機内に供給させるため、図1に示されるように供給口2側にスクリー6（6a、6b）を備えていてもよく、またパドル5を経て得られた反応物がケーシング内に滞留しないようにするため、図1に示されるように排出口3側にリバーススクリー7（7a、7b）を備えていてもよい。

[0041] 多軸混練機としては、市販される混練機を用いることもできる。市販される多軸混練機としては、例えば、KRCニーダ、KRCジュニア（（株）栗本鐵工所製）等が挙げられ、固体原料の種類、所望の規模に応じて適宜選択できる。

非晶質の固体電解質の製造方法としては、上記のように、メカニカルミリング法、スラリー法、熔融急冷法等が一般的に採用されてきた。これらの方法では、特殊な設備を必要とする、あるいは炭化水素系有機溶媒を使用する必要があり、生産性及び量産性に優れているとはいえなかった。しかし、本発明のように、多軸混練機のような汎用機械を用いて固体原料を反応させることにより、これら従来の製造方法に比べて優れた生産性及び量産性が得られることとなった。

[0042] （反応条件）

本発明において、固体原料の反応時の温度は、固体原料の反応により得られる非晶質の固体電解質の結晶化温度以下であることが好ましい。固体原料をこのような温度で反応させることにより、その反応物として、非晶質の固

体電解質を得ることができる。

ここで、本発明における結晶化温度は、非晶質の固体電解質の結晶化温度であり、示差熱分析（D T A）により確認、測定することができる。例えば、示差熱分析装置（D T A 装置）を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で示差熱分析（D T A）を行い測定される、最も低温側で観測される発熱ピークを示す温度が結晶化温度である。

[0043] 結晶化温度は、得られる非晶質の固体電解質を構成する元素の種類、組成比、構造の違い等によって異なり、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の非晶質の固体電解質の結晶化温度は例えば $210\sim 340^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 系の非晶質の固体電解質の結晶化温度は例えば $170\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 系の非晶質の固体電解質の結晶化温度は例えば $140\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 系の非晶質の固体電解質の結晶化温度は例えば $140\sim 260^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある。これらの非晶質の固体電解質を得ようとする際の反応時の温度は、各々の結晶化温度以下とすればよい。

[0044] 本発明において、反応時の温度は、非晶質の固体電解質を得る観点から、結晶化温度以下であることが好ましく、結晶化温度の $-150\sim -1^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-100\sim -5^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、特に $-80\sim -30^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0045] 固体原料の反応時の温度を調整する方法としては、多軸混練機において通常用いられる方法を採用することができる。例えば、固体原料の供給量を調整する方法、動力を調整する方法、回転数を調整する方法、冷却を行う方法等が挙げられる。固体原料の供給量を調整する方法においては、一般に、供給量を少なくすると、温度は低くなる傾向がある。動力を調整する方法においては、一般に、動力を低くすると、温度は低くなる傾向がある。また、回転数を調整する方法においては、一般に、回転数を小さくすると、温度が低くなる傾向がある。

[0046] 固体原料の反応は、非晶質の固体電解質を得る観点から、冷却しつつ行うことが好ましい。冷却の方法としては、水冷、空冷のいずれの方法でもよい。

が、冷却効率を考慮すると水冷の方が好ましい。

例えば、多軸混練機のケーシングに水冷ジャケットを設置する、回転軸内に冷却水を通す軸内冷却といった方法により冷却することができる。

[0047] 多軸混練機の回転軸の回転数としては、得られる非晶質の固体電解質を構成する元素の種類、組成比、構造の違い等によって異なるため一概にはいえないが、40～300rpmが好ましく、40～250rpmがより好ましく、40～200rpmがさらに好ましい。

[0048] 固体原料の反応は、得られる非晶質の固体電解質が水、酸素に接触すると変性する場合があるため、固体原料の供給、反応、及び反応物の排出は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。この場合、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。

また、固体原料の反応は乾燥雰囲気下で行われることが好ましく、例えば、露点-90℃以上-40℃以下の雰囲気で行うことが好ましく、露点-90℃以上-45℃以下の雰囲気で行うことがより好ましく、露点-90℃以上-50℃以下の雰囲気で行うことがさらに好ましい。これを実現するためには、例えば多軸混練機をグローブボックス内に設置する方法、多軸混練機をドライルームに設置する方法が挙げられる。また、例えば、多軸混練機のケーシング内に上記不活性ガスを連続的に供給する方法によっても実現できる。この場合、多軸混練機のケーシングには、不活性ガスを供給する供給口、排出口を設けておけばよい。

[0049] 固体原料の反応時間は、得ようとする非晶質の固体電解質を構成する元素の種類、組成比、構造の違い、反応時の温度によって異なるため、適宜調整すればよく、好ましくは5分～50時間、より好ましくは10分～15時間、さらに好ましくは1～12時間である。

[0050] また、多軸混練機を用いる場合、排出口から出てきた反応物を、その反応の進行の度合いに応じて、再び供給口から供給し、さらに反応を進行させてもよい。反応の進行の度合いは、固体電解質原料由来のピークの増減により把握することができ、該ピークが検出されにくくなった時点で反応は十分に

進行したと考えることができる。

[0051] (非晶質固体電解質)

本発明の製造方法によって得られる非晶質の固体電解質は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム等のアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素を伝導種として含む、固体電解質が挙げられる。これらの中でも、元素としては、イオン伝導度が高く、電池の高出力化を考慮すると、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム等のアルカリ金属、及びベリリウムが好ましく、特にリチウムが好ましい。

[0052] 非晶質の固体電解質としては、非晶質の酸化物固体電解質、非晶質の硫化物固体電解質等が挙げられるが、イオン導電性が高く、電池の高出力化を考慮すると非晶質の硫化物固体電解質が好ましい。

非晶質の硫化物固体電解質としては、例えば、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む非晶質の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む非晶質の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及び臭素元素を含む非晶質の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及びヨウ素元素を含む非晶質の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、臭素元素、及びヨウ素元素を含む非晶質の硫化物固体電解質が挙げられる。非晶質の硫化物固体電解質としては、より具体的には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (m 、 n は正の数。 Z は、 Si 、 Ge 、 Zn 、 Ga 、 Sn 、 Al のいずれか。)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$

4、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 等が挙げられる。

[0053] また、非晶質の酸化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 LiLaTaO (例えば、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$)、 LiLaZrO (例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、 LiBaLaTaO (例えば、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$ 、例えば $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2x)}\text{N}_x$ ($0 \leq x < 1$) 等が挙げられる。

本発明の製造方法で得られる非晶質の固体電解質を構成する元素の種類は、例えば、ICP発光分析装置により確認することができる。

[0054] 本発明で得られる非晶質の固体電解質の形状としては、特に制限はないが、例えば、粒子状を挙げることができる。粒子状の非晶質の固体電解質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。平均粒径 (D_{50}) は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の50%に達するところの粒子径であり、体積分布は、例えば、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる。

[0055] [結晶性の固体電解質及びその製造方法]

以上詳説した本発明の製造方法により、X線回折測定においてX線回折パターンが実質的に材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材料であって、固体電解質原料由来のピークの有無は問わない材料、すなわち非晶質の固体電解質が得られるが、これを熱処理して結晶化することで、結晶性の固体電解質を得ることができる。本発明の結晶性の固体電解質の製造方法は、上記の製造方法により固体電解質を製造方法すること、該固体電解質を加熱すること、を含むものである。

本発明において、結晶性の固体電解質は、X線回折測定においてX線回折

パターンに、固体電解質由来のピークが観測される固体電解質であって、これらにおいて固体電解質原料由来のピークの有無は問わない材料である。すなわち、結晶性の固体電解質は、固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該固体電解質に由来する結晶構造であってもよい、ものである。そして、結晶性の固体電解質は、上記のようなX線回折パターンを有していれば、その一部に非晶質の固体電解質が含まれていてもよいものである。

[0056] 結晶性の固体電解質としては、結晶性の酸化物固体電解質、結晶性の硫化物固体電解質等が挙げられるが、イオン導電性が高く、電池の高出力化を考慮すると、結晶性の硫化物固体電解質が好ましい。

結晶性の硫化物固体電解質としては、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む結晶性の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及びハロゲン元素を含む結晶性の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及び臭素元素を含む結晶性の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、及びヨウ素元素を含む結晶性の硫化物固体電解質、リチウム元素、リン元素、硫黄元素、臭素元素、及びヨウ素元素を含む結晶性の硫化物固体電解質が挙げられる。

[0057] 結晶性の固体電解質の結晶構造としては、より具体的には、 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 (thio-LISICON Region II) 型結晶構造 (Kannoら、Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 参照)、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型と類似の結晶構造 (Solid State Ionics, 177 (2006), 2721-2725 参照) 等が挙げられる。

[0058] $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 Li_3PS_4 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 17.5^\circ$ 、 18.3° 、 26.1° 、 27.3° 、

30.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 16.9^\circ$ 、 27.1° 、 32.5° 付近に現れ、 Li_7PS_6 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 15.3^\circ$ 、 25.2° 、 29.6° 、 31.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 17.8^\circ$ 、 18.5° 、 19.7° 、 21.8° 、 23.7° 、 25.9° 、 29.6° 、 30.0° 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 20.1^\circ$ 、 23.9° 、 29.5° 付近に現れ、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型と類似の結晶構造の回折ピークは、例えば $2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.6° 付近に現れる。なお、これらのピーク位置については、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後していてもよい。

[0059] また、結晶性の固体電解質の結晶構造としては、アルジロナイト型結晶構造も挙げられる。アルジロナイト型結晶構造としては、例えば、 Li_7PS_6 結晶構造； Li_7PS_6 の構造骨格を有し、Pの一部をSiで置換してなる組成式 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_{7+x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ (x は $-0.6 \sim 0.6$ 、 y は $0.1 \sim 0.6$) で示される結晶構造； $\text{Li}_{7-x-2y}\text{P}\text{S}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$ 、 $0 < y \leq -0.25x + 0.5$) で示される結晶構造； $\text{Li}_{7-x}\text{P}\text{S}_{6-x}\text{Hax}$ (HaはClもしくはBr、 x が好ましくは $0.2 \sim 1.8$) で示される結晶構造、が挙げられる。

[0060] 上記の Li_7PS_6 の構造骨格を有し、Pの一部をSiで置換してなる組成式 $\text{Li}_{7-x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ 及び $\text{Li}_{7+x}\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{S}_6$ (x は $-0.6 \sim 0.6$ 、 y は $0.1 \sim 0.6$) で示される結晶構造は、立方晶又は斜方晶、好ましくは立方晶で、CuK α 線を用いたX線回折測定において、主に $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 、及び 52.0° の位置に現れるピークを有する。上記の組成式 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{P}\text{S}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.7$ 、 $0 < y \leq -0.25x + 0.5$) で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、CuK α 線を用

いたX線回折測定において、主に $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 、及び 52.0° の位置に現れるピークを有する。また、上記の組成式 $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Ha}_x$ （HaはClもしくはBr、xが好ましくは0.2～1.8）で示される結晶構造は、好ましくは立方晶で、CuK α 線を用いたX線回折測定において、主に $2\theta = 15.5^\circ$ 、 18.0° 、 25.0° 、 30.0° 、 31.4° 、 45.3° 、 47.0° 、及び 52.0° の位置に現れるピークを有する。

なお、これらのピーク位置については、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後していてもよい。

[0061] また、結晶性の固体電解質の結晶構造としては、組成式 $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{P}_z\text{S}_a\text{Ha}_w$ （HaはBr、Cl、I及びFのいずれか一種又は二種以上を含む。 $2.4 < (x-y)/(y+z) < 3.3$ ）で示され、Sの含有量が55～73質量%、Siの含有量が2～11質量%、かつHa元素の含有量が0.02質量%以上であるもの、より好ましくは、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 20.2^\circ$ 、 24.0° 、及び 29.7° の位置に現れるLi-Si-P-S型結晶構造に由来するピークと、 $2\theta = 24.8^\circ \sim 26.1^\circ$ の位置に現れるピークとを有する結晶構造が挙げられる。なお、これらのピーク位置については、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後していてもよい。

[0062] 非晶質の固体電解質の熱処理において、その熱処理温度は、非晶質の固体電解質を、示差熱分析装置（DTA装置）を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で示差熱分析（DTA）を行い、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップを起点に好ましくは $\pm 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $\pm 30^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $\pm 20^\circ\text{C}$ の範囲とすればよい。

[0063] 熱処理時間は、所望の結晶性の固体電解質が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、1分間以上24時間以下の範囲内が好ましく、1分間以上10時間以下の範囲内がより好ましい。

また、熱処理は、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気）、または減圧雰囲気（特に真空中）で行なうことが好ましい。結晶性の固体電解質の劣化（例えば、酸化）を防止できるからである。熱処理の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、真空加熱装置、アルゴンガス雰囲気炉、焼成炉を用いる方法等を挙げることができる。

[0064] 本発明の製造方法で得られる非晶質の固体電解質、さらに該固体電解質を熱処理して得られる結晶性の固体電解質は、イオン伝導度が高く、優れた電池性能を有しており、電池に好適に用いられる。伝導種としてリチウム元素を採用した場合、特に好適である。本発明の製造方法で得られた固体電解質は、正極層に用いてもよく、負極層に用いてもよく、電解質層に用いてもよい。なお、各層は、公知の方法により製造することができる。

また、上記電池は、正極層、電解質層及び負極層の他に集電体を使用することが好ましく、集電体は公知のものを用いることができる。例えば、Au、Pt、Al、Ti、又は、Cu等のように、上記の固体電解質と反応するものをAu等で被覆した層が使用できる。

[0065] 〔無機材料の製造方法〕

本発明の無機材料の製造方法は、多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の無機材料を得ることを含む、ことを特徴とするものである。固体原料としては、固体原料同士で反応し、非晶質の無機材料が得られるようなものであれば特に制限はなく、例えば硫化亜鉛系発光材料、硫化モリブデン系及びバナジウム合金系の熱電変換材料等が挙げられる。

[0066] 多軸混練機は、上記の本発明の固体電解質の製造方法で用いられるものと同じものを採用すればよい。

固体原料の反応時の温度は、固体原料の反応により得られる非晶質の無機材料の結晶化温度以下であることが好ましいこと、その他の反応条件は、上記の固体電解質の製造方法と同じであり、また得られた非晶質の無機材料を熱処理することで結晶性の無機材料が得られることも、上記の固体電解質の製造方法と同じである。

本発明の無機材料の製造方法によれば、多軸混練機のような汎用機械を用いて2種以上の固体原料を反応させて、簡便に、優れた生産性及び量産性で、多種多様な無機材料を製造することが可能となる。

[0067] [多軸混練機]

本発明の多軸混練機は、本発明の固体電解質の製造方法である、2種以上の固体原料を反応させることを含む非晶質の固体電解質の製造に用いられるものである。本発明の多軸混練機の構成、及び使用条件等は、上記の本発明の固体電解質の製造方法で用いられるものとして説明したものと同一である。

[0068] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0069] (イオン伝導度 (σ) の測定)

実施例及び比較例で得られた固体電解質を、それぞれ断面10mm ϕ (断面積 $S = 0.785\text{ cm}^2$)、高さ(L)0.1~0.3cmの形状に成形し、試料片を作成した。当該試料片の上下から電極端子を取り、交流インピーダンス法により測定し(周波数範囲: 5MHz~0.5Hz、振幅: 10mV)、Cole-Coleプロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、 $-Z''$ (Ω) が最小となる点での実数部 Z' (Ω) を電解質のバルク抵抗 R (Ω) とし、下記式に従い、イオン伝導度 σ (S/cm) を計算した。

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

$$\sigma = 1 / \rho$$

本実施例ではリードの距離を約60cmとして測定した。

[0070] (硫化リチウムの純度の測定)

硫化リチウムの純度は、塩酸滴定、及び硝酸銀滴定により分析し、測定した。具体的には、製造例で得られた硫化リチウム粉末を、グローブボックス(露点: -100℃程度、窒素雰囲気)内で秤量後、水に溶解し、電位差滴定装置(「COM-980(型番)」、平沼産業(株)製)を用いて測定し

、算出した。

[0071] (製造例：硫化リチウム (Li_2S) の合成)

攪拌機付きの500 mLセパラブルフラスコに、窒素気流下で乾燥した水酸化リチウム (LiOH) 無水物 (本荘ケミカル (株) 製) 200 gを投入した。窒素気流下で昇温し、内部温度を200℃に保持し、窒素を硫化水素 (住友精化 (株) 製) に切り替えて、500 mL／分の流量で供給し、水酸化リチウムと硫化水素との反応を進行させた。反応の進行に伴い発生する水分は、コンデンサで凝縮して回収した。反応を6時間 (硫化水素導入後6時間) 行った時点で水は144 mL回収された。さらに3時間反応を継続したが、水の発生は見られなかった。粉末状の生成物を回収し、上記の方法で純度の測定を行ったところ、純度は98.5%であった。また、粉末X線回折 (XRD) 測定を行ったところ、硫化リチウム (Li_2S) 特有のピークパターンを示していた。

[0072] (実施例1)

窒素を充填したグローブボックス内に、フィーダー (「マイクロフィーダー (製品名)」、(株) アイシンナノテクノロジーズ社製)、及び二軸混練機 (「KRCジュニア (製品名)」、パドル径： $\phi 8\text{ mm}$ 、(株) 栗本鐵工所製) を設置した。製造例で得られた硫化リチウム (Li_2S) 3.828 gと、五硫化二リン (P_2S_5) 6.172 gの混合物 ($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ (モル比)) を固体原料とし、フィーダーから混練機の供給口に一定速度で供給し、平均モータートルク0.4 Nm (負荷率：40%)、スクリュウ回転数：150 rpmで混練を開始した。供給口から固体原料を供給し、約30分後に排出口から反応物が排出された。排出された反応物を、再びフィーダーに戻して混練する操作を繰り返した。

得られた反応物の粉末X線解析 (XRD) 測定を行ったところ、図3のX線解析スペクトルに示されるように、硫化リチウム (Li_2S)、五硫化二リン (P_2S_5) のピークはほとんど検出されず、ハローパターンを呈しており、反応物が非晶質の固体電解質であることが確認された。混練時の混練機の

ケーシング外面の温度は最大50℃であった。また、本実施例で得られた非晶質の固体電解質について、示差熱分析装置（DTA装置）を用いて、10℃／分の昇温条件で示差熱分析（DTA）を行い、結晶化温度（T_c）は230℃であった。

[0073]（比較例1）

実施例1において、平均モータトルクを0.8Nm（負荷率：60％）とした以外は実施例1と同様にして反応物を得た。混練時の混練機のケーシング外面の温度は最大90℃であった。

得られた反応物の粉末X線解析（XRD）測定を行ったところ、固体電解質に由来する結晶構造に関する結晶化ピーク（βLi₃PS₄等）が確認され、一部が結晶化していることが確認された。また、イオン伝導度は2×10⁻⁴S／cmであった。

[0074]（実施例2）

実施例1において、固体原料を、硫化リチウム（Li₂S）2.78g、五硫化二リン（P₂S₅）4.435g、ヨウ化リチウム（LiI）1.425g、及び臭化リチウム（LiBr）1.385gの混合物（Li₂S：P₂S₅：LiI：LiBr=56.25：18.75：10：15（モル比））とし、スクリー回転数：100rpmとした以外は実施例1と同様にして、反応物を得た。

得られた反応物の粉末X線解析（XRD）測定を行ったところ、図4のX線解析スペクトルに示されるように、臭化リチウム（LiBr）のピークが若干検出されるが、他の硫化リチウム（Li₂S）、五硫化二リン（P₂S₅）、ヨウ化リチウム（LiI）のピークはほとんど検出されず、ハローパターンを呈しており、非晶質の固体電解質であることが確認された。また、得られた反応物を、200℃で3時間の熱処理を施したものについて、上記の方法で測定したイオン伝導度は4×10⁻³S／cmであった。また、混練時の混練機のケーシング外面の温度は最大40℃であった。

本実施例で得られた非晶質の固体電解質について、示差熱分析装置（DTA

A装置)を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で示差熱分析(DTA)を行い、測定されたガラス結晶化温度(T_c)は 170°C であった。

[0075] (比較例2)

実施例2において、平均モータトルクを 0.8Nm (負荷率:60%)とした以外は実施例2と同様にして反応物を得た。混練時の混練機のケーシング外面の温度は最大 80°C であった。

得られた反応物の粉末X線解析(XRD)測定を行ったところ、固体電解質に由来する結晶構造に関する結晶化ピーク(thio-LiSiCON Region II等)が確認され、一部が結晶化していることが確認された。また、 200°C で3時間の熱処理を施したものについて、上記の方法で測定したイオン伝導度は $3 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0076] (実施例3)

実施例2において、混練機のケーシング部に冷却ジャケットを装着し、 -5°C の冷却媒体を流して該ケーシング部を冷却し、平均モータトルク 0.8Nm (負荷率:60%)とした以外は実施例2と同様にして、反応物を得た。

得られた反応物の粉末X線解析(XRD)測定を行ったところ、図5のX線解析スペクトルに示されるように、臭化リチウム(LiBr)のピークが若干検出されるが、他の硫化リチウム(Li_2S)、五硫化ニリン(P_2S_5)、ヨウ化リチウム(LiI)のピークはほとんど検出されず、ハローパターンを呈しており、非晶質の固体電解質であることが確認された。また、得られた反応物を、 200°C で3時間の熱処理を施したものについて、上記の方法で測定したイオン伝導度は $4 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。また、混練時の混練機のケーシング外面の温度は最大 10°C であった。

本実施例で用いた原料により得られる非晶質の固体電解質について、示差熱分析装置(DTA装置)を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温条件で示差熱分析(DTA)を行い、測定された結晶化温度(T_c)は 167°C であった。

[0077] (実施例4)

実施例3において、固体原料を、硫化リチウム (Li_2S) 3.271 g、五硫化二リン (P_2S_5) 5.274 g、及び臭化リチウム (LiBr) 1.455 gの混合物 ($\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiBr} = 63.75 : 21.25 : 15$ (モル比)) とした以外実施例3と同様にして反応物を得た。

得られた反応物の粉末X線解析 (XRD) 測定を行ったところ、図6のX線解析スペクトルに示されるように、臭化リチウム (LiBr) のピークが若干検出されるが、他の硫化リチウム (Li_2S)、五硫化二リン (P_2S_5) のピークはほとんど検出されず、ハローパターンを呈しており、非晶質の固体電解質であることが確認された。

[0078] 実施例の結果から、本発明の製造方法によれば、非晶質の固体電解質が得られることが確認され、本発明の製造方法によれば、多軸混練機のような汎用機械を用いて簡便に、優れた生産性及び量産性で非晶質の固体電解質が得られることが確認された。また、実施例と比較例とを対比すると、モータートルクの増減に応じてケーシング内の温度、すなわち反応時の温度が上下しており、実施例における反応時の温度は結晶化温度 (T_c) 以下であり、比較例における反応時の温度は結晶化温度 (T_c) を超えていると考えられる。この反応時の温度の上下については、ケーシング外面の温度からもその傾向を把握することができる。なお、実施例ではモータートルクの増減により反応時の温度を調整しているが、この温度の調整は反応時の温度が結晶化温度以下となれば、その方法に制限はなく、モータートルクの増減に限られるものではない。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、優れた生産性及び量産性で非晶質及び結晶性の固体電解質を得ることができる。この非晶質及び結晶性の固体電解質は、イオン伝導度が高く、優れた電池性能を有しており、電池に好適に用いられる。伝導種としてリチウム元素を採用した場合、特に好適である。

符号の説明

[0080] 1. ケーシング

2. 供給口

3. 排出口

4 a、4 b. 回転軸

5 a、5 b. パドル

6 a、6 b. スクリュー

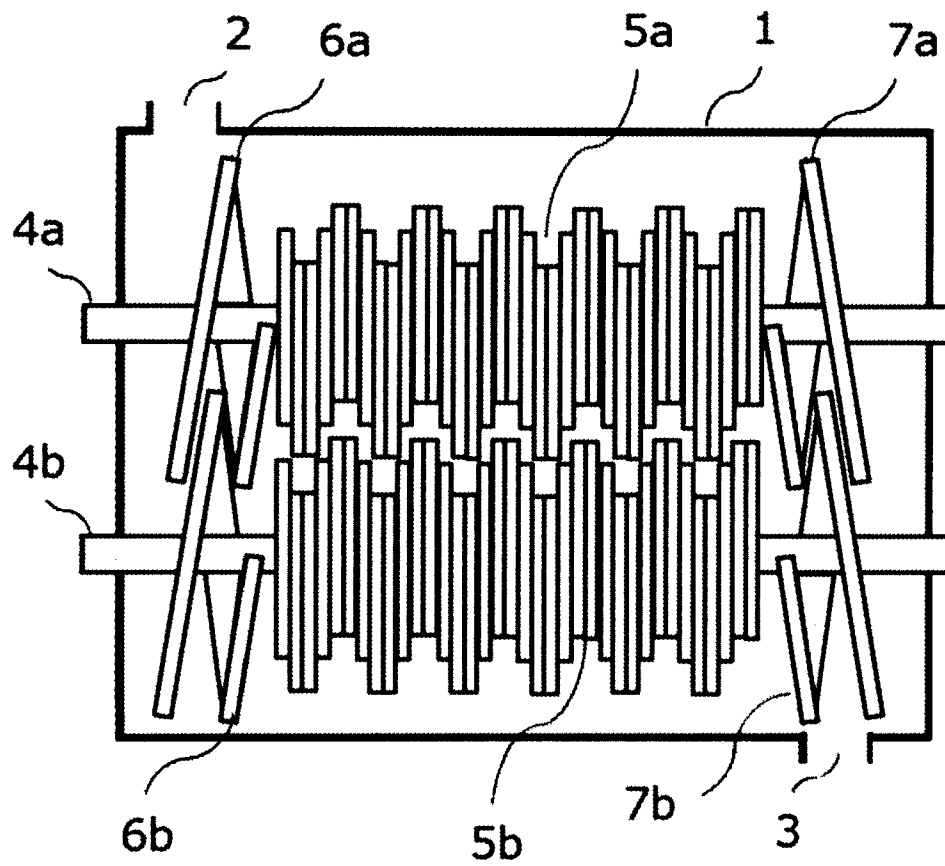
7 a、7 b. リバーススクリュー

請求の範囲

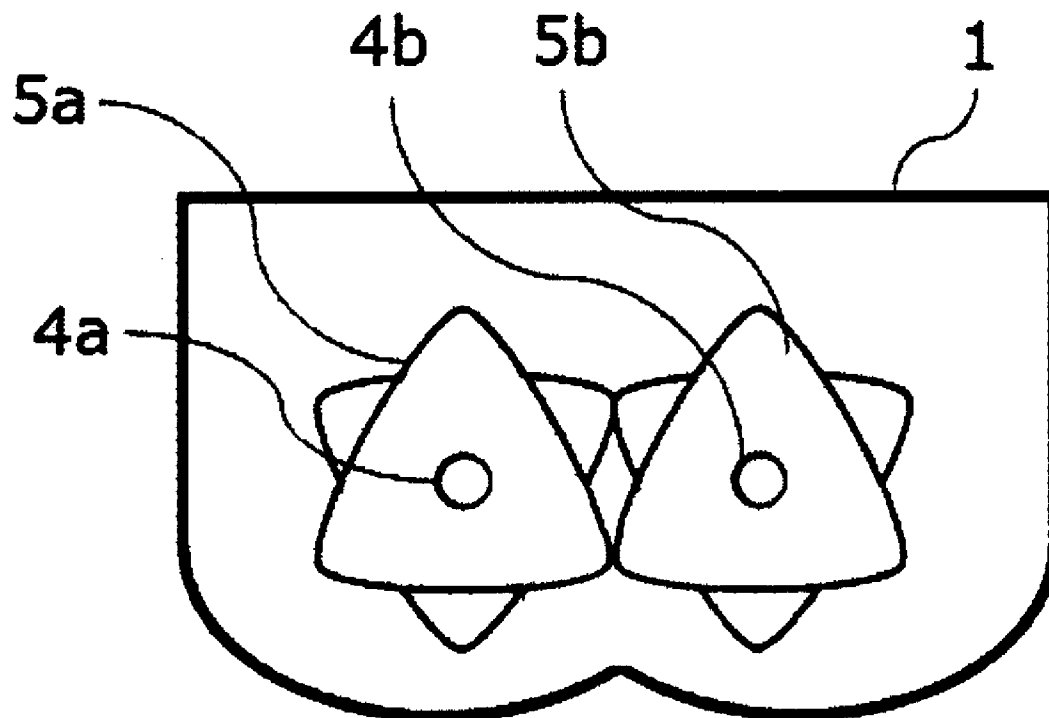
- [請求項1] 多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の固体電解質を得ることを含む、固体電解質の製造方法。
- [請求項2] 前記反応時の温度が、前記非晶質の固体電解質の結晶化温度以下である請求項1に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項3] 前記反応を、冷却しつつ行う、請求項1又は2に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項4] 前記反応が、固体状態で行われる請求項1～3のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記固体原料が、リチウム元素、リン元素、及び硫黄元素を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項6] 前記固体原料が、リチウム化合物及びリチウム金属単体の少なくとも1つと、リン化合物及びリン単体の少なくとも1つとを含む、請求項5に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項7] 前記固体原料が、硫化リチウムと硫化リンとを含む、請求項5又は6に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項8] 前記固体原料が、さらにハロゲン元素を含む、請求項5～7のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項9] 前記ハロゲン元素が、臭素及びヨウ素の少なくとも1種である、請求項8に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項10] 前記固体原料が、臭化リチウム及びヨウ化リチウムの少なくとも1つを含む、請求項8又は9に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の固体電解質の製造方法により固体電解質を製造方法すること、該固体電解質を加熱すること、を含む、結晶性の固体電解質の製造方法。
- [請求項12] 多軸混練機を用いて、2種以上の固体原料を反応させ、非晶質の無機材料を得ることを含む、無機材料の製造方法。
- [請求項13] 2種以上の固体原料を反応させることを含む非晶質の固体電解質の

製造に用いられる多軸混練機。

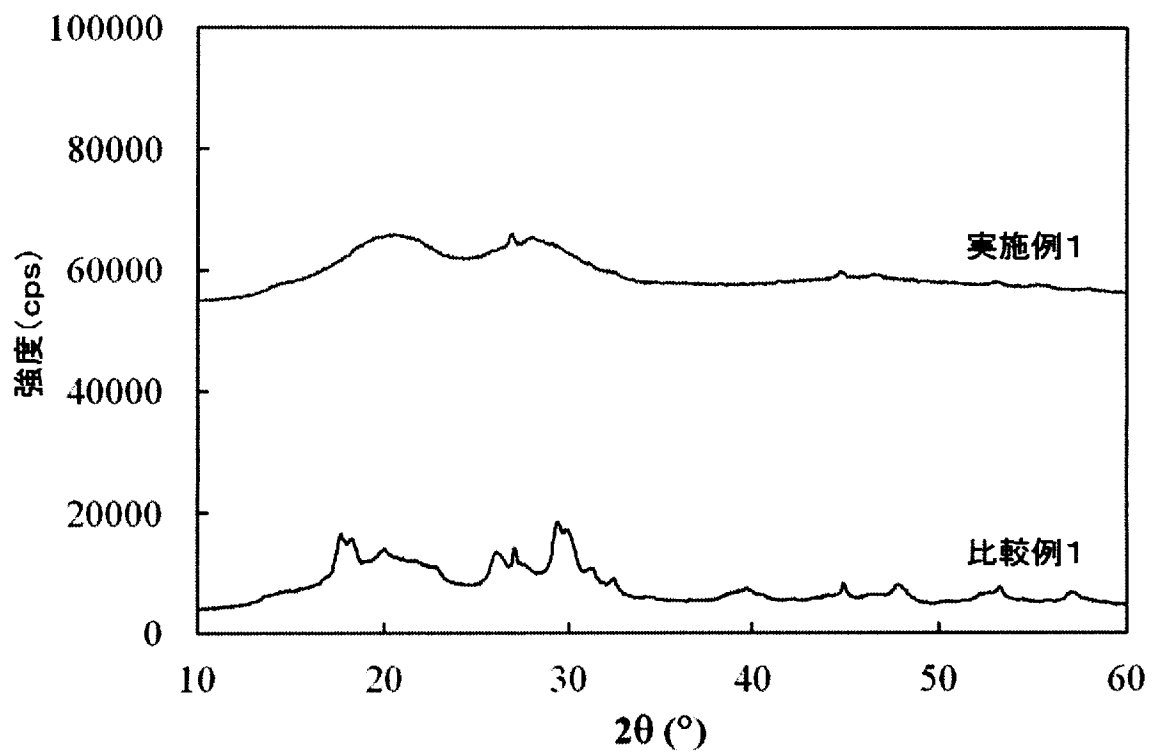
[図1]



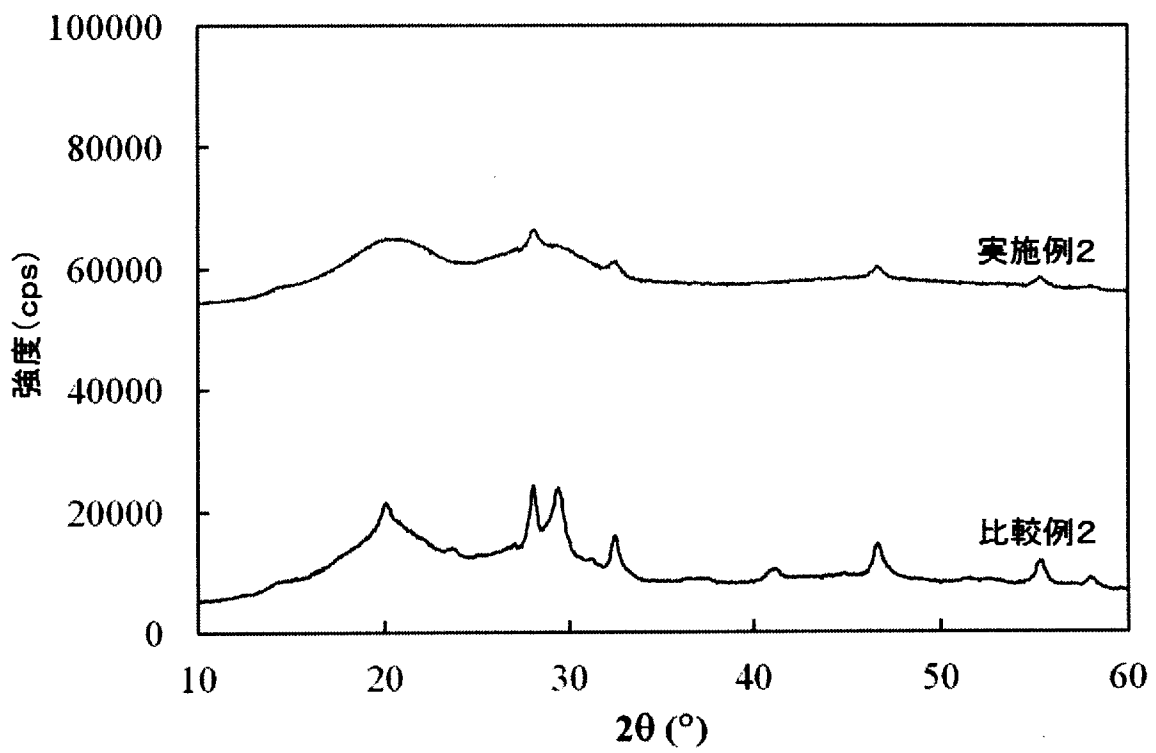
[図2]



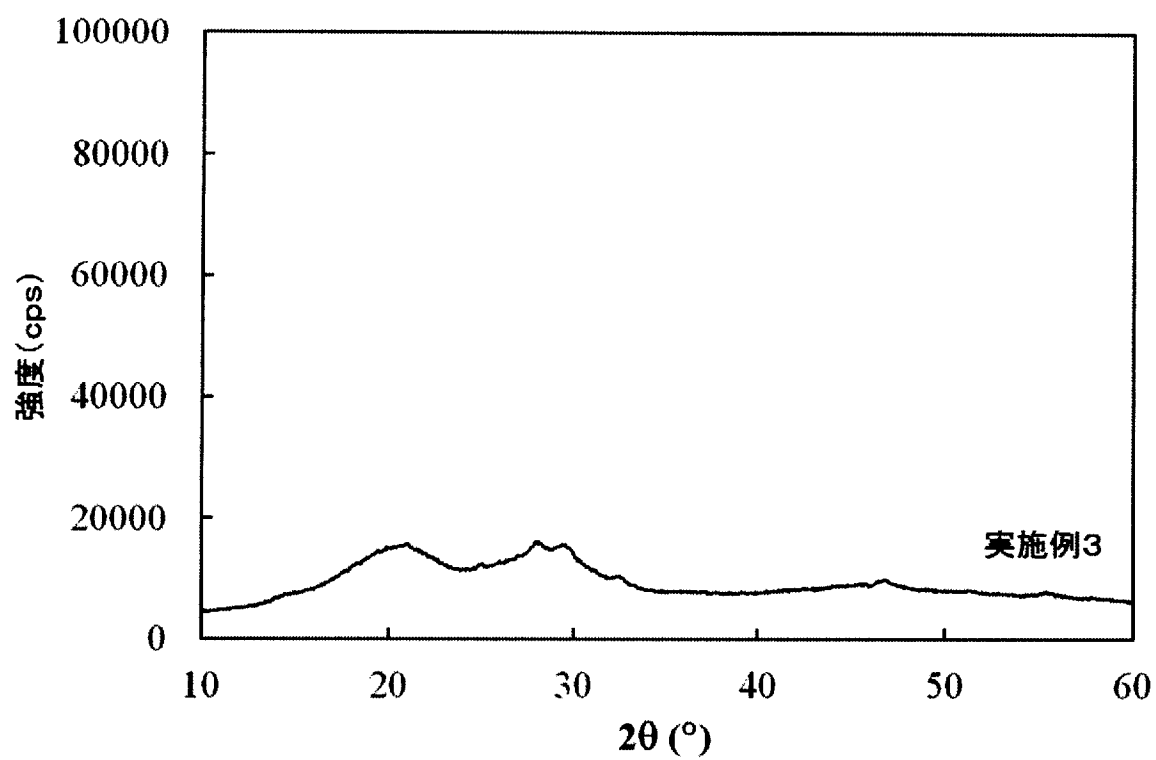
[図3]



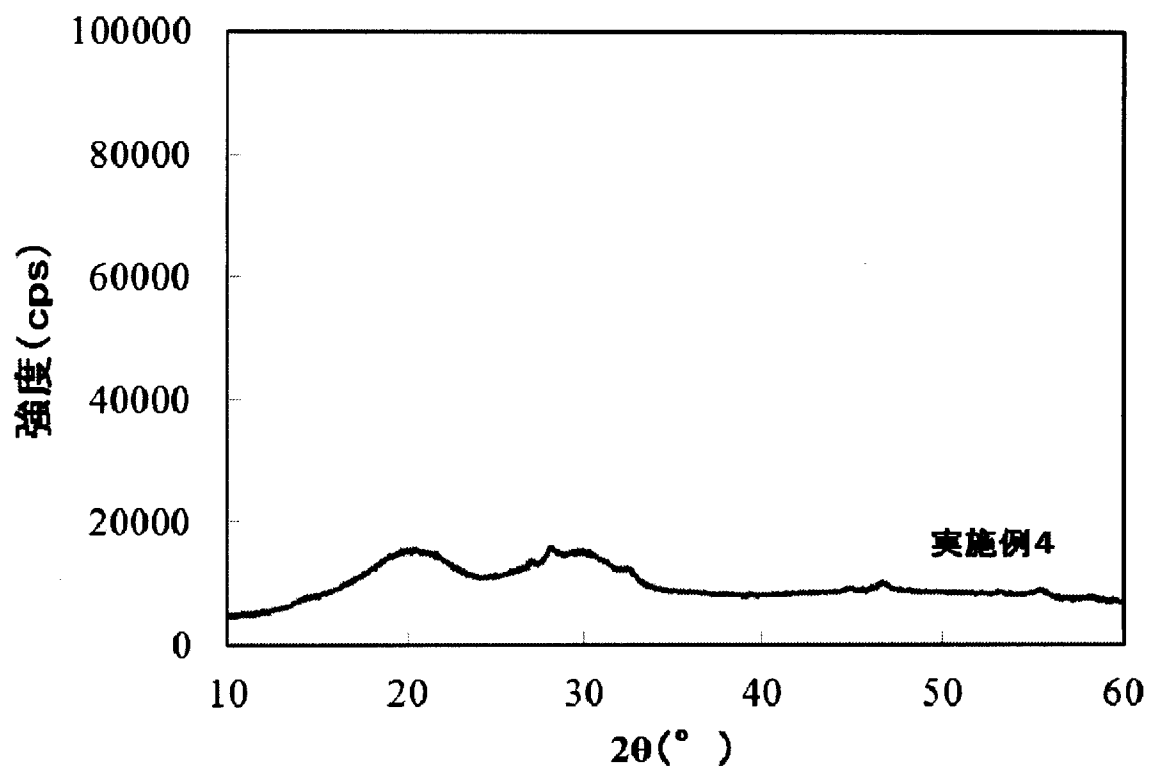
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, C01B25/14(2006.01)i, H01M6/18(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)

H01B13/00, C01B25/14, H01M6/18, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-048884 A (Toyota Motor Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), paragraphs [0004], [0018], [0020], [0022] to [0024], [0028] (Family: none)	1-13
Y	JP 2007-220377 A (Ohara Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), paragraph [0027] (Family: none)	1-13

☐ 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
28 June 2016 (28.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B13/00(2006.01)i, C01B25/14(2006.01)i, H01M6/18(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 (I P C))

Int.Cl. H01B13/00, C01B25/14, H01M6/18, 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)

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
Y	JP 2012-048884 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.08, 段落【0004】、【0018】、【0020】、【0022】乃至【0024】、【0028】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2007-220377 A (株式会社オハラ) 2007.08.30, 段落【0027】 (ファミリーなし)	1-13

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

28.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 財太

5 G

9 4 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3526