

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092366 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C03C 3/23 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C03C 4/14 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028791
- (22) 国際出願日: 2017年8月8日(08.08.2017)
- (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 2016-222931 2016年11月16日(16.11.2016) 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: 宇都野 太 (UTSUNO, Futoshi); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 中田 明子 (NAKATA, Akiko); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 寺井 恒太 (TERAI, Kota); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 中川 将 (NAKAGAWA, Masaru); 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人平和国際特許事務所 (HEIWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番地 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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))

(54) Title: SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質

(57) Abstract: Provided is a sulfide solid electrolyte, the sulfide solid electrolyte containing lithium, phosphorus, sulfur, and chlorine, and having an argyrodite-type crystal structure, wherein the molar ratio $c(\text{Cl}/\text{P})$ of chlorine to phosphorus is greater than 1.0 and not greater than 1.9, and the lattice constant of the argyrodite-type crystal structure is 9.820 Å or less.

(57) 要約: リチウム、リン、硫黄及び塩素を含み、塩素のリンに対するモル比 $c(\text{Cl}/\text{P})$ が 1.0 より大きく 1.9 以下であり、アルジロダイト型結晶構造を有し、アルジロダイト型結晶構造の格子定数が 9.820 Å 以下である、硫化物固体電解質。



WO 2018/092366 A1

明 細 書

発明の名称： 硫化物固体電解質

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物固体電解質に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。該電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン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イオン電池は、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の取り付けや短絡防止のための構造及び材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質に変えて、電池を全固体化したリチウムイオン電池は、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] リチウムイオン電池に用いられる固体電解質として、硫化物固体電解質が知られている。硫化物固体電解質の結晶構造としては種々のものが知られている。その1つとしてアルジロダイト (Argyrodite) 型結晶構造がある (特許文献1～5、非特許文献1～4)。

[0005] アルジロダイト型結晶構造は、安定性が高い結晶であり、また、イオン伝導度の高いものも存在する。しかしながら、イオン伝導度のさらなる改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2010-540396号公報

特許文献2：国際公開WO2015/011937

特許文献3：国際公開WO2015/012042

特許文献4：特開2016-24874号公報

特許文献5：国際公開WO2016/104702

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Angew. chem. Int. Ed. Vol. 47 (2008), No. 4, P. 755-758

非特許文献2：Phys. Status. Solidi Vol. 208 (2011), No. 8, P. 1804-1807

非特許文献3：Solid State Ionics Vol. 221 (2012) P. 1-5

非特許文献4：J. Solid State Electrochem., 16 (2012) P. 1807-1813

発明の概要

[0008] 本発明の目的の1つは、イオン伝導度が高い、新規な硫化物固体電解質を提供することである。

[0009] 本発明の一実施形態によれば、リチウム、リン、硫黄及び塩素を含み、前記塩素の前記リンに対するモル比 c (Cl/P) が1.0より大きく1.9以下であり、アルジロダイト型結晶構造を有し、前記アルジロダイト型結晶構造の格子定数が9.750 Å以上、9.820 Å以下である、硫化物固体電解質が提供される。

また、本発明の一実施形態によれば、上記硫化物固体電解質と、活物質を含む電極合材が提供される。

また、本発明の一実施形態によれば、上記硫化物固体電解質及び上記電極合材のうち少なくとも1つを含むリチウムイオン電池が提供される。

[0010] 本発明の一実施形態によれば、イオン伝導度の高い、新規な硫化物固体電解質が提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1で得た硫化物固体電解質のX線回折(XRD)パターンである。

[図2]実施例1で得た硫化物固体電解質の固体³¹P-NMRスペクトルである。

[図3]実施例4で得た中間体のXRDパターンである。

[図4]比較例5で得た混合粉末のXRDパターンである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の硫化物固体電解質の第1の態様は、リチウム、リン、硫黄及び塩素を含み、塩素のリンに対するモル比 c ($C1/P$)が1.0より大きく1.9以下である。そして、アルジロダイト型結晶構造を有し、該アルジロダイト型結晶構造の格子定数が9.750 Å以上、9.820 Å以下であることを特徴とする。

[0013] 本態様の硫化物固体電解質は、塩素のリンに対するモル比 c ($C1/P$)が1.0より大きく、硫化物固体電解質に含まれるアルジロダイト型結晶構造の格子定数が9.820 Å以下である。

アルジロダイト型結晶構造の格子定数が小さいことは、該結晶構造に含まれている塩素量が多いことを意味していると考えられる。一般に硫化物固体電解質中には、多種の結晶成分及び非晶質成分が混在している。硫化物固体電解質の構成元素として投入した塩素の一部は、アルジロダイト型結晶構造を形成し、他の塩素はアルジロダイト型結晶構造以外の結晶構造及び非晶質成分を形成している。また、残留原料に含まれている場合も考えられる。本発明者らは、アルジロダイト型結晶構造に含まれる塩素量を多くすることにより、アルジロダイト型結晶構造の格子定数が小さくなり、硫化物固体電解質のイオン伝導度を向上できることを見出した。

[0014] 本態様の硫化物固体電解質において、好ましくは、モル比 c が1.2以上であるときに、硫化物固体電解質に含まれるアルジロダイト型結晶構造の格子定数が9.818 Å以下である。また、好ましくは、モル比 c が1.4以上であるときに、硫化物固体電解質に含まれるアルジロダイト型結晶構造の格子定数が9.815 Å以下である。なお、モル比 c は通常1.9以下であるが、1.8以下であってもよい。また、アルジロダイト型結晶構造の格子

定数は 9.750 \AA 以上、 9.820 \AA 以下であるが、 9.795 \AA 以上、 9.820 \AA 以下が好ましく、 9.795 \AA 以上、 9.815 \AA 以下であることがより好ましい。

[0015] 硫化物固体電解質における各元素のモル比や組成は、分析困難である等の特別な事情を除いて、ICP発光分析法で測定した値を用いるものとする。なお、ICP発光分析法の測定方法は、実施例に記載する。

各元素のモル比は、原料における各元素の含有量を調製することにより制御できる。

アルジロダイト型結晶構造の格子定数は、X線回折測定(XRD)で得られるXRDパターンから、結晶構造解析ソフトにて全パターンフィッティング(WPF)解析することにより算出する。測定の詳細は実施例に示す。

[0016] 本態様の硫化物固体電解質は、アルジロダイト型結晶構造を含む。アルジロダイト型結晶構造を含むことは、例えば、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有することで確認できる。該回折ピークは、アルジロダイト型結晶構造に由来するピークである。

アルジロダイト型結晶構造の回折ピークは、例えば、 $2\theta = 15.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $18.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $31.4 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $45.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $47.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ にも現れることがある。本発明の硫化物固体電解質は、これらのピークを有していてもよい。

[0017] なお、本願において回折ピークの位置は、中央値をAとした場合、 $A \pm 0.5 \text{ deg}$ 又は $A \pm 0.4 \text{ deg}$ で判定しているが、 $A \pm 0.3 \text{ deg}$ であることが好ましい。例えば、上述した $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの場合、中央値Aは 25.5 deg であり、 $2\theta = 25.5 \pm 0.3 \text{ deg}$ の範囲に存在することが好ましい。本願における他のすべての回折ピーク位置の判定についても同様である。

[0018] アルジロダイト型結晶構造としては、例えば、非特許文献1～3、特表2010-540396号公報、特開2011-096630号公報、特開2

013-211171号公報に開示されている結晶構造を挙げることができる。

[0019] 本発明の硫化物固体電解質の第2の態様は、リチウム、リン、硫黄及び塩素を含み、塩素のリンに対するモル比 c (Cl/P)が1.0より大きく1.9以下であり、アルジロダイト型結晶構造を有する。そして、固体 ^{31}P -NMR測定において、80.3~81.7 ppm、82.4~83.7 ppm及び84.0~85.6 ppmのそれぞれにピークを有し、78~92 ppmにある全ピークの合計面積に対する80.3~81.7 ppmにあるピークの面積比が40%以上であることを特徴とする。

本態様の硫化物固体電解質において、構成元素、塩素のリンに対するモル比 c (Cl/P)及びアルジロダイト型結晶構造については、上述した第1の態様と同じである。

[0020] 本態様の硫化物固体電解質は、固体 ^{31}P -NMR測定において、80.3~81.7 ppm (以下、第1領域という。)、82.4~83.7 ppm (以下、第2領域という。)及び84.0~85.6 ppm (以下、第3領域という。)のそれぞれにピークを有する。以下、第1領域にあるピークを第1ピーク (P_1) と、第2領域にあるピークを第2ピーク (P_2) と、第3領域にあるピークを第3ピーク (P_3) という。領域にピークがあるとは、領域内にピークトップを有するピークがあるか、又は、非線形最少二乗法による分離時にこの領域のピークがあることを意味する。

[0021] 本態様では、78~92 ppmにある全ピークの合計面積 (S_{all}) に対する第1ピークの面積 (S_{P_1}) の比 ($S_{P_1} \times 100 / S_{all}$) が40%以上である。第1ピークの面積比が高いことは、アルジロダイト型結晶構造中に取り込まれている塩素量が多いことを示していると推定する。その結果、固体電解質のイオン伝導度が高くなる。

[0022] 本態様の硫化物固体電解質は、好ましくは、モル比 c が1.2以上であるときに、第1ピークの面積比が45%以上である。また、好ましくは、モル比 c が1.4以上であるときに、第1ピークの面積比が50%以上である。

なお、モル比 c は通常1.9以下であるが、1.8以下であってもよい。また、第1ピークの面積比は通常65%以下である。

[0023] ハロゲンが塩素であるアジロナイト型結晶構造 (Li_6PS_5Cl) には、塩素と硫黄の占有率が異なる、2種類の遊離元素サイトが存在することが知られている（非特許文献4）。本願において遊離元素とは、アジロナイト型結晶構造中にある Li に囲まれた硫黄又はハロゲンを意味する。また、結晶中の PS_4^{3-} 構造周囲の遊離塩素 (Cl) と遊離硫黄 (S) の分布状態の違いにより、その固体 ^{31}P -NMRスペクトルには化学シフトの異なる複数のリンの共鳴線が重なって観察されることが報告されている（非特許文献1）。本発明者らは、これらの知見に基づき、遊離 Cl と遊離 S の比率が異なるアジロナイト結晶の固体 ^{31}P -NMRスペクトルを検討した。その結果、78~92 ppmの領域に観察されるNMR信号は、周囲の遊離 S と遊離 Cl の分布状態が異なる3種類の PS_4^{3-} 構造のピークに分離できることを見出した。また、3種類のピークのうち、最も高磁場側のピーク（上記第1ピーク）の面積比が高い場合、固体電解質のイオン伝導度が高いことを見出した。なお、本事実から、第1ピークは、周囲の遊離元素の全てが Cl である PS_4^{3-} 構造のピークであると推定している。

[0024] 本態様では、合計面積 (S_{a11}) に対する84.0~85.6 ppmにあるピーク (P_3) の面積 (S_{P3}) の比 ($S_{P3} \times 100 / S_{a11}$) が30%以下であることが好ましい。この範囲であれば、 PS_4^{3-} 構造に近接する Li に囲まれた遊離 S の数が少ない構造になると考えられる。

[0025] 好ましくは、モル比 c が1.2以上であるときに、第3ピークの面積比が25%以下である。また、好ましくは、モル比 c が1.4以上であるときに、第3ピークの面積比が20%以下である。なお、第3ピークの面積比は通常15%以上である。

[0026] また、合計面積 (S_{a11}) に対する82.4~83.7 ppmにあるピーク (P_2) の面積 (S_{P2}) の比 ($S_{P2} \times 100 / S_{a11}$) が20%以上35%以下であることが好ましい。この範囲であれば、 PS_4^{3-} 構造に近接する遊離 Cl

1の方が、遊離Sの数よりも多くなると推測されるため、高イオン伝導相が得られると考えられる。第2ピークの面積比は21%以上32%以下であることが更に好ましく、22%以上30%以下であることがより好ましい。

[0027] 固体 ^{31}P -NMR測定による上記第1ピーク、第2ピーク及び第3ピークの特定制及び面積は、固体 ^{31}P -NMR測定により得られるスペクトルの78～92 ppmに観察される信号を、非線形最少二乗法により各ピークに分離し、各ピーク面積を測定することにより算出する。詳細は後述する実施例に記載する。各ピーク面積は、周辺環境が同じリンの存在量を示している。

[0028] 本発明の硫化物固体電解質は、上述した第1の態様の構成又は第2の態様の構成を有していればよい。また、第1の態様及び第2の態様で規定したすべての構成を有していてもよい。

以下、本発明の第1の態様及び第2の態様の硫化物固体電解質をまとめて「本発明の硫化物固体電解質」という。

[0029] 本発明の硫化物固体電解質は、リチウムのリンに対するモル比 a (Li/P)、硫黄のリンに対するモル比 b (S/P) 及び塩素のリンに対するモル比 c (Cl/P) とした場合に、下記式(A)～(C)を満たすと好ましい。

$$5.0 \leq a \leq 6.5 \quad \dots (A)$$

$$6.1 \leq a + c \leq 7.5 \quad \dots (B)$$

$$0.5 \leq a - b \leq 1.5 \quad \dots (C)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 1.0$ を満たす。)

上記式(A)～(C)を満たすことにより、アルジロダイト型結晶構造が形成されやすくなる。

[0030] 上記式(A)は、 $5.1 \leq a \leq 6.4$ であることが好ましく、 $5.2 \leq a \leq 6.3$ であることがより好ましい。

上記式(B)は、 $6.2 \leq a + c \leq 7.4$ であることが好ましく、 $6.3 \leq a + c \leq 7.3$ であることがより好ましい。

上記式(C)は、 $0.6 \leq a - b \leq 1.3$ であることが好ましく、 0.7

$\leq a - b \leq 1.3$ であることがより好ましい。

[0031] 本発明の効果を阻害しない範囲において、上記リチウム、リン、硫黄及び塩素の他に、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb、Bi等の元素を含んでいてもよい。硫化物固体電解質が、Si、Ge、Sn、Pb、B、Al、Ga、As、Sb及びBiからなる群より選択される1以上の元素Mを含む場合、上記(A)～(C)における各元素のモル比は、元素Mとリンの合計に対するモル比とする。例えば、リチウムのリンに対するモル比 a (Li/P)は、 $Li/(P+M)$ とする。

また、本発明の効果を阻害しない範囲において、塩素以外のハロゲン元素や、カルコゲン元素(酸素(O)、セレン(Se)、テルル(Te)等)を含んでいてもよい。

[0032] 本発明の硫化物固体電解質は、例えば、下記式(1)で表される組成を満たすことが好ましい。



(式(1)中、 $a \sim c$ は下記式(A)～(C)を満たす。)

$$5.0 \leq a \leq 6.5 \quad \dots (A)$$

$$6.1 \leq a + c \leq 7.5 \quad \dots (B)$$

$$0.5 \leq a - b \leq 1.5 \quad \dots (C)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 1.0$ を満たす。)

[0033] 上記式(A)は、 $5.1 \leq a \leq 6.4$ であることが好ましく、 $5.2 \leq a \leq 6.3$ であることがより好ましい。

上記式(B)は、 $6.2 \leq a + c \leq 7.4$ であることが好ましく、 $6.3 \leq a + c \leq 7.3$ であることがより好ましい。

上記式(C)は、 $0.6 \leq a - b \leq 1.3$ であることが好ましく、 $0.7 \leq a - b \leq 1.3$ であることがより好ましい。

[0034] 上述した各元素のモル比や組成は、製造に使用した投入原料におけるモル比や組成ではなく、生成物である硫化物固体電解質におけるものである。各元素のモル比は、例えば原料における各元素の含有量を調製することにより

制御できる。

- [0035] 本発明の硫化物固体電解質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 50.3 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有しないか、有する場合には下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$0 < I_A / I_B < 0.05 \quad (2)$$

(式中、 I_A は $2\theta = 50.3 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度を表し、 I_B は $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度を表す。)

上記式(2)は、アルジロダイト型結晶構造に比して、LiClの量が相対的に少ないことを表す。LiClの存在は、原料中の塩素含有量が多い場合などの原因により、固体電解質内に過剰な塩素が存在することを意味する。式(2)は、 $0 < I_A / I_B < 0.04$ であることがより好ましく、 $0 < I_A / I_B < 0.03$ であることがさらに好ましい。

- [0036] また、本発明の硫化物固体電解質は、CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$ 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$ に回折ピーク(アルジロダイト型結晶構造に起因する回折ピークではない)を有しないか、有する場合には下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$0 < I_C / I_D < 0.05 \quad (3)$$

(式中、 I_C は $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$ 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$ のうち、アルジロダイト型結晶構造の回折ピークではないものの回折ピークの強度を表し、 I_D は $2\theta = 30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度を表す。)

- [0037] I_C で特定される結晶構造(以下、Li₃PS₄結晶構造という。)は、低イオン伝導性であるため、固体電解質のイオン伝導度を低下させる。上記式(3)は、アルジロダイト型結晶構造に比して、Li₃PS₄結晶構造の量が相対的に少ないことを表す。式(3)は、 $0 < I_C / I_D < 0.03$ であることがより好ましく、 $0 < I_C / I_D < 0.02$ であることがさらに好ましい。

なお、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$ 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$ のいずれかは、通常、比較的ピーク強度の強いアルジロダイト型結晶構造の

回折ピークと重なるため測定できない場合がある。従って、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$ 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$ のうちアルジロナイト型結晶構造の回折ピークではないものとは、通常、観測されるこれら2つのピークのうち強度の弱い方を意味する。なお、測定強度 S/N 比のバックグラウンドやノイズがピークのように観察される場合もある。かかる場合にこれらを I_D と仮定しても式(3)を満たすことはいうまでもない。

[0038] また、本発明の硫化物固体電解質は、Cu K α 線を使用した粉末X線回折において、アルジロナイト型結晶構造の回折ピーク以外の回折ピークを有しないか、有する場合には、下記式を満たすことが好ましい。

$$0 < I_E / I_D < 0.1$$

(式中、 I_E はアルジロナイト型結晶構造の回折ピーク以外の回折ピークの強度を表し、 I_D は $2\theta = 30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度を表す。)

[0039] 上記式は、 $0 < I_E / I_D < 0.05$ であることがより好ましく、 $0 < I_E / I_D < 0.03$ であることがさらに好ましい。

アルジロナイト型結晶構造の回折ピークは、例えば、 $2\theta = 15.6 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $18.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $31.4 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $45.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ 、 $47.9 \pm 0.5 \text{ deg}$ の位置にある回折ピークが挙げられる。但し、これらに限定されず、例えば、無機結晶構造データベース (ICSD) 上の構造情報にてアルジロナイト型結晶構造の回折ピークと認識されているピークもある。

[0040] 本発明の硫化物固体電解質は、例えば、後述する原料の混合物に、機械的応力を加えて反応させることにより、中間体を作製する工程と、中間体を熱処理して結晶化する工程を有する製造方法により作製できる。

[0041] 使用する原料は、製造する硫化物固体電解質が必須として含む元素、すなわち、リチウム、リン、硫黄及び塩素を全体として含む2種以上の化合物又は単体を組み合わせて使用する。

[0042] リチウムを含む原料としては、例えば、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等が挙げられる。中でも、リチウム化合物が好ましく、硫化リチウムがより好ましい。

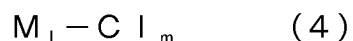
上記硫化リチウムは、特に制限なく使用できるが、高純度のものが好ましい。硫化リチウムは、例えば、特開平 7-330312 号公報、特開平 9-283156 号公報、特開 2010-163356 号公報、特開 2011-84438 号公報に記載の方法により製造することができる。

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°C ~ 300°C 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°C ~ 100°C 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)。

[0043] リンを含む原料としては、例えば、三硫化ニリン (P_2S_3)、五硫化ニリン (P_2S_5) 等の硫化リン、リン酸ナトリウム (Na_3PO_4) 等のリン化合物、及びリン単体等が挙げられる。これらの中でも、硫化リンが好ましく、五硫化ニリン (P_2S_5) がより好ましい。五硫化ニリン (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。

[0044] 塩素を含む原料としては、例えば、下記式 (4) で表される塩素化合物が好ましい。



[0045] 式 (4) 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

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、リチウム (Li) がより好ましい。

l は 1 又は 2 の整数であり、m は 1 ~ 10 の整数である。

[0046] 塩素化合物は、具体的には、NaCl、LiCl、BCl₃、AlCl₃、SiCl₄、SiCl₃、Si₂Cl₆、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、PCl₃、PCl₅、POCl₃、P₂Cl₄、SCl₂、S₂Cl₂、GeCl₄、GeCl₂、AsCl₃、SeCl₂、SeCl₄、SnCl₄、SnCl₂、SbCl₃、SbCl₅、TeCl₂、TeCl₄、PbCl₄、PbCl₂、BiCl₃等が挙げられる。

[0047] 中でも、塩化リチウム (LiCl)、五塩化リン (PCl₅)、三塩化リン (PCl₃) が好ましい。

塩素化合物は、上記の化合物の中から一種を単独で用いてもよく、二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。

[0048] 本発明では、原料がリチウム化合物、リン化合物及び塩素化合物を含み、該リチウム化合物、及びリン化合物の少なくとも一方が硫黄元素を含むことが好ましく、硫化リチウムと硫化リンと塩化リチウムとの組合せであることがより好ましく、硫化リチウムと五硫化二リンと塩化リチウムの組合せであることが更に好ましい。

例えば、本発明の硫化物固体電解質の原料として、硫化リチウム、五硫化二リン及び塩化リチウムを使用する場合には、投入原料のモル比を、硫化リチウム：五硫化二リン：塩化リチウム = 40 ~ 60 : 10 ~ 20 : 25 ~ 50 とすることができる。

[0049] 本実施形態においては、上記の原料に機械的応力を加えて反応させ、中間体とする。ここで、「機械的応力を加える」とは、機械的にせん断力や衝撃力等を加えることである。機械的応力を加える手段としては、例えば、遊星ボールミル、振動ミル、転動ミル等の粉砕機や、混練機等を挙げることができる。

従来技術（例えば、特許文献2等）では、原料粉末の結晶性を維持できる程度に粉碎混合している。一方、本実施形態では原料に機械的応力を加えて反応させ、ガラス成分を含む中間体とすることが好ましい。すなわち、従来技術よりも強い機械的応力により、原料粉末の少なくとも一部が結晶性を維持できない状態まで粉碎混合する。これにより、中間体の段階でアルジロダイト型結晶構造の基本骨格である PS_4 構造を生じさせ、かつ、ハロゲンを高分散させることができる。その結果、次工程の熱処理時に、安定相であるアルジロダイト型結晶構造となる際に、ハロゲンがアルジロダイト型結晶構造に取り込まれやすくなる。また、領域毎に異なる相を経ないため、 Li_3PS_4 結晶構造等の低イオン伝導相が生じにくいと推定している。これにより、本実施形態の硫化物固体電解質は高いイオン伝導度を発現すると推定している。

尚、中間体がガラス（非晶質）成分を含むことは、XRD測定において非晶質成分に起因するブロードなピーク（ハローパターン）の存在により確認できる。

また、本実施形態の硫化物固体電解質は、特許文献1のように原料を550℃で6日間も加熱する必要はないため、量産性が高い。

[0050] ガラス成分を含む中間体を經由せずに、原料から直接、アルジロダイト型結晶構造を含む硫化物固体電解質を製造する場合、イオン伝導度の高い硫化物固体電解質を得るのは難しい。ハロゲンは安定した相に留まり易く、原料から直接、硫化物固体電解質を製造する場合に、硫化物固体電解質中でアルジロダイト型結晶構造が生成している最中に、ハロゲンが他の安定した相に取り込まれてしまったり、分散せずに凝集あるいは再凝集が起こったりするためである。

ガラス成分を含む中間体を製造し、原子レベルで材料成分を混ぜ合わせることで、ガラス成分を含む中間体の熱処理中に、ハロゲンがスムーズにアルジロダイト結晶構造のサイトに入ることができる。

[0051] 粉碎混合の条件としては、例えば、粉碎機として遊星ボールミル機を使用

した場合、回転速度を数十～数百回転／分とし、0.5時間～100時間処理すればよい。より具体的に、本願実施例で使用した遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-7）の場合、遊星ボールミルの回転数は350rpm以上400rpm以下が好ましく、360rpm以上380rpm以下がより好ましい。

粉砕メディアであるボールは、例えば、ジルコニア製ボールを使用した場合、その直径は0.2～20mmが好ましい。

[0052] 粉砕混合で作製した中間体を熱処理する。熱処理温度は350～650℃が好ましく、360～500℃がさらに好ましく、380～450℃がより好ましい。熱処理温度は従来と比べて若干低くした方が、アルジロダイト型結晶構造に含まれる塩素は増加する傾向がある。

熱処理の雰囲気は特に限定しないが、好ましくは硫化水素気流下ではなく、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下である。結晶構造中の遊離塩素が硫黄で置換されることを抑制することにより、結晶構造中の塩素量を高めることができ、その結果、得られる硫化物固体電解質のイオン伝導度が向上すると推定される。

[0053] アルジロダイト型結晶構造に含まれる塩素量を多くするには、例えば、原料の塩素含有量を増やすことが考えられる。しかしながら、硫化物固体電解質の他の部分に存在する塩素量及び原料（例えば、塩化リチウム）の状態で残留する塩素量も増加するため、硫化物固体電解質の性能が低下する場合がある。

原料の塩素含有量を増やす方法の他に、例えば、上述したように、原料の粉砕混合を十分に実施すること、熱処理（焼成）雰囲気を調整すること、熱処理温度を調整することが有効である。これら条件を調整することにより、硫化物固体電解質のアルジロダイト型結晶構造以外の部分に存在する塩素量の増加を抑制し、アルジロダイト型結晶構造に含まれる塩素量を効率よく増やすことができる。

[0054] 本発明では、硫化物固体電解質の製造条件を調整することにより、従来よ

りもアルジロダイト型結晶構造に含まれる塩素量の多い硫化物固体電解質が得られる。

例えば、本発明ではモル比 c が1.2以上1.4以下であるときに格子定数を9.815 Å以上9.820 Å以下にできる。また、モル比 c が1.4より大きく1.8以下であるときに、格子定数を9.800 Å以上9.810 Å以下にできる。

[0055] 本発明の硫化物固体電解質は、リチウムイオン二次電池等の固体電解質層、正極、負極等に用いることができる。

[0056] [電極合材]

本発明の一実施形態の電極合材は、上述した本発明の硫化物固体電解質と、活物質を含む。又は、本発明の硫化物固体電解質により製造される。活物質として負極活物質を使用すると負極合材となる。一方、正極活物質を使用すると正極合材となる。

[0057] ・負極合材

本発明の硫化物固体電解質に負極活物質を配合することにより負極合材が得られる。

負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属材料等を使用することができる。これらのうち2種以上からなる複合体も使用できる。また、今後開発される負極活物質も使用することができる。

また、負極活物質は電子伝導性を有していることが好ましい。

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

金属材料としては、金属単体、合金、金属化合物が挙げられる。当該金属単体としては、金属ケイ素、金属スズ、金属リチウム、金属インジウム、金属アルミニウムが挙げられる。当該合金としては、ケイ素、スズ、リチウム

、インジウム及びアルミニウムのうち少なくとも1つを含む合金が挙げられる。当該金属化合物としては、金属酸化物が挙げられる。金属酸化物は、例えば酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アルミニウムである。

[0058] 負極活物質と固体電解質の配合割合は、負極活物質：固体電解質＝95重量%：5重量%～5重量%：95重量%が好ましく、90重量%：10重量%～10重量%：90重量%がより好ましく、85重量%：15重量%～15重量%：85重量%がさらに好ましい。

負極合材における負極活物質の含有量が少なすぎると電気容量が小さくなる。また、負極活物質が電子伝導性を有し、導電助剤を含まないか、又は少量の導電助剤しか含まない場合には、負極内の電子伝導性（電子伝導パス）が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考え。一方、負極合材における負極活物質の含有量が多すぎると、負極内のイオン伝導性（イオン伝導パス）が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考え。

[0059] 負極合材は導電助剤をさらに含有することができる。

負極活物質の電子伝導性が低い場合には、導電助剤を添加することが好ましい。導電助剤は、導電性を有していればよく、その電子伝導度は、好ましくは $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは $1 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 以上である。

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

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

[0060] 負極合材が導電助剤を含む場合の導電助剤の合材中の含有量は、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～20質量%である。導電助剤の含有量が少なすぎると、負極の電子伝導性が低下してレート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考ええる。一方、導電助剤の含有量が多すぎると、負極活物質の量及び／又は固体電解質の量が少なくなる。負極活物質の量が少なくなると電気容量が低下すると推測する。また、固体電解質の量が少なくなると負極のイオン伝導性が低下し、レート特性が低くなるおそれや、負極活物質の利用率が下がり、電気容量が低下するおそれがあると考ええる。

[0061] 負極活物質と固体電解質を互いに密に結着させるため、さらに結着剤を含んでもよい。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

[0062] 負極合材は、固体電解質と負極活物質、並びに任意の導電助剤及び／又は結着剤を混合することで製造できる。

混合方法は特に限定されないが、例えば、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、遊星型ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、カッターミルを用いて混合する乾式混合；及び有機溶媒中に原料を分散させた後に

、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、遊星型ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、フィルミックスを用いて混合し、その後溶媒を除去する湿式混合を適用することができる。これらのうち、負極活物質粒子を破壊しないために湿式混合が好ましい。

[0063] ・正極合材

本発明の固体電解質に正極活物質を配合することにより正極合材が得られる。

正極活物質は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質であり、電池分野において正極活物質として公知のものが使用できる。また、今後開発される正極活物質も使用することができる。

[0064] 正極活物質としては、例えば、金属酸化物、硫化物等が挙げられる。硫化物には、金属硫化物、非金属硫化物が含まれる。

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

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

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

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

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

[0065] 正極合材は、さらに導電助剤を含んでいてもよい。

導電助剤は、負極合材と同様である。

[0066] 正極合材の固体電解質及び正極活物質の配合割合、導電助剤の含有量、並びに正極合材の製造方法は、上述した負極合材と同様である。

[0067] [リチウムイオン電池]

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、上述した本発明の硫化物固体電解質及び電極合材のうち少なくとも1つを含む。又は、本発明の硫化物固体電解質及び電極合材のうち少なくとも1つにより製造される。

リチウムイオン電池の構成は特に限定されないが、一般に、負極層、電解質層及び正極層をこの順に積層した構造を有する。以下、リチウムイオン電池の各層について説明する。

[0068] (1) 負極層

負極層は、好ましくは本発明の負極合材から製造される層である。

又は、負極層は、好ましくは本発明の負極合材を含む層である。

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

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

[0069] (2) 電解質層

電解質層は、固体電解質を含む層又は固体電解質から製造された層である。当該固体電解質は特に限定されないが、好ましくは本発明の硫化物固体電解質である。

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

[0070] 電解質層の厚さは、0.001mm以上1mm以下であることが好ましい

。

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

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

。

[0071] (3) 正極層

正極層は、正極活物質を含む層であり、好ましくは本発明の正極合材を含む層又は本発明の正極合材から製造された層である。

正極層の厚さは、0.01mm以上10mm以下であることが好ましい。

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

[0072] (4) 集電体

本実施形態のリチウムイオン電池は、好ましくは集電体をさらに備える。例えば負極集電体は負極層の電解質層側とは反対側に、正極集電体は正極層の電解質層側とは反対側に設ける。

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

[0073] 本実施形態のリチウムイオン電池は、上述した各部材を貼り合せ、接合することで製造できる。接合する方法としては、各部材を積層し、加圧・圧着する方法や、2つのロール間を通して加圧する方法（roll to roll）等がある。

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

接合においては、固体電解質の結晶構造が変化しない範囲で加熱融着してもよい。

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

実施例

[0074] 以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

なお、評価方法は以下のとおりである。

(1) イオン伝導度測定と電子伝導性測定

各例で製造した硫化物固体電解質を、錠剤成形機に充填し、ミニプレス機を用いて407 MPa（プレス表示値22 MPa）の圧力を加え成形体とした。電極としてカーボンを成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、測定用の成形体（直径約10 mm、厚み0.1～0.2 cm）を作製した。この成形体について交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を測定した。イオン伝導度の値は25℃における数値を採用した。

なお、本実施例で用いたイオン伝導度の測定方法では、イオン伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満の場合には、イオン伝導度を正確に測ることができないため、測定不能とした。

また、この成形体について直流電気測定により電子伝導度を測定した。電子伝導度の値は25℃における数値を採用した。なお、5 Vの電圧を印加したときの電子伝導度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 未満の場合、電子伝導性は測定不能とした。

[0075] (2) X線回折（XRD）測定

各例で製造した硫化物固体電解質の粉末から、直径10 mm、高さ0.1～0.3 cmの円形ペレットを成形して試料とした。この試料を、XRD用気密ホルダーを用いて空気に触れさせずに測定した。回折ピークの2θ位置は、XRD解析プログラムJADEを用いて重心法にて決定した。

株式会社リガクの粉末X線回折測定装置Smart Labを用いて以下の条件にて実施した。なお、試料測定前に、Si粉末の標準試料にて装置の角度校正を実施した。

管電圧：45 kV

管電流：200 mA

X線波長：Cu-K α 線 (1.5418 Å)

光学系：平行ビーム法

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

検出器：シンチレーションカウンター

測定範囲：2 θ = 10 - 60 deg

ステップ幅、スキャンスピード：0.02 deg、1 deg/分

[0076] 測定結果より結晶構造の存在を確認するためのピーク位置の解析では、XRD解析プログラムJADEを用い、3次式近似によりベースラインを引いて、ピーク位置を求めた。

ピーク強度においては、2 θ = 30.0 deg \pm 0.5 degに存在するアルジロナイト型結晶構造の1本のピーク強度、2 θ = 17.6 \pm 0.4 degかつ18.1 \pm 0.4 degに存在するLi₃PS₄結晶構造の2本のピーク強度を次の手順で解析し、強度比を計算した。

[0077] 実測データの5点のデータの移動平均によりスムージングを行い、17.5 ~ 18.5 degの間の最低強度点をバックグラウンドとして実測データから差し引いた。その後、17.0 ~ 17.8 deg及び17.9 ~ 18.5 degの実測データの最大値間の実測データの最大値を算出し、その小さい方のピーク強度をLi₃PS₄結晶構造のピーク強度として用いた。また、アルジロナイト型結晶構造のピーク強度は29.0 ~ 32.0 degの実測データの最大値をピーク強度として算出した。

[0078] (3) ICP測定

各例で製造した硫化物固体電解質の粉末を秤量し、アルゴン雰囲気中で、

バイアル瓶に採取した。バイアル瓶にKOHアルカリ水溶液を入れ、硫黄分の捕集に注意しながらサンプルを溶解し、適宜希釈、測定溶液とした。これを、パッシェンルンゲ型ICP-OES装置（SPECTRO社製SPECTRO ARCOS）にて測定し、組成を決定した。

検量線溶液は、Li、P、SはICP測定用1000mg/L標準溶液を、Clはイオンクロマトグラフ用1000mg/L標準溶液を用いて調製した。

各試料で2つの測定溶液を調整し、各測定溶液で5回の測定を行い、平均値を算出した。その2つの測定溶液の測定値の平均で組成を決定した。

[0079] (4) アルジロダイト型結晶構造の格子定数

XRDを上記(2)と同様の条件で測定した。得られたXRDパターンを、MDI社製の結晶構造解析ソフトJADE ver 6を用いて全パターンフィッティング(WPF)解析し、XRDパターンに含まれる各結晶成分を特定し、各成分の格子定数を算出した。

[0080] ・XRDパターンのバックグラウンド除去

測定後のXRDパターンには、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)製密封セル由来の信号が低角側に存在する。このような信号を除去するため、XRDパターンにあわせて、低角側から減衰するベースラインを、3次元近似により算出した。

[0081] ・ピーク成分の同定

試料中に含まれる各成分について、XRDパターンに無機結晶構造データベース(ICSD)上の構造情報より計算したパターンを重ねあわせることにより、ピーク成分を同定した。表1に使用した構造情報を示す。

[0082]

[表1]

成分	ICSD	結晶系	格子定数 (Å)
硫化リチウム	#657596	立方晶系 Fm-3m(225)	a=5.723
塩化リチウム	#418525	立方晶系 Fm-3m(225)	a=5.146
アルジロダイト (Cl 有り)	#418490	立方晶系 F-43m(216)	a=9.859
アルジロダイト (Cl 無し)	#421130	立方晶系 F-43m(216)	a=9.9926

[0083] ・ W P F 解析

W P F 解析の主なパラメータ設定を以下に示す。

X線波長：C u k α 線 ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)

フィッティングパラメータ：ピーク形状は対称ピークとして近似した。温度因子はフィッティングから除外した。L i ₂ S等の結晶相が微細なピークとして残留している場合は、フィッティングが収束しない場合がある。そのような場合は、アルジロダイト相と塩化リチウム相以外の構造をフィッティング対象から外して半値幅と強度を手入力して、フィッティングを行いアルジロダイト型結晶の格子定数を算出した。

格子定数については、評価する結晶構造のピーク位置がフィッティング結果とよく一致しているかを確認した。面積比については、R値が10%以下になることが結果の妥当性の目安とした。フィッティングの精度の目安となるR値は、不明ピークが多かったり、非晶ピークが残っている場合にR値が高くなる場合がある。

[0084] (5) 固体³¹P-NMR測定

粉末試料約60mgをNMR試料管へ充填し、下記の装置及び条件にて固体³¹P-NMRスペクトルを得た。

装置：E C Z 4 0 0 R 装置 (日本電子株式会社製)

観測核： ^{31}P

観測周波数：161.944 MHz

測定温度：室温

パルス系列：シングルパルス（90°パルスを使用）

90°パルス幅：3.8 μ

FID測定後、次のパルス印加までの待ち時間：300 s

マジックアングル回転の回転数：12 kHz

積算回数：16回

測定範囲：250 ppm ~ -150 ppm

固体 ^{31}P -NMRスペクトルの測定において、化学シフトは、外部基準として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ （化学シフト1.33 ppm）を用いることで得た。

[0085] 固体 ^{31}P -NMRスペクトルの78~92 ppmの範囲にあるNMR信号を、非線形最少二乗法によりガウス関数又はPseudo-Voigt関数（ガウス関数とローレンツ関数の線形和）に分離した。上記範囲には塩素を含むアジロダイト型結晶構造によるピークの他に、88.5~90.5 ppmに Li_7PS_6 によるピークが、86~87.6 ppmに Li_3PS_4 の β 晶によるピークが重なって観察されることがある。従って、この2つのピークが観察されない場合と、観察される場合とで、異なる手法で波形分離した。

[0086] (1) Li_7PS_6 及び Li_3PS_4 の β 晶によるピークが観察されない場合
78~92 ppmの範囲にあるNMR信号を非線形最少二乗法により表2に示した位置と半値幅の範囲の3本のガウス関数又はPseudo-Voigt関数（ガウス関数とローレンツ関数の線形和）に分離した。得られたA~Cのピークの各面積 S_1 ~ S_3 及びその合計 S_{all} （ $=S_1+S_2+S_3$ ）から、各ピークの面積比（%）を算出した。

[0087]

[表2]

	化学シフト (ppm)	半値幅 (Hz)	分離に用いた 関数	面積
第3ピーク(P ₃)	84.0-85.6	150-800	Pseudo-Voigt	S ₃
第2ピーク(P ₂)	82.4-83.7	150-800	ガウス	S ₂
第1ピーク(P ₁)	80.3-81.7	150-500	Pseudo-Voigt	S ₁

[0088] (2) Li₇PS₆又はLi₃PS₄のβ晶によるピークが観察される場合

表3に示すように、塩素を含むアジロダイト型結晶構造による3本のピークに加えて、Li₇PS₆（ピークI）又はLi₃PS₄（ピークII）によるピークを用いて、78～92ppmのNMR信号を、非線形最小二乗法を用いて分離し、得られたピークA～Cの面積S₁～S₃と、ピークI及びIIの面積b₁及びb₂と、それらの合計S_{a11+b} (= S₁ + S₂ + S₃ + b₁ + b₂) から、各ピークの面積比 (%) を算出した。

[0089] [表3]

	化学シフト (ppm)	半値幅 (Hz)	分離に用いた関数	面積
第3ピーク(P ₃)	84.0-85.6	150-800	Pseudo-Voigt	S ₃
第2ピーク(P ₂)	82.4-83.7	150-800	ガウス	S ₂
第1ピーク(P ₁)	80.3-81.7	150-500	Pseudo-Voigt	S ₁
ピークI	88.5-90.5	150-800	Pseudo-Voigt	b ₁
ピークII	86.0-87.6	150-500	Pseudo-Voigt	b ₂

[0090] 製造例1

(硫化リチウム (Li₂S) の製造)

攪拌機付きの500mLセパラブルフラスコに、不活性ガス下で乾燥したLiOH無水物（本荘ケミカル社製）を200g仕込んだ。窒素気流下にて昇温し、内部温度を200℃に保持した。窒素ガスを硫化水素ガス（住友精化）に切り替え、500mL/minの流量にし、LiOH無水物と硫化水

素を反応させた。

反応により発生する水分はコンデンサーにより凝縮して回収した。反応を6時間行った時点で水が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。

生成物粉末を回収して、純度及びXRDを測定した。その結果、純度は98.5%であり、XRDでは Li_2S のピークパターンが確認できた。

[0091] 実施例1

製造例1で製造した硫化リチウム（純度98.5%）、五硫化ニリン（サーモフォス社製、純度99.9%以上）及び塩化リチウム（シグマアルドリッチ社製、純度99%）を出発原料に用いた（以下、全ての実施例において、各出発原料の純度は同様である）。硫化リチウム（ Li_2S ）、五硫化ニリン（ P_2S_5 ）及び塩化リチウム（ LiCl ）のmol比（ $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiCl}$ ）が1.9 : 0.5 : 1.6となるように、各原料を混合した。具体的には、硫化リチウム0.492 g、五硫化ニリン0.626 g、塩化リチウム0.382 gを混合し、原料混合物とした。

[0092] 原料混合物と、直径10 mmのジルコニア製ボール30 gとを遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-7）ジルコニア製ポット（45 mL）に入れ、完全密閉した。ポット内はアルゴン雰囲気とした。遊星型ボールミルで回転数を370 rpmにして72時間処理（メカニカルミリング）し、ガラス状の粉末（中間体）を得た。

[0093] 上記中間体の粉末約1.5 gをAr雰囲気下のグローブボックス内で、タンマン管（PT2，東京硝子機器株式会社製）内に詰め、石英ウールでタンマン管の口を塞ぎ、さらにSUS製の密閉容器で大気が入らないよう封をした。その後、密閉容器を電気炉（FUW243PA、アドバンテック社製）内に入れ熱処理した。具体的には、室温から430℃まで2.5℃/minで昇温し、430℃で8時間保持した。その後、徐冷し、硫化物固体電解質を得た。

[0094] 硫化物固体電解質のイオン伝導度（ σ ）は、10.6 mS/cmであった

。なお、電子伝導性は 10^{-6} S/cm 未満であった。

硫化物固体電解質のXRDパターンを図1に示す。 $2\theta = 15.64$ 、 18.06 、 25.66 、 30.20 、 31.58 、 40.04 、 41.12 、 45.24 、 49.16 、 52.74 、 55.36 、 56.22 、 59.56 deg にアルジロダイト型結晶構造に由来するピークが観測された。一方、 Li_3PS_4 結晶構造に由来するピークは観測されなかった。

硫化物固体電解質をICP分析し、各元素のモル比を測定した。また、硫化物固体電解質に含まれているアルジロダイト型結晶構造の格子定数、XRDにおける LiCl 及び Li_3PS_4 結晶構造のピークのピーク強度比、並びにイオン伝導度 σ を測定した。結果を表4に示す。また、硫化物固体電解質の固体 ^{31}P -NMRスペクトルにおける各ピークの面積比を測定した。結果を表5に示す。

また、図2に実施例1で得た硫化物固体電解質の固体 ^{31}P -NMRスペクトルを示す。

[0095]

[表4]

	各元素のリンに対するモル比			a-b	a+c	格子定数 (Å)	LiCl h^0k の 強度比 (I_A/I_B)*	Li ₃ PS ₄ h^0k の 強度比 (I_C/I_D)*	イオン伝導度 (mS/cm)
	a (Li/P)	b (S/P)	c (Cl/P)						
実施例 1	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.809	0.015	0	10.6
実施例 2	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.810	0.022	0	9.4
実施例 3	5.7	4.5	1.4	1.2	7.1	9.815	0.024	0	7.3
実施例 4	5.3	4.2	1.7	1.1	7.0	9.810	0.018	0	8.5
比較例 1	6.2	5.2	0.9	1.0	7.1	9.910	0.000	0	3.5
比較例 2	5.3	4.2	1.9	1.1	7.2	9.821	0.054	0.034	5.6

* I_A は $2\theta = 50.3 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピーク強度であり、 I_B は $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度である。 I_C は $2\theta = 17.6 \pm 0.4 \text{ deg}$ 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4 \text{ deg}$ のうちアルジロナイト型結晶構造に起因する回折ピークではないものの回折ピークの強度である。 I_D

は $2\theta = 30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ の回折ピークの強度である。

[0096] [表5]

	第1ピークの 面積比 (%)	第2ピークの 面積比 (%)	第3ピークの 面積比 (%)	P_I の 面積比 (%)	P_{II} の 面積比 (%)
実施例 1	54.3	26.7	19.0	0.0	0.0
実施例 2	57.2	23.3	19.5	0.0	0.0
実施例 3	49.4	30.7	19.9	0.0	0.0
実施例 4	56.2	27.0	16.8	0.0	0.0
比較例 1	5.4	36.2	57.9	0.5	0.0
比較例 2	22.4	38.1	38.8	0.0	10.7

[0097] 実施例 2～4、比較例 1、2

原料組成及び作製条件を表 6 に示すように変更した他は、実施例 1 と同様にして硫化物固体電解質を作製し、評価した。結果を表 4 及び 5 に示す。

なお、いずれの硫化物固体電解質も電子伝導性は 10^{-6} S/cm 未満であった。

実施例 4 で得た中間体の XRD パターンを図 3 に示す。遊星型ボールミルによる処理により、原料がガラス化したことを示すハローパターンが確認できる。原料の一部が残存しているものの大部分はガラスとなっていた。

[0098]

[表6]

	原料配合量(mol比)			MM 処理条件		熱処理条件		
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl	回転数(rpm)	時間(H)	H ₂ S 有無	温度(°C)	時間(H)
実施例1	1.9	0.5	1.6	370	72	無	430	8
実施例2	1.9	0.5	1.6	370	36	無	420	48
実施例3	2.1	0.5	1.4	370	72	無	430	4
実施例4	1.9	0.5	1.5	370	72	無	500	8
比較例1	2.6	0.5	0.9	370	8	無	430	8
比較例2	1.6	0.5	1.9	370	8	無	500	10

[0099] 実施例5～12、比較例3～9

原料組成及び作製条件を表7に示すように変更した他は、実施例1と同様にして硫化物固体電解質を作製し、評価した。結果を表8及び9に示す。

なお、いずれの硫化物固体電解質も電子伝導性は 10^{-6} S/cm 未満であった。

[0100] 比較例5の原料粉末の処理について、遊星型ボールミルで原料粉末の結晶性を維持できる程度に混合し、混合粉末とした。

得られた混合粉末のXRDパターンを図4に示す。XRDパターンから、原料である Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl のピークが確認でき、原料粉末の結晶性が維持されていた。

上記混合粉末の約1.5gをAr雰囲気下のグローブボックス内で、シール機能付きのガラス管内に詰め、大気が入らないように、ガラス管の先端を専用治具で封をした。その後、ガラス管を電気炉内にセットした。専用治具を電気炉内にある継手に差し入れて、ガス流通管に繋ぎ、硫化水素を 20 mL/min で流通しながら熱処理した。具体的には室温から 500°C まで 2.5°C/min で昇温し（3時間で 500°C に昇温）、 500°C で4時間保持した。その後、徐冷し、硫化物固体電解質を得た。

[0101]

[表7]

	原料配合量 (mol比)			MM 処理条件		熱処理条件		
	Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiCl	回転数 (rpm)	時間 (H)	H ₂ S 有無	温度 (°C)	時間 (H)
実施例 5	1.85	0.5	1.6	370	72	無	430	8
実施例 6	1.9	0.5	1.6	370	15	無	430	8
実施例 7	1.9	0.5	1.6	370	15	無	500	8
実施例 8	1.85	0.5	1.6	370	15	無	500	8
実施例 9	1.82	0.5	1.6	370	15	無	430	8
実施例 10	1.9	0.5	1.65	370	15	無	500	8
実施例 11	2.0	0.5	1.5	370	15	無	430	8
実施例 12	1.8	0.5	1.6	370	15	無	430	8
比較例 3	1.5	0.5	2.0	370	15	無	430	8
比較例 4	2.3	0.5	1.2	370	15	無	500	8
比較例 5	1.9	0.5	1.6	*	*	有	500	4
比較例 6	2.3	0.5	1.2	370	15	無	430	8
比較例 7	2.4	0.5	1.1	370	15	無	430	8
比較例 8	2.5	0.5	1.0	370	15	無	430	8
比較例 9	1.7	0.5	1.8	370	15	無	430	8

[0102]

[表8]

	各元素のリンに対するモル比			a-b	a+c	格子定数 (Å)	LiCl 2 ⁺ の 強度比(I _A /I _B)*	Li ₃ PS ₄ 2 ⁻ の 強度比(I _C /I _D)*	イオン伝導度 (mS/cm)
	a (Li/P)	b (S/P)	c (Cl/P)						
実施例5	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.795	0.007	0	10.7
実施例6	5.3	4.3	1.6	1.0	6.9	9.807	0.015	0	9.6
実施例7	5.3	4.3	1.7	1.0	7.0	9.810	0.018	0	9.2
実施例8	5.4	4.2	1.7	1.2	7.1	9.812	0.017	0	8.9
実施例9	5.3	4.2	1.7	1.1	7.0	9.813	0.019	0	8.8
実施例10	5.2	4.3	1.7	1.0	6.9	9.817	0.014	0	8.2
実施例11	5.7	4.6	1.5	1.0	7.1	9.819	0.022	0	8.0
実施例12	5.3	4.1	1.7	1.2	7.0	9.819	0.023	0	7.9
比較例3	5.5	4.2	2.0	1.3	7.4	9.822	0.101	0.060	5.3
比較例4	5.8	4.7	1.3	1.1	7.1	9.831	0	0	6.4
比較例5	5.5	4.4	1.7	1.1	7.2	9.832	0.055	0	2.7
比較例6	5.8	4.7	1.3	1.1	7.1	9.846	0	0	4.3
比較例7	5.9	4.9	1.1	1.0	7.0	9.848	0	0	4.0
比較例8	6.0	4.9	1.0	1.1	7.0	9.855	0	0	3.2
比較例9	5.2	4.2	1.8	1.0	7.0	9.825	0.083	0.020	6.5

* I_Aは2θ = 50.3 ± 0.5 degの回折ピーク強度であり、I_Bは2θ = 25.5 ± 0.5 degの回折ピークの強度である。I_Cは2θ = 17.6 ± 0.4 deg及び2θ = 18.1 ± 0.4 degのうちアルジロナイト型

結晶構造に起因する回折ピークではないものの回折ピークの強度である。I_Dは2θ = 30.0 ± 0.5 degの回折ピークの強度である。

[0103] [表9]

	第1ピークの 面積比 (%)	第2ピークの 面積比 (%)	第3ピークの 面積比 (%)	P _I の 面積比 (%)	P _{II} の 面積比 (%)
実施例 5	63.2	24.3	12.5	0	0
実施例 6	61.2	26.6	12.2	0	0
実施例 7	57.0	30.2	12.8	0	0
実施例 8	56.1	26.1	17.8	0	0
実施例 9	55.2	27.2	17.6	0	0
実施例 10	52.1	30.1	17.8	0	0
実施例 11	51.1	26.6	22.3	0	0
実施例 12	51.0	25.3	23.7	0	0
比較例 3	0.0	0.0	0.0	0	14.1
比較例 4	8.9	40.2	50.9	0	0
比較例 5	33.0	36.2	30.8	0	0
比較例 6	32.2	35.1	32.7	0	0
比較例 7	23.0	36.2	40.8	0	0
比較例 8	7.0	35.0	58.0	0	0
比較例 9	12.2	13.2	21.2	0	3.2

[0104] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願の pari 優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する

。

請求の範囲

- [請求項1] リチウム、リン、硫黄及び塩素を含み、
前記塩素の前記リンに対するモル比 c (Cl/P) が 1.0 より大きく 1.9 以下であり、
アルジロダイト型結晶構造を有し、
前記アルジロダイト型結晶構造の格子定数が 9.750 \AA 以上、 9.820 \AA 以下である、硫化物固体電解質。
- [請求項2] 前記アルジロダイト型結晶構造の格子定数が 9.795 \AA 以上、 9.820 \AA 以下である、請求項1に記載の硫化物固体電解質。
- [請求項3] 前記アルジロダイト型結晶構造の格子定数が 9.795 \AA 以上、 9.815 \AA 以下である、請求項1に記載の硫化物固体電解質。
- [請求項4] $CuK\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 25.5 \pm 0.5 \text{ deg}$ 及び $30.0 \pm 0.5 \text{ deg}$ に回折ピークを有する、請求項1～3のいずれかに記載の硫化物固体電解質。
- [請求項5] 前記リチウムの前記リンに対するモル比 a (Li/P)、前記硫黄の前記リンに対するモル比 b (S/P) 及び前記塩素の前記リンに対するモル比 c (Cl/P) が、下記式 (A) ～ (C) を満たす請求項1～4のいずれかに記載の硫化物固体電解質。
- $$5.0 \leq a \leq 6.5 \quad \dots (A)$$
- $$6.1 \leq a + c \leq 7.5 \quad \dots (B)$$
- $$0.5 \leq a - b \leq 1.5 \quad \dots (C)$$
- (式中、 $b > 0$ 且つ $c > 1.0$ を満たす。)
- [請求項6] 下記式 (1) で表される組成を有する請求項1～5のいずれかに記載の硫化物固体電解質。
- $$Li_a P S_b Cl_c \quad (1)$$
- (式 (1) 中、 $a \sim c$ は下記式 (A) ～ (C) を満たす。
- $$5.0 \leq a \leq 6.5 \quad \dots (A)$$
- $$6.1 \leq a + c \leq 7.5 \quad \dots (B)$$

$$0.5 \leq a - b \leq 1.5 \quad \dots (C)$$

(式中、 $b > 0$ 且つ $c > 1.0$ を満たす。)

[請求項7] CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 50.3 \pm 0.5$ deg に回折ピークを有しないか、有する場合には下記式(2)を満たす、請求項1～6のいずれかに記載の硫化物固体電解質。

$$0 < I_A / I_B < 0.05 \quad (2)$$

(式中、 I_A は $2\theta = 50.3 \pm 0.5$ deg の回折ピークの強度を表し、 I_B は $2\theta = 25.5 \pm 0.5$ deg の回折ピークの強度を表す。)

[請求項8] CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ deg に回折ピーク（アルジロダイト型結晶構造に起因するピークではない）を有しないか、有する場合には下記式(3)を満たす、請求項1～7のいずれかに記載の硫化物固体電解質。

$$0 < I_C / I_D < 0.05 \quad (3)$$

(式中、 I_C は $2\theta = 17.6 \pm 0.4$ deg 及び $2\theta = 18.1 \pm 0.4$ deg のうちアルジロダイト型結晶構造に起因する回折ピークではない回折ピークの強度を表し、 I_D は $2\theta = 30.0 \pm 0.5$ deg の回折ピークの強度を表す。)

[請求項9] 固体 ^{31}P -NMR測定において、 $80.3 \sim 81.7$ ppm、 $82.4 \sim 83.7$ ppm 及び $84.0 \sim 85.6$ ppm のそれぞれにピークを有し、

$78 \sim 92$ ppm にある全ピークの合計面積に対する前記 $80.3 \sim 81.7$ ppm にあるピークの面積比が40%以上である請求項1～8のいずれかに記載の硫化物固体電解質。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の硫化物固体電解質と、活物質を含む電極合材。

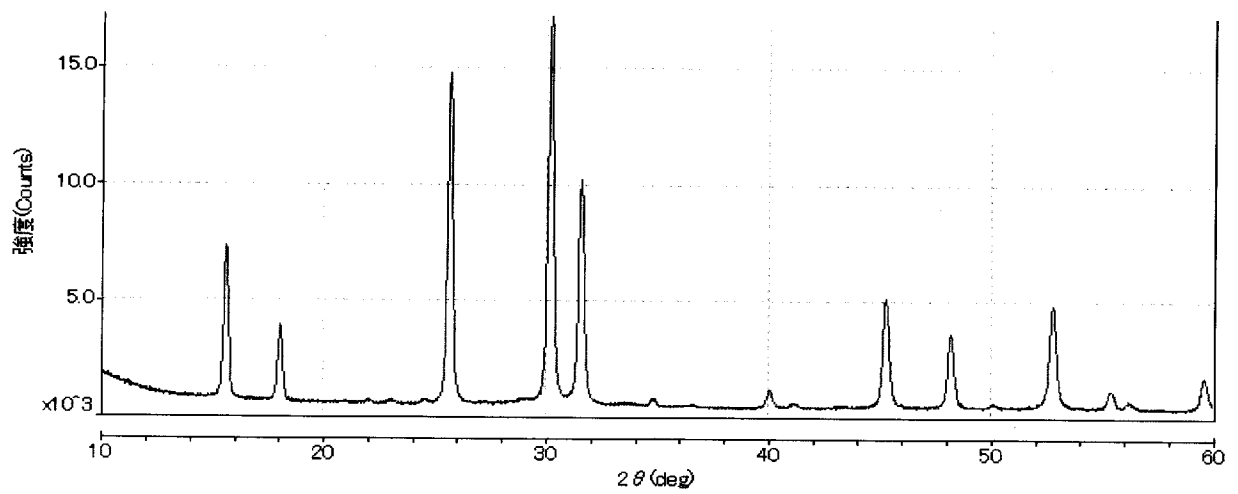
[請求項11] 請求項1～9のいずれかに記載の硫化物固体電解質及び請求項10

に記載の電極合材のうち少なくとも1つを含むリチウムイオン電池。

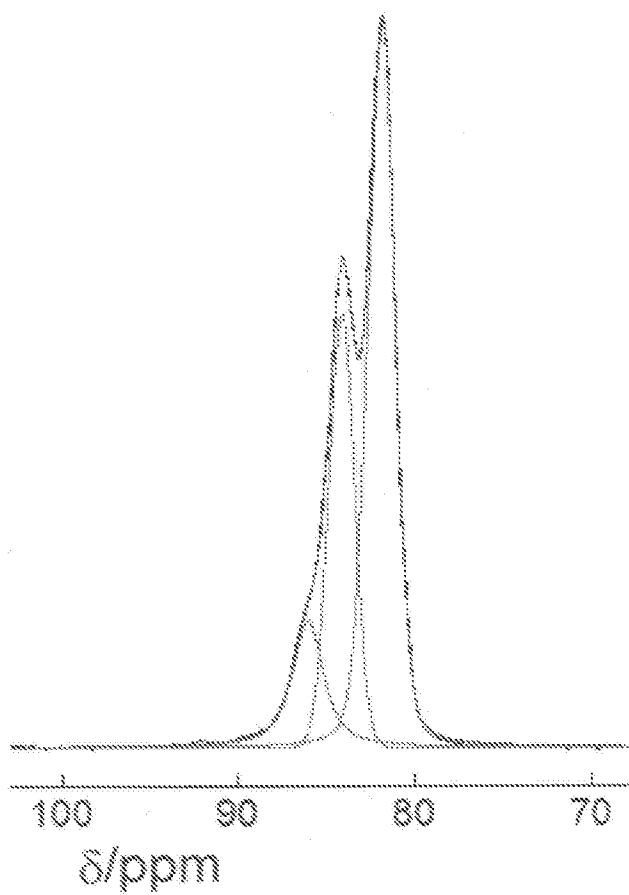
[請求項12] 請求項1～9のいずれかに記載の硫化物固体電解質により製造された電極合材。

[請求項13] 請求項1～9のいずれかに記載の硫化物固体電解質、請求項10に記載の電極合材及び請求項12に記載の電極合材のうち少なくとも1つにより製造されたリチウムイオン電池。

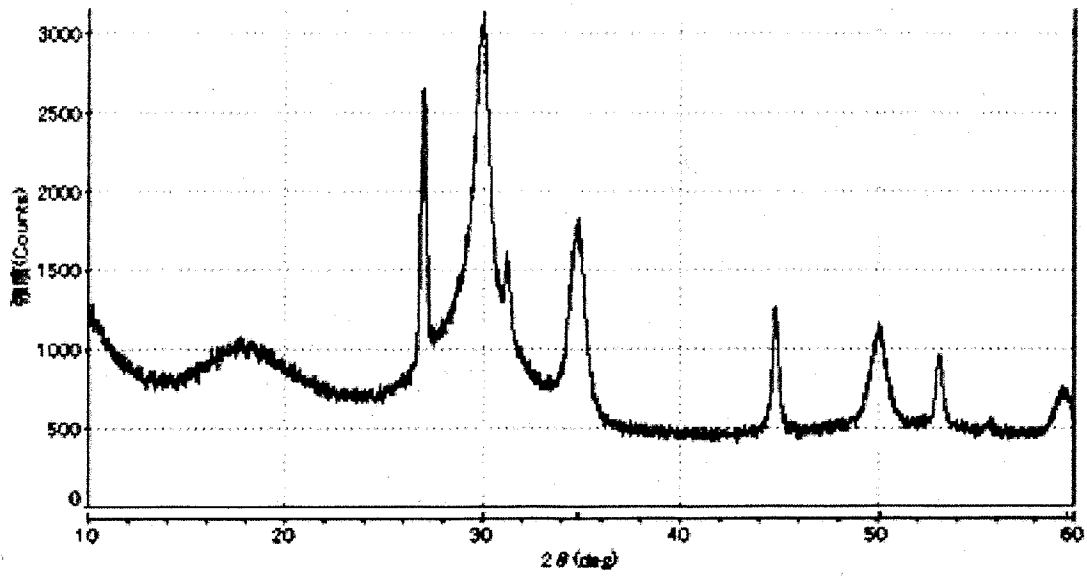
[図1]



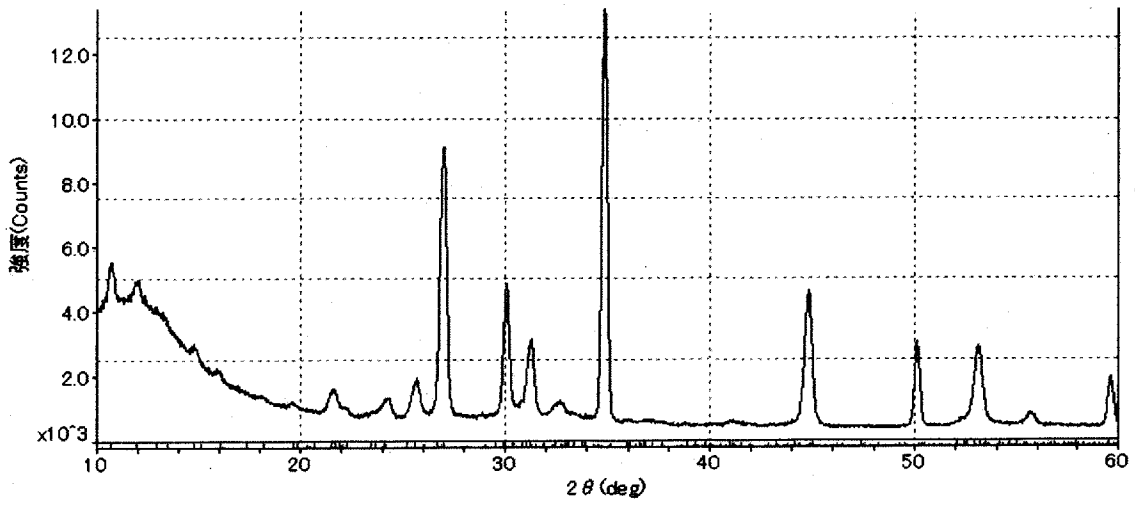
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/028791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0562(2010.01)i, C03C3/23(2006.01)i, C03C4/14(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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)
H01M10/0562, C03C3/23, C03C4/14, H01B1/06, H01M4/62, H01M10/052

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/011937 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), paragraphs [0019] to [0039]; examples; fig. 1 & US 2016/0156064 A1 paragraphs [0032] to [0071]; examples & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A	1-13
X A	JP 2015-220013 A (Toyota Motor Corp.), 07 December 2015 (07.12.2015), paragraphs [0022] to [0062]; examples; fig. 5 & US 2015/0333368 A1 paragraphs [0032] to [0086]; examples & DE 102015107400 A1 & CN 105098230 A & KR 10-2015-0131973 A	1-4, 9 5-8, 10-13

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 October 2017 (03.10.17)	Date of mailing of the international search report 10 October 2017 (10.10.17)
---	--

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

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C03C3/23(2006.01)i, C03C4/14(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/0562, C03C3/23, C03C4/14, H01B1/06, H01M4/62, H01M10/052</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2017年											
日本国実用新案登録公報	1996-2017年											
日本国登録実用新案公報	1994-2017年											
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/011937 A1（三井金属鉱業株式会社） 2015.01.29, 段落[0019]-[0039], 実施例, 図1 & US 2016/0156064 A1, 段落[0032]-[0071], EXAMPLES & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2015/011937 A1（三井金属鉱業株式会社） 2015.01.29, 段落[0019]-[0039], 実施例, 図1 & US 2016/0156064 A1, 段落[0032]-[0071], EXAMPLES & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A	1-13				
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	WO 2015/011937 A1（三井金属鉱業株式会社） 2015.01.29, 段落[0019]-[0039], 実施例, 図1 & US 2016/0156064 A1, 段落[0032]-[0071], EXAMPLES & WO 2015/012042 A1 & EP 3026749 A1 & CN 105229841 A & KR 10-2015-0132265 A & TW 201511391 A	1-13										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「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											
「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	「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											
「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）	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>03.10.2017</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.10.2017</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>青鹿 喜芳</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	<p>4Z 4040</p>										

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
X A	JP 2015-220013 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.12.07, 段落[0022]-[0062], 実施例, 図5 & US 2015/0333368 A1, 段落[0032]-[0086], EXAMPLES & DE 102015107400 A1 & CN 105098230 A & KR 10-2015-0131973 A	1-4, 9 5-8, 10-13