

(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
2014年7月17日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/109191 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083950
- (22) 国際出願日: 2013年12月18日(18.12.2013)
- (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 2013-003075 2013年1月11日(11.01.2013) JP
- (71) 出願人: 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: 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). 大崎 真由子 (OSAKI, Mayuko); 〒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1

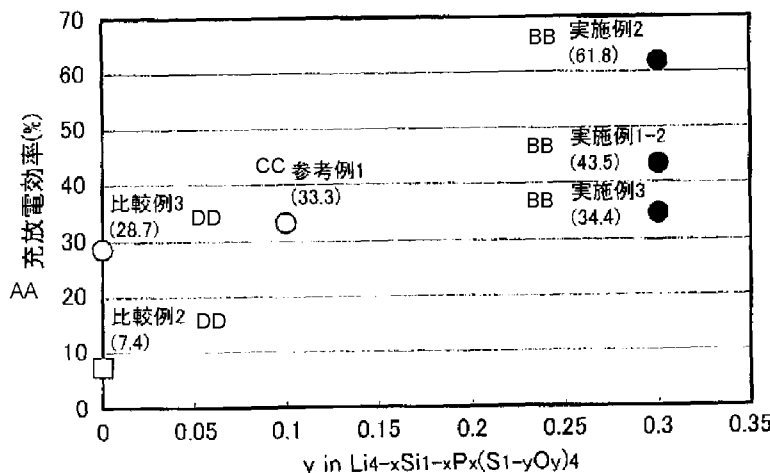
0号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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 SULFIDE MATERIAL, BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE SULFIDE 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 Charge/discharge efficiency (%)
BB Example
CC Reference example
DD Comparative example

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a solid electrolyte sulfide material which has satisfactory ionic conductivity and is effective in inhibiting the charge/discharge efficiency from decreasing. The invention provides a solid electrolyte sulfide material characterized by: containing Li, Si, P, S, and O elements; having a peak at a position of $2\theta=29.58\pm0.50^\circ$ in X-ray diffractometry using a $\text{CuK}\alpha$ line; having no peak at $2\theta=27.33\pm0.50^\circ$ or having a value of I_B/I_A of 1 or less, where I_A is the diffraction intensity of the peak at $2\theta=29.58\pm0.50^\circ$ and I_B is the diffraction intensity of a peak at $2\theta=27.33\pm0.50^\circ$; and having a molar content ratio of O element to the sum of S and O elements, of 0.2 or higher. Thus, the problem is solved.

(57) 要約: 本発明は、イオン伝導性が良好であり、かつ、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料を提供することを課題とする。本発明は、Li元素、Si元素、P元素、S元素、およびO元素を含有し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta=29.58\pm0.50^\circ$ の位置にピークを有し、 $2\theta=27.33\pm0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、 $2\theta=27.33\pm0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_B/I_A の値が1以下であり、上記S元素および上記O元素の合計に対する上記O元素のモル分率が0.2より大きい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。

3 $\pm$ 0.50 $^\circ$ のピークを有しないか、上記2 $\theta=29.58\pm0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、2 $\theta=27.33\pm0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした場合に、 I_B/I_A の値が1以下であり、上記S元素および上記O元素の合計に対する上記O元素のモル分率が0.2より大きい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。

WO 2014/109191 A1



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、イオン伝導性が良好であり、かつ、充放電効率の低下を抑制した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の取り付けや短絡防止のための構造・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。例えば、非特許文献1においては、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ の組成を有するLiイオン伝導体（硫化物固体電解質材料）が開示されている。また、特許文献1においては、X線回折測定において特定のピークを有するLiGePS系の硫化物固体電解質材料が開示されている。さらに、非特許文献2には、LiGePS系の硫化物固体電解質材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2011/118801号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ryoji Kanno et al., “Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System”, Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-A746 (2001)

非特許文献2：Noriaki Kamaya et al., “A lithium superionic conductor”, Nature Materials, Advanced online publication, 31 July 2011, DOI: 10.1038/NMAT3066

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 電池の高出力化の観点から、イオン伝導性が良好な固体電解質材料が求められている。特許文献1には、X線回折測定において特定のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料は、良好なイオン伝導性を有することが開示されている。一方、特許文献1に記載された LiGePS 系の硫化物固体電解質材料は、還元電位が比較的高く、作動電位が低い負極活物質（例えばグラファイト）とともに電池に用いると、還元分解し、充放電効率が低下するという問題がある。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性が良好であり、かつ、充放電効率の低下を抑制した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

[0009] 上記課題を解決するために、本発明においては、 Li 元素、 Si 元素、 P 元素、 S 元素、および O 元素を含有し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを

有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が 1 以下であり、上記 S 元素および上記 O 元素の合計に対する上記 O 元素のモル分率 ($O/(S+O)$) が、0.2 より大きい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、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、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。さらに、Li 元素、Si 元素、P 元素、S 元素を有する硫化物固体電解質材料に、O 元素を導入することにより、充放電効率の低下を抑制した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、 M_a 元素および S 元素から構成される四面体 T_1 と、 M_b 元素および 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主体として含有し、上記 M_a および上記 M_b の少なくとも一方は、Si を含み、上記 M_a および上記 M_b の少なくとも一方は、P を含み、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 Si 元素に結合する上記 S 元素の一部または全部が O 元素に置換されたものであり、上記 S 元素および上記 O 元素の合計に対する上記 O 元素のモル分率 ($O/(S+O)$) が、0.2 より大きい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）を有することから、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。さらに、四面体 T_1 および四面体 T_2 の少なくとも一つは、Si 元素に結合する S 元素の一部または全部が O 元素に置換されたものであるため、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0013] 上記発明においては、上記モル分率 ($O/(S+O)$) が、 $0.25 \leq O/(S+O) \leq 0.35$ を満たすことが好ましい。

- [0014] 上記発明においては、上記P元素および上記S i 元素の合計に対する上記P元素のモル分率 ($P / (P + S i)$) が、 $0.65 \leq P / (P + S i) \leq 0.75$ を満たすことが好ましい。
- [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、充放電効率が低い電池とすることができる。
- [0017] また、本発明においては、上述したピーク強度比を有する硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記Li元素、上記Si元素、上記P元素、上記S元素、および上記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、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、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。さらに、原料組成物がO元素を含有することから、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料を得ることができる。
- [0019] また、本発明においては、上述した結晶構造を有する硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記Li元素、上記M_a元素、上記M_b元素、上記S元素、および上記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫

化物固体電解質材料を得る加熱工程と、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。

[0020] 本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、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）を有する硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。さらに、原料組成物が O 元素を含有することから、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0021] 上記発明においては、上記原料組成物が、 $Si-O$ 結合を有する材料を含有することが好ましい。

発明の効果

[0022] 本発明においては、イオン伝導性が良好であり、かつ、充放電効率の低下を抑制した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

[0023] [図1]イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料と、イオン伝導性の低い硫化物固体電解質材料との違いを説明するX線回折スペクトルである。

[図2]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3]本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

[図4]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5]実施例1-1～1-3および比較例1-1、1-2で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

[図6]実施例2、3、参考例1および比較例2、3で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

[図7]実施例1-2、2、3、参考例1、比較例2、3で得られた硫化物固体電解質材料を用いた電池に対する、充放電効率測定の結果である。

[図8]実施例1-2、2、3で得られた硫化物固体電解質材料を用いた電池に対する、充放電効率測定の結果である。

[図9]実施例1-1～1-3、比較例1-1、1-2で得られた硫化物固体電解質材料のLiイオン伝導度の測定結果である。

[図10]還元分解電位に関する第一原理計算の結果である。

発明を実施するための形態

[0024] 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。

[0025] 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、2つ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、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0026] 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、Li元素、Si元素、P元素、S元素、およびO元素を含有し、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、CuK α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、上記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が1以下であり、上記S元素および上記O元素の合計に対する上記O元素のモル分率($O/(S+O)$)が、0.2より大きいことを特徴とするものである。

[0027] 第一実施態様によれば、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、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。さらに、Li元素、Si元素、P元素、S元素を有する硫化物固体電解質材料に、O元素を導入することにより、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料とすることができる。また、上述したように、特許文献1に記載されたLiGePS系の硫化物固体電解質材料は、還元電位が

比較的高く、作動電位が低い負極活物質（例えばグラファイト）とともに電池に用いると、硫化物固体電解質材料が還元分解しやすい。これは、硫化物固体電解質材料に含まれるGe元素が還元しやすいためであると推測される。これに対して、第一実施態様においては、Ge元素をSi元素に変更することで、還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料とすることができる。さらに、第一実施態様においては、Si元素と結合するS元素の一部または全部をO元素に変更することで、さらに還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料とすることができる。これは、Si-S結合に比べて、Si-O結合が、より還元しにくいためであると推測される。

[0028] 図1は、イオン伝導性が高い硫化物固体電解質材料と、イオン伝導性が低い硫化物固体電解質材料との違いを説明するX線回折スペクトルである。なお、図1における2つの硫化物固体電解質材料は、第一実施態様のLiSiPS系の硫化物固体電解質材料ではなく、LiGePS系の硫化物固体電解質材料であるが、ここでは、便宜的にLiGePS系の硫化物固体電解質材料を用いて、結晶構造によるイオン伝導性の違いを説明する。図1における2つの硫化物固体電解質材料は、ともに $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ の組成を有するものである。図1において、イオン伝導性が高い硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置、および、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する。また、図1において、イオン伝導性が低い硫化物固体電解質材料も同様のピークを有する。ここで、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相と、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相とは、互いに異なる結晶相であると考えられる。なお、第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相A」と称し、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相B」と称する場合がある。なお、このイオン伝導性が高い硫化物固体電解質材料は、後述するように、第二実施態様の硫化物固体電解質材料と同様の結晶構造を有するものである。

[0029] 結晶相A、Bは、ともにイオン伝導性を示す結晶相であるが、そのイオン

伝導性には違いがある。結晶相Aは、結晶相Bに比べて、イオン伝導性が顕著に高いと考えられる。

[0030] また、第一実施態様においては、イオン伝導性が低い硫化物固体電解質材料と区別するため、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_A とし、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークの回折強度を I_B とし、 I_B/I_A の値を1以下に規定している。また、イオン伝導性の観点からは、第一実施態様における硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性の高い結晶相Aの割合が高いことが好ましい。そのため、 I_B/I_A の値はより小さいことが好ましく、具体的には、0.55以下であることが好ましく、0.45以下であることがより好ましく、0.25以下であることがさらに好ましく、0.15以下であることが特に好ましく、0.07以下であることが極めて好ましい。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、結晶相Bのピークである $2\theta = 27.33^\circ$ 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、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近にピークを有する。このピークは、上述したように、イオン伝導性の高い結晶相Aのピークの一つである。ここで、 $2\theta = 29.58^\circ$ は実測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 29.58^\circ$ から多少前後する場合がある。そのため、第一実施態様においては、結晶相Aの上記ピークを、 $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置のピークとして定義する。結晶相Aは、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 20.18° 、 20.44° 、 23.56° 、 23.96° 、 24.93° 、 26.96° 、 29.07° 、 29.58° 、 31.71° 、 32.66° 、 33.39° のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲（中でも $\pm 0.30^\circ$ の範囲、特に $\pm 0.10^\circ$ の範囲）で前後する場合がある。

[0032] 一方、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークは、上述したように、イオン伝導性の低い結晶相Bのピークの一つである。ここで、 $2\theta = 27.33^\circ$ は実

測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 27.33^\circ$ から多少前後する場合がある。そのため、第一実施態様においては、結晶相Bの上記ピークを、 $27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置のピークとして定義する。結晶相Bは、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 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。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲（中でも $\pm 0.30^\circ$ の範囲、特に $\pm 0.10^\circ$ の範囲）で前後する場合がある。

[0033] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Si元素、P元素、S元素、およびO元素を含有するものである。第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Si元素、P元素、S元素、およびO元素のみから構成されていても良く、他の元素をさらに含有していても良い。例えば、上記Li元素の一部は、一価または二価の元素で置換されていても良い。一価または二価の元素としては、例えば、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。なお、一価または二価の元素の量は、Li元素の量よりも少ないことが好ましい。

[0034] また、Si元素の一部は、三価、四価または五価の元素で置換されていても良い。同様に、P元素の一部も、三価、四価または五価の元素で置換されていても良い。三価、四価または五価の元素としては、例えば、Sb、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される一種を挙げることができる。なお、三価、四価または五価の元素の量は、Si元素またはP元素の量よりも少ないことが好ましく、特に、硫化物固体電解質材料はGeを含有しないことが好ましい。

[0035] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、S元素およびO元素を含有する。S元素およびO元素の合計に対するO元素のモル分率（ $O / (S + O)$ ）は、特に限定されるものではないが、例えば、0.2より大きいことが好ましく、0.25以上であることがより好ましく、0.26以上であることがさらに好ましい。上記モル分率が小さすぎると、還元分解電位を低く

できない可能性があるからである。一方、上記モル分率 ($O / (S + O)$) は、特に限定されるものではない。第一原理計算で計算した結果、 $O / (S + O)$ が 1 に近い領域であっても、還元性向上の効果が生じることを確認した。中でも、 $O / (S + O)$ は、例えば、0.4 より小さいことが好ましく、0.38 以下であることがより好ましく、0.35 以下であることがさらに好ましい。上記モル分率が大きすぎると、所定の I_B / I_A の値を得ることができない可能性があるからである。なお、上記 O 元素のモル分率は、例えば XPS、EDX により決定することができる。

[0036] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、P 元素および Si 元素を含有する。P 元素および Si 元素の合計に対する P 元素のモル分率 ($P / (P + Si)$) は、特に限定されるものではないが、例えば、0.6 より大きいことが好ましく、0.65 以上であることがより好ましい。上記モル分率が小さすぎると、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料を得ることができない可能性があるからである。一方、上記モル分率 ($P / (P + Si)$) は、特に限定されるものではないが、例えば、0.8 より小さいことが好ましく、0.75 以下であることがより好ましい。上記モル分率が大きすぎると、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料を得ることができない可能性があるからである。

[0037] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料の組成は、特に限定されるものではないが、 $Li_{(4-x)} Si_{(1-x)} P_x (S_{1-y} O_y)_4$ (x は、 $0 < x < 1$ を満たし、 y は、 $0.2 < y$ を満たす) の組成であることが好ましい。還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料とすることができるからである。ここで、O 元素を有しない $Li_{(4-x)} Si_{(1-x)} P_x S_4$ の組成は、 $Li_3 PS_4$ および $Li_4 Si S_4$ の固溶体の組成に該当する。すなわち、この組成は、 $Li_3 PS_4$ および $Li_4 Si S_4$ のタイライン上の組成に該当する。なお、 $Li_3 PS_4$ および $Li_4 Si S_4$ は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。

[0038] また、 $Li_{(4-x)} Si_{(1-x)} P_x (S_{1-y} O_y)_4$ における x は、特に限定さ

れるものではないが、例えば、 $0.6 < x$ を満たすことが好ましく、 $0.65 \leq x$ を満たすことがより好ましい。一方、上記 x は、例えば、 $x < 0.8$ を満たすことが好ましく、 $x \leq 0.75$ を満たすことがより好ましい。上記 y は、 $0.2 < y$ を満たすことが好ましく、 $0.25 \leq y$ を満たすことがより好ましく、 $0.26 \leq y$ を満たすことがさらに好ましい。一方、上記 y は、 $y < 0.4$ を満たすことが好ましく、 $y \leq 0.38$ を満たすことがより好ましく、 $y \leq 0.35$ を満たすことがさらに好ましい。

[0039] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、結晶質の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、イオン伝導性が高いことが好ましく、 25°C における硫化物固体電解質材料のイオン伝導性は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。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 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0040] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、高いイオン伝導性を有するものであるので、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。電池の高出力化に大きく寄与することができるからである。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、後述する第二実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0041] 2. 第二実施態様

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の第二実施態様について説明する。第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、 Li 元素および S 元素から構成される八面体 O と、 M_a 元素および S 元素から構成される四面体 T_1 と、 M_b 元素および 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主体として含有し、上記 M_a および上記 M_b の少なくとも一方は、S iを含み、上記 M_a および上記 M_b の少なくとも一方は、Pを含み、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 i元素に結合する上記S元素の一部または全部がO元素に置換されたものであり、上記S元素および上記O元素の合計に対する上記O元素のモル分率($O / (S + O)$)が、0.2より大きいことを特徴とするものである。

[0042] 第二実施態様によれば、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）を有することから、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。さらに、四面体 T_1 および四面体 T_2 の少なくとも一つは、S i元素に結合するS元素の一部または全部がO元素に置換されたものであるため、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料とすることができる。

[0043] 図2は、第二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2に示す結晶構造において、八面体Oは、典型的には、中心元素としてLiを有し、八面体の頂点に6個のSを有する LiS_6 八面体である。四面体 T_1 は、中心元素として M_a を有し、四面体の頂点に4個のS（なお、Sの一部または全部はOで置換されていても良い）を有しており、典型的には SiO_4 四面体および PS_4 四面体の両方である。四面体 T_2 は、中心元素として M_b 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）を有しており、典型的には PS_4 四面体である。第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、四面体 T_1 および四面体 T_2 の少なくとも一つは、S i元素に結合するS元素の一部または全部がO元素に置換されたものである。なお、S元素の一部または全部が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。

[0044] 第二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

することを大きな特徴とする。硫化物固体電解質材料の全結晶構造における上記結晶構造の割合は特に限定されるものではないが、より高いことが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。上記結晶構造の割合は、具体的には、70 wt %以上であることが好ましく、90 wt %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、第二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。イオン伝導性を極めて高くすることができるからである。

[0045] また、第二実施態様において、Siを中心元素とする四面体 T_1 または四面体 T_2 を、 $SiS_{4-x}O_x$ (x は、 $0 \leq x \leq 4$ を満たす整数)で表した場合、 x が大きい四面体の割合が多いことが好ましい。より還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料とすることができるからである。具体的には、硫化物固体電解質材料に含まれる $SiS_{4-x}O_x$ で表される全ての四面体に対して、 SiO_4 のモル分率が最も多いことが好ましい。なお、 SiO_4 のモル分率は、NMR、XAFSにより測定することができる。

[0046] なお、第二実施態様において、 M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方はSi元素を含む。Si元素以外の元素としては、例えば、三価、四価または五価の元素を挙げることができる。また、第二実施態様において、 M_a 元素および M_b 元素の少なくとも一方はP元素を含む。P元素以外の元素としては、例えば、三価、四価または五価の元素を挙げることができる。三価、四価または五価の元素としては、例えば、Sb、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される一種を挙げることができる。

[0047] B. 電池

次に、本発明の電池について説明する。本発明の電池は、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ものである。

[0048] 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、充放電効率が低い電池とすることができる。

[0049] 図3は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図3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。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

[0050] 1. 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。特に、本発明においては、固体電解質層が上記硫化物固体電解質材料のみから構成されていることが好ましい。高出力な電池を得ることができるからである。固体電解質層の厚さは、例えば0.1 μ m～1000 μ mの範囲内、中でも0.1 μ m～300 μ m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。

[0051] また、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。電解液を用いる場合、固体電解質層を用いる場合に比べて安全性をさらに配慮する必要があるが、より高出力な電池を得ることができる。また、この場合は、通常、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することになる。電解液は、通常、リチウム塩および有機溶媒（非水溶媒）を含有する。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等の無機リチウム塩、および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ブチレンカーボネート（BC）等を挙げることができる。

[0052] 2. 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。イオン伝導性の高い正極活物質層を得ることができるからである。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 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等を挙げることができる。

[0053] 本発明における正極活物質層は、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、正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、正極活物質層は、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、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0054] 3. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。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。特に、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。イオン伝導性の高い負極活物質層を得ることができるからである。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 $0.1\text{体積}\%\sim 80\text{体積}\%$ の範囲内、中でも $1\text{体積}\%\sim 60\text{体積}\%$ の範囲内、特に $10\text{体積}\%\sim 50\text{体積}\%$ の範囲内であることが好ましい。また、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 In 、 Al 、 Si および Sn 等を挙げることができる。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。なお、負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、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0055] 4. その他の構成

本発明の電池は、上述した電解質層、正極活物質層および負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、中でもＳＵＳが好ましい。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、中でもＳＵＳが好ましい。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。

[0056] 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。

[0057] Ｃ．硫化物固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法は、２つ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の製造方法について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0058] １．第一実施態様

第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法は、「Ａ．硫化物固体電解質材料 １．第一実施態様」に記載した硫化物固体電解質材料の製造方法

であって、上記Li元素、上記Si元素、上記P元素、上記S元素、および上記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

[0059] 第一実施態様によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。さらに、原料組成物がO元素を含有することから、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料を得ることができる。なお、第一実施態様における各工程は、いずれも非酸素雰囲気下で行われることが好ましい。原料組成物に含まれる酸素量と、得られる硫化物固体電解質材料に含まれる酸素量とを等しくできるからである。非酸素雰囲気としては、具体的には、不活性ガス雰囲気下、真空雰囲気下等を挙げることができる。

[0060] 図4は、第一実施態様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 、 Li_2O および 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、原料組成物にボールミルを行い、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次に、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し、結晶性を向上させることで、硫化物固体電解質材料を得る。

[0061] 第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができるが、以下、その理由について説明する。第一実施態様においては、従来の合成方法である固相法と異なり、一度、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。これにより、イオン伝導性の高い結晶相A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する

結晶相)が析出しやすい環境になり、その後の加熱工程により、結晶相 A を積極的に析出させることができると考えられる。非晶質化により結晶相 A が析出しやすい環境になる理由は、完全には明らかではないが、メカニカルミリングによりイオン伝導性材料における固溶域が変化し、結晶相 A が析出しにくい環境から析出しやすい環境に変化した可能性が考えられる。

以下、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、工程ごとに説明する。

[0062] (1) イオン伝導性材料合成工程

まず、第一実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程について説明する。第一実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程は、上記 Li 元素、上記 Si 元素、上記 P 元素、上記 S 元素、および上記 O 元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する工程である。

[0063] 第一実施態様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元素を含有するものであれば特に限定されるものではない。Li 元素を含有する化合物は、例えば、Li の硫化物およびLi の酸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。Li の酸化物としては、具体的には Li_2O を挙げることができる。Li 元素の一部が一価または二価の元素で置換されている場合、一価または二価の元素は、単体であっても良く、硫化物であっても良く、酸化物であっても良い。一価または二価の元素の硫化物としては、例えば、 Na_2S 、 K_2S 、 MgS 、 CaS 、 ZnS 等を挙げることができる。一価または二価の元素の酸化物としては、例えば、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 等を挙げることができる。

[0064] Si 元素を含有する化合物は、例えば、Si の単体、Si の酸化物、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 、 Li_4SiS_4 等を挙げることができる。Si の酸化物としては、具体的には SiO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 等を挙げることができる。また、

第一実施態様においては、原料組成物が、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する材料を含有することが好ましい。より還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料を得ることができるからである。 $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する材料としては、例えば、 SiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Si}(\text{S}_x\text{O}_{1-x})_4$ ($0 \leq x < 1$)、 Li_2SiO_3 等を挙げることができる。特に、第一実施態様においては、原料組成物が、 SiO_2 を含有することが好ましい。安価な材料を用いて、イオン伝導性が高く、還元分解が生じにくい硫化物固体電解質材料を得ることができるからである。また、P元素を含有する化合物は、例えば、Pの単体、Pの酸化物、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 、 Li_3PS_4 等を挙げることができる。Pの酸化物としては、具体的には P_2O_5 、 Li_3PO_4 挙げることができる。

[0065] Si 元素またはP元素の一部が、三価、四価または五価の元素で置換されている場合、三価、四価または五価の元素は、単体であっても良く、硫化物であっても良く、酸化物であっても良い。三価、四価または五価の元素の硫化物としては、 Me_2S_3 (Me は三価の元素であり、例えば Al 、 B 、 Ga 、 In 、 Sb である)、 MeS_2 (Me は四価の元素であり、例えば Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ti 、 Nb である)、 Me_2S_5 (Me は五価の元素であり、例えば V である)、 Li_5MeS_4 (Me は三価の元素であり、例えば Al 、 B 、 Ga 、 In 、 Sb である)、 Li_4MeS_4 (Me は四価の元素であり、例えば Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ti 、 Nb である)、 Li_3MeS_4 (Me は五価の元素であり、例えば V である)等を挙げることができる。三価、四価または五価の元素の酸化物としては、 Me_2O_3 (Me は三価の元素であり、例えば Al 、 B 、 Ga 、 In 、 Sb である)、 MeO_2 (Me は四価の元素であり、例えば Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ti 、 Nb である)、 Me_2O_5 (Me は五価の元素であり、例えば V である)、 Li_5MeO_4 (Me は三価の元素であり、例えば Al 、 B 、 Ga 、 In 、 Sb である)、 Li_4MeO_4 (Me は四価の元素であり、例えば Ge 、 Sn 、 Zr 、 Ti 、 Nb である)、 Li_3MeO_4 (Me は五価の元素であり、例えば V である)等を挙げることができる。

[0066] さらに、原料組成物は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x(\text{S}_{1-y}\text{O}_y)_4$ (x は、 $0 < x < 1$ を満たし、 y は、 $0.2 < y$ を満たす)の組成を有することが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料を得ることができるからである。なお、上述したように、 O 元素を有しない $\text{Li}_{(4-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ の組成は、 Li_3PS_4 および Li_4SiS_4 の固溶体の組成に該当する。ここで、原料組成物が Li_2S 、 P_2S_5 および SiS_2 を含有する場合を考えると、 Li_3PS_4 を得るための Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ である。一方、 Li_4SiS_4 を得るための Li_2S および SiS_2 の割合は、モル基準で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 = 66.7 : 33.3$ である。そのため、これらの割合を考慮した上で、 Li_2S 、 P_2S_5 および SiS_2 の使用量を決定することが好ましい。また、 x および y の好ましい範囲については、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。

[0067] 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。第一実施態様においては、原料組成物に対して、機械的エネルギーを付与することで、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。このような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、中でも振動ミルおよびボールミルが好ましい。

[0068] 振動ミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性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5 mm～15 mmの範囲内、中でも6 mm～10 mm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500 rpm～2000 rpmの範囲内、中でも1000 rpm～1800 rpm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。また、振動ミルには、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。

[0069] ボールミルの条件は、非晶質化したイオン伝導性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。一般的に、回転数が大きいほど、イオン伝導性材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物からイオン伝導性材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm～500rpmの範囲内、中でも250rpm～400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間～100時間の範囲内、中でも1時間～70時間の範囲内であることが好ましい。

[0070] なお、第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相が析出しやすい環境となるように、非晶質化したイオン伝導性材料を合成することが好ましい。

[0071] (2) 加熱工程

第一実施態様における加熱工程は、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る工程である。

[0072] 第一実施態様においては、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、結晶性の向上を図る。この加熱を行うことで、イオン伝導性の高い結晶相A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相) を積極的に析出させることができる。

[0073] 第一実施態様における加熱温度は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる温度であれば特に限定されるものではないが、結晶相A ($2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相) の結晶化温度以上の温度であることが好ましい。具体的には、上記加熱温度が300℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましく、400℃以上であることがさらに好ましく、450℃以上であることが特に好ましい。一方、上記加熱温度は、1000℃以下であることが好ましく、700℃以下であることがより好ましく、650℃以下であることがさらに好ましく、600℃以下であることが特に好ましい。また、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い。また、第一実施態様にお

ける加熱は、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。また、第一実施態様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 1. 第一実施態様」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。

[0074] 2. 第二実施態様

第二実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法は、「A. 硫化物固体電解質材料 2. 第二実施態様」に記載した硫化物固体電解質材料の製造方法であって、上記L_i元素、上記M_a元素、上記M_b元素、上記S元素、および上記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

[0075] 第二実施態様によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、八面体O、四面体T₁および四面体T₂が所定の結晶構造（三次元構造）を有する硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。さらに、原料組成物がO元素を含有することから、充放電効率の低下を抑制した硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0076] 第二実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程および加熱工程については、基本的に、上述した「C. 硫化物固体電解質材料の製造方法 1. 第一実施態様」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。所望の硫化物固体電解質材料が得られるように、各種条件を設定することが好ましい。

[0077] 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

[0078] 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。

[0079] [実施例 1 - 1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製) および五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製) 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、 $75\text{ Li}_2\text{S} \cdot 25\text{ P}_2\text{S}_5$ のモル比 (Li_3PS_4) となるように混合した。混合した出発原料 1 g を遊星型ボールミルの容器 (45 cc 、 ZrO_2 製) に投入し、さらに ZrO_2 ボール ($\phi = 10\text{ mm}$ 、 10 個) を投入し、容器を完全に密閉した。この容器を遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で 40 時間メカニカルミリングを行った。これにより、 Li_3PS_4 粉末を得た。

[0080] 得られた Li_3PS_4 粉末と、 Li_4SiO_4 粉末 (Alfa 社製) とを、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で表 1 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。原料組成物 1 g を遊星型ボールミルの容器 (45 cc 、 ZrO_2 製) に投入し、さらに ZrO_2 ボール ($\phi = 10\text{ mm}$ 、 10 個) を投入し、容器を完全に密閉した。この容器を遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で 40 時間メカニカルミリングを行った。これにより、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。

[0081] 次に、得られたイオン伝導性材料の粉末を、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、 6 時間かけて室温から 550°C まで昇温し、 550°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_{0.25}\text{P}_{0.75}(\text{S}_{0.75}\text{O}_{0.25})_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。なお、上記組成は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x(\text{S}_{1-y}\text{O}_y)_4$ における $x = 0.75$ 、 $y = 0.25$ の組成に該当する。

[0082] [実施例 1 - 2]

Li_3PS_4 粉末および Li_4SiO_4 粉末の重量割合を、表 1 に示す重量割合に変更したこと以外は、実施例 1 - 1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.3}\text{Si}_{0.3}\text{P}_{0.7}$

$(S_{0.7}O_{0.3})_4$ の組成を有し、この組成は $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_x(S_{1-y}O_y)_4$ における $x=0.7$ 、 $y=0.3$ の組成に該当する。

[0083] [実施例 1-3]

Li_3PS_4 粉末および Li_4SiO_4 粉末の重量割合を、表 1 に示す重量割合に変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $Li_{3.35}Si_{0.35}P_{0.65}(S_{0.65}O_{0.35})_4$ の組成を有し、この組成は $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_x(S_{1-y}O_y)_4$ における $x=0.65$ 、 $y=0.35$ の組成に該当する。

[0084] [比較例 1-1]

Li_3PS_4 粉末および Li_4SiO_4 粉末の重量割合を、表 1 に示す重量割合に変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $Li_{3.2}Si_{0.2}P_{0.8}(S_{0.8}O_{0.2})_4$ の組成を有し、この組成は $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_x(S_{1-y}O_y)_4$ における $x=0.8$ 、 $y=0.2$ の組成に該当する。

[0085] [比較例 1-2]

Li_3PS_4 粉末および Li_4SiO_4 粉末の重量割合を、表 1 に示す重量割合に変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}(S_{0.6}O_{0.4})_4$ の組成を有し、この組成は $Li_{(4-x)}Si_{(1-x)}P_x(S_{1-y}O_y)_4$ における $x=0.6$ 、 $y=0.4$ の組成に該当する。

[0086] [実施例 2]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製)、酸化リチウム (Li_2O 、高純度化学研究所製)、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製)、酸化ケイ素 (SiO_2 、高純度化学研究所製)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表 2 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。得られた原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $Li_{3.3}Si_{0.3}P_{0.7}(S_{0.7}O_{0.3})_4$ の組成を有し、

この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Si}_{(1-x)} \text{P}_x (\text{S}_{1-y} \text{O}_y)_4$ における $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ の組成に該当する。

[0087] [実施例 3]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製)、酸化リチウム (Li_2O 、高純度化学研究所製)、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製)、硫化ケイ素 (SiS_2 、高純度化学研究所製) 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表 2 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。得られた原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.3} \text{Si}_{0.3} \text{P}_{0.7} (\text{S}_{0.7} \text{O}_{0.3})_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Si}_{(1-x)} \text{P}_x (\text{S}_{1-y} \text{O}_y)_4$ における $x = 0.7$ 、 $y = 0.3$ の組成に該当する。

[0088] [参考例 1]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製)、酸化リチウム (Li_2O 、高純度化学研究所製)、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製)、硫化ケイ素 (SiS_2 、高純度化学研究所製) 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表 2 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。得られた原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.4} \text{Si}_{0.4} \text{P}_{0.6} (\text{S}_{0.9} \text{O}_{0.1})_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Si}_{(1-x)} \text{P}_x (\text{S}_{1-y} \text{O}_y)_4$ における $x = 0.6$ 、 $y = 0.1$ の組成に該当する。

[0089] [比較例 2]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製)、五硫化ニリン (P_2S_5 、アルドリッチ社製)、硫化ゲルマニウム (GeS_2 、高純度化学研究所製) 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表 2 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。得られた原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電

解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ の組成を有する。

[0090] [比較例 3]

出発原料として、硫化リチウム (Li_2S 、日本化学工業社製)、五硫化二リン (P_2S_5 、アルドリッチ社製)、硫化ケイ素 (SiS_2 、高純度化学研究所製)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表 2 に示す重量割合で混合し、原料組成物を得た。得られた原料組成物を用いたこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)}\text{Si}_{(1-x)}\text{P}_x(\text{S}_{1-y}\text{O}_y)_4$ における $x = 0.6$ 、 $y = 0$ の組成に該当する。

[0091] [評価]

(X線回折測定)

実施例 1-1 ~ 1-3 および比較例 1-1、1-2 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、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、 $\text{Cu K}\alpha$ 線使用の条件で行った。その結果を図 5 に示す。図 5 に示すように、実施例 1-1 ~ 1-3 では、上述した結晶相 A が形成されていることが確認された。これに対して、比較例 1-1、1-2 では、上述した結晶相 A が形成されていないことが確認された。

[0092] 実施例 2、3、参考例 1 および比較例 2、3 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、同様に X線回折 (XRD) 測定を行った。その結果を図 6 に示す。図 6 に示すように、実施例 2、3、参考例 1 および比較例 2、3 では、上述した結晶相 A が形成されていることが確認された。なお、結晶相 A の形成が確認されたサンプルを用いて、 I_B/I_A の値を算出した。その結果を表 1、表 2 に示す。

[0093]

[表1]

	比較例1-1	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	比較例1-2
x	0.8	0.75	0.7	0.65	0.6
y	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
I_B/I_A	-	0.23	0	0.54	-
Li_3PS_4	0.857337	0.818418	0.778053	0.736158	0.692646
Li_4SiO_4	0.142663	0.181582	0.221947	0.263842	0.307354

[0094] [表2]

	実施例2	実施例3	参考例1	比較例2	比較例3
x	0.7	0.7	0.6	-	0.6
y	0.3	0.3	0.1	0	0
I_B/I_A	0.12	0	0	0	0
Li_2S	0.29781	0.127637	0.340832	0.390529	0.429936
Li_2O	0.110671	0.221344	0.068199	0	0
P_2S_5	0.480239	0.48024	0.380493	0.366564	0.367033
SiS_2	0	0.17077	0.210476	0	0.203031
SiO_2	0.11127	0	0	0	0
GeS_2	0	0	0	0.242907	0

[0095] (X線構造解析)

比較例2で得られた硫化物固体電解質材料の結晶構造をX線構造解析により同定した。XRDで得られた回折図形を基に直接法で晶系・結晶群を決定し、その後、実空間法により結晶構造を同定した。その結果、上述した図2のような結晶構造を有することが確認された。すなわち、四面体 T_1 と、八面体 O とは稜を共有し、四面体 T_2 と、八面体 O とは頂点を共有している結晶構造であった。また、上述したように実施例1-1～1-3、2、3は、比較例2と同様の回折パターンを有することから、これらの実施例においても同様の結晶構造が形成されていることが確認された。

[0096] (充放電効率測定)

実施例1-2、2、3、参考例1、比較例2、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、充放電効率を評価した。まず、実施例1-1で合成した Li_3PS_4 粉末を100mg秤量し、マコール製のシリ

シリンダに入れ、 $1\text{ t o n}/\text{c m}^2$ の圧力でプレスし、固体電解質層を得た。次に、硫化物固体電解質材料およびグラファイト粉末を50 : 50の重量比で混合し、得られた粉末を12 mg 秤量し、固体電解質層の一方の表面に配置し、 $4\text{ t o n}/\text{c m}^2$ の圧力でプレスし、作用極を得た。最後に、参照極であるLiIn箔を固体電解質層の他方の表面に配置し、 $1\text{ t o n}/\text{c m}^2$ の圧力でプレスし、6 N cmでボルト締めし、評価用電池を得た。

[0097] 作用極の電位を、参照極に対して -0.62 V まで充電し、その後、 1 V まで放電した。電流密度は、 $0.15\text{ mA}/\text{c m}^2$ とした。下記式により、充放電効率を算出した。

$$\text{充放電効率 (\%)} = \text{放電容量} / \text{充電容量} \times 100$$

得られた結果を図7に示す。

[0098] 図7に示すように、実施例1-2、2、3で得られた評価用電池は、高い充放電効率を有することが確認された。また、比較例2と比較例3とを比べると、硫化物固体電解質材料に含まれるGeをSiに置換することで、充放電効率が向上することが示唆された。また、実施例1-2、2、3、参考例1と、比較例3とを比べると、硫化物固体電解質材料に含まれるSをOに置換することで、さらに充放電効率が向上することが示唆された。

[0099] また、図8に示すように、実施例1-2、2、3を比べると、Si源として、Si-O結合を有する材料を用いた場合、Si-O結合を有しない材料を用いた場合よりも充放電効率が向上することが確認できた。

[0100] (Liイオン伝導度の測定)

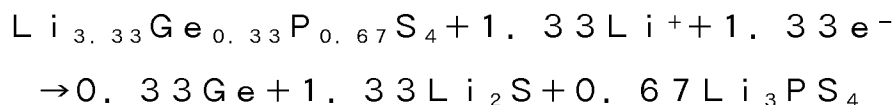
実施例1-1～1-3、比較例1-1、1-2で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、 25°C でのLiイオン伝導度を測定した。まず、硫化物固体電解質材料を200 mg 秤量し、マコール製のシリンダに入れ、 $4\text{ t o n}/\text{c m}^2$ の圧力でプレスした。得られたペレットの両端をSUS製ピンで挟み、ボルト締めによりペレットに拘束圧を印加し、評価用セルを得た。評価用セルを 25°C に保った状態で、交流インピーダンス法によりLiイオン伝導度を算出した。測定には、ソーラトロン1260を用い、印加電圧5 mV、

測定周波数域 0.01 ~ 1 MHz とした。また、測定時の温度を変化させ、各温度での Li イオン伝導度からアレニウスプロットを作製し、活性化エネルギーを算出した。その結果を図 9 に示す。図 9 に示すように、 x は、 $0.65 \leq x \leq 0.75$ を満たすことが好ましいことが示唆された。同様に、 y は、 $0.25 \leq y \leq 0.35$ を満たすことが好ましいことが示唆された。

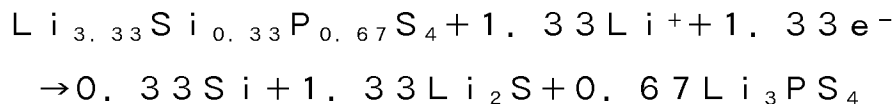
[0101] [参考例 2]

第一原理計算により、下記の分解反応式 (1) ~ (3) における、それぞれの構造体の生成エネルギーを求め、Nernst の式から還元分解電位を算出した。

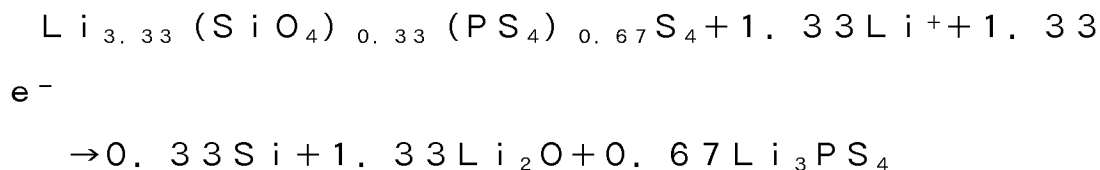
式 (1)



式 (2)



式 (3)



[0102] 式 (1) は、結晶相 A 中の Ge が、S に 4 配位された GeS_4 四面体の状態であることを表現したものであり、式 (2) は、結晶相 A 中の Si が、S に 4 配位された SiS_4 四面体の状態であることを表現したものであり、式 (3) は、結晶相 A 中の Si が、O に 4 配位された SiO_4 四面体の状態であることを表現したものである。その結果を図 10 に示す。図 10 に示すように、Ge よりも Si が、還元分解電位が低く、電気化学的に安定であることが示唆された。さらに、Si に対して選択的に O を配位させることで、さらに電気化学的安定性が向上することが示唆された。すなわち、電気化学的安定性の観点からは、Si-S 結合よりも Si-O 結合が好ましく、 SiO_4 四面体

が形成されていることがより好ましいことが示唆された。

符号の説明

- [0103]
- 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]

Li 元素、Si 元素、P 元素、S 元素、およびO 元素を含有し、
Cu K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、
Cu K α 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有しないか、
前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する場合、
前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_A とし、
前記 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を I_B とした際に、 I_B/I_A の値が1以下であり、
前記S 元素および前記O 元素の合計に対する前記O 元素のモル分率
($O/(S+O)$) が、0.2より大きいことを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項2]

Li 元素およびS 元素から構成される八面体Oと、 M_a 元素およびS 元素から構成される四面体 T_1 と、 M_b 元素および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主体として含有し、
前記 M_a 元素および前記 M_b の少なくとも一方は、Siを含み、
前記 M_a 元素および前記 M_b の少なくとも一方は、Pを含み、
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Si 元素に結合する前記S 元素の一部または全部がO 元素に置換されたものであり、
前記S 元素および前記O 元素の合計に対する前記O 元素のモル分率
($O/(S+O)$) が、0.2より大きいことを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項3]

前記モル分率($O/(S+O)$) が、 $0.25 \leq O/(S+O) \leq 0.35$ を満たすことを特徴とする請求項1 または請求項2 に記載の

硫化物固体電解質材料。

[請求項4] 前記P元素および前記S_i元素の合計に対する前記P元素のモル分率 $(P / (P + S_i))$ が、 $0.65 \leq P / (P + S_i) \leq 0.75$ を満たすことを特徴とする請求項1から請求項3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。

[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L_i元素、前記S_i元素、前記P元素、前記S元素、および前記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、前記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

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] 請求項2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L_i元素、前記M_a元素、前記M_b元素、前記S元素、および前記O元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、前記硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

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。

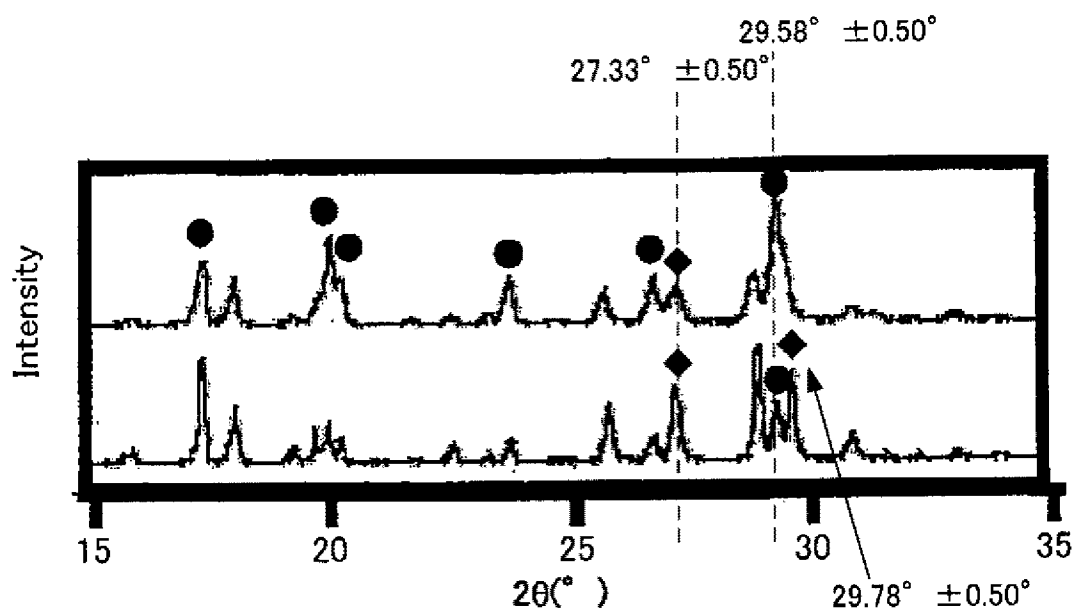
[請求項8] 前記原料組成物が、S_i-O結合を有する材料を含有することを特

徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

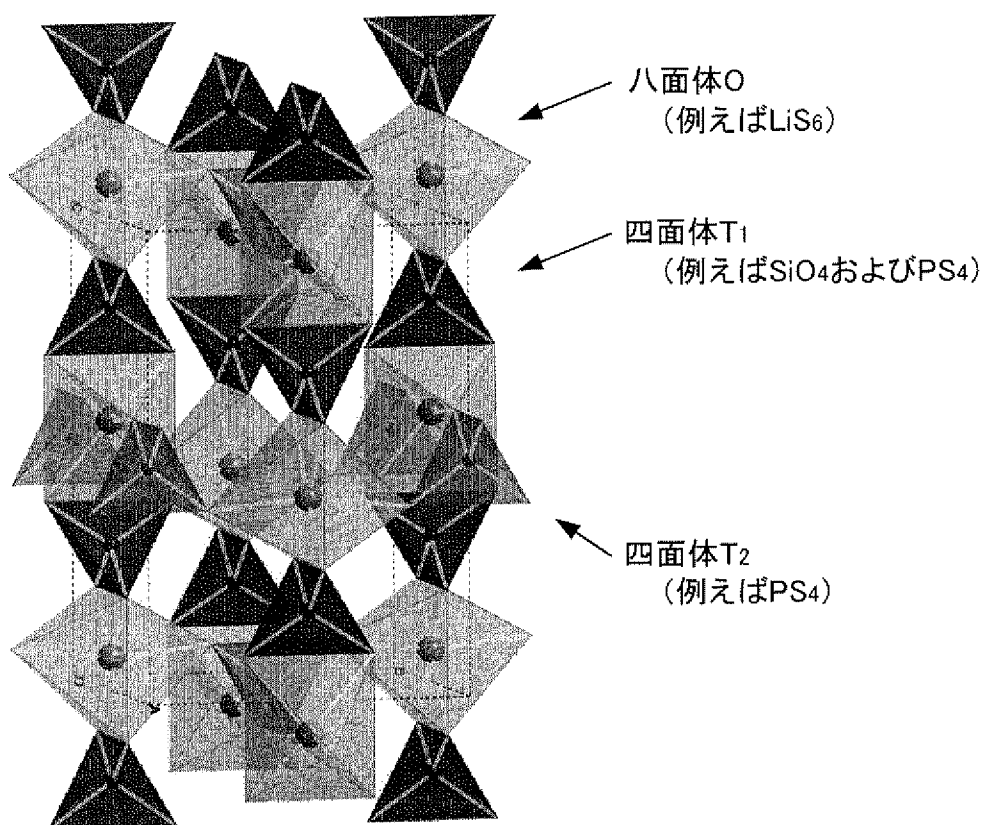
[図1]

上段: イオン伝導性が高い硫化物固体電解質材料

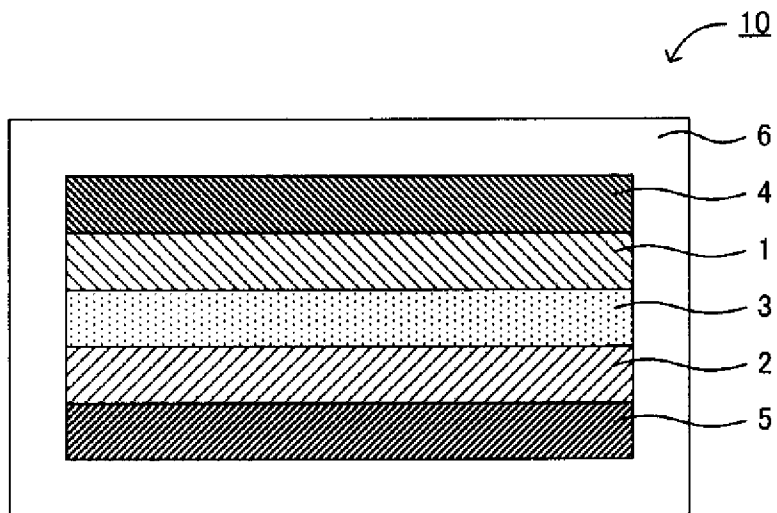
下段: イオン伝導性が低い硫化物固体電解質材料



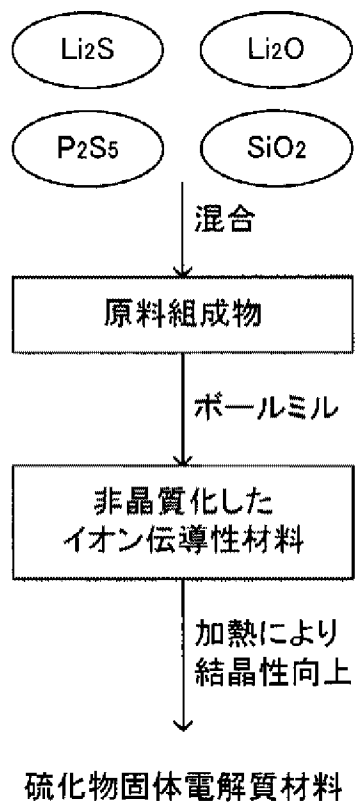
[図2]



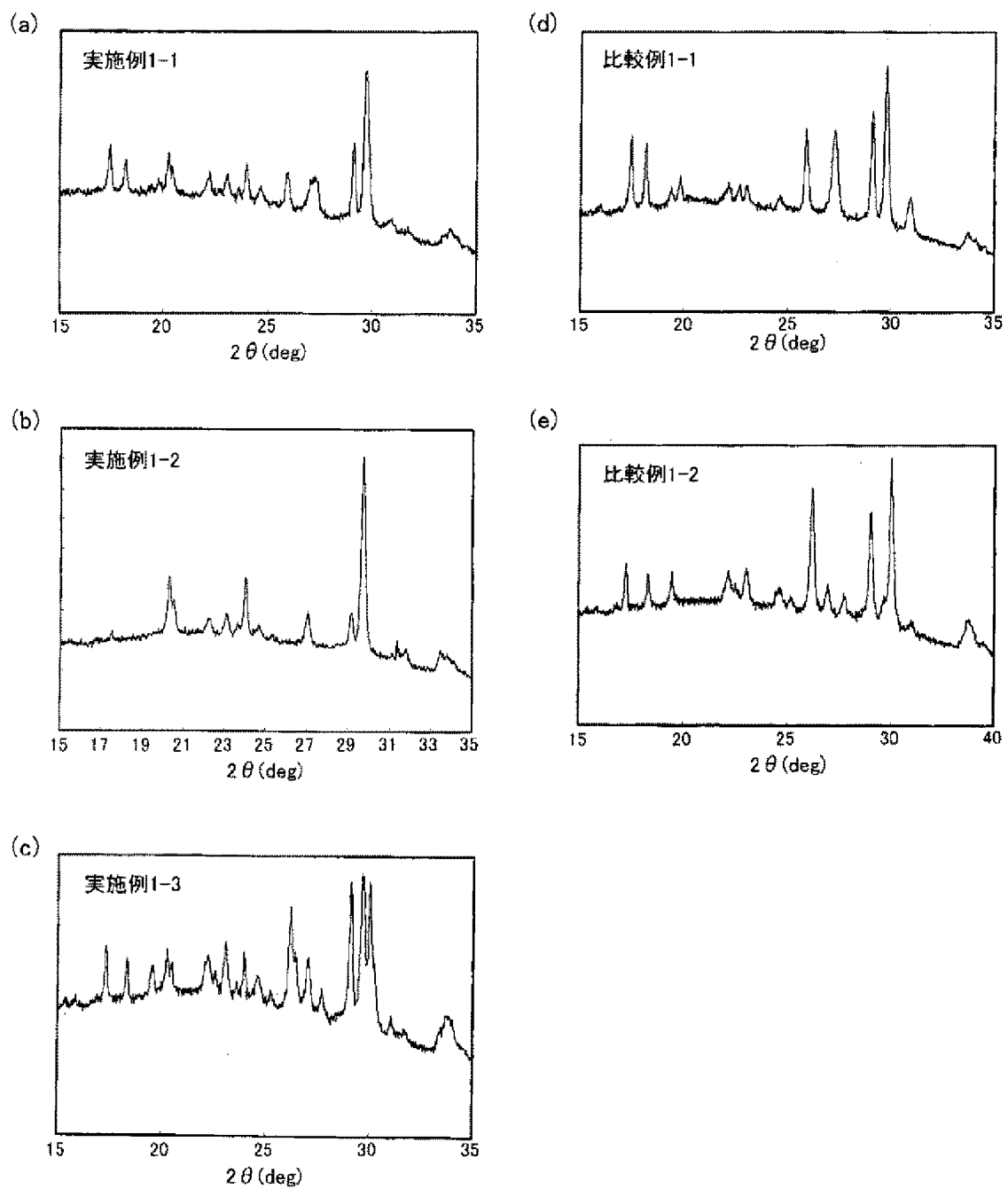
[図3]



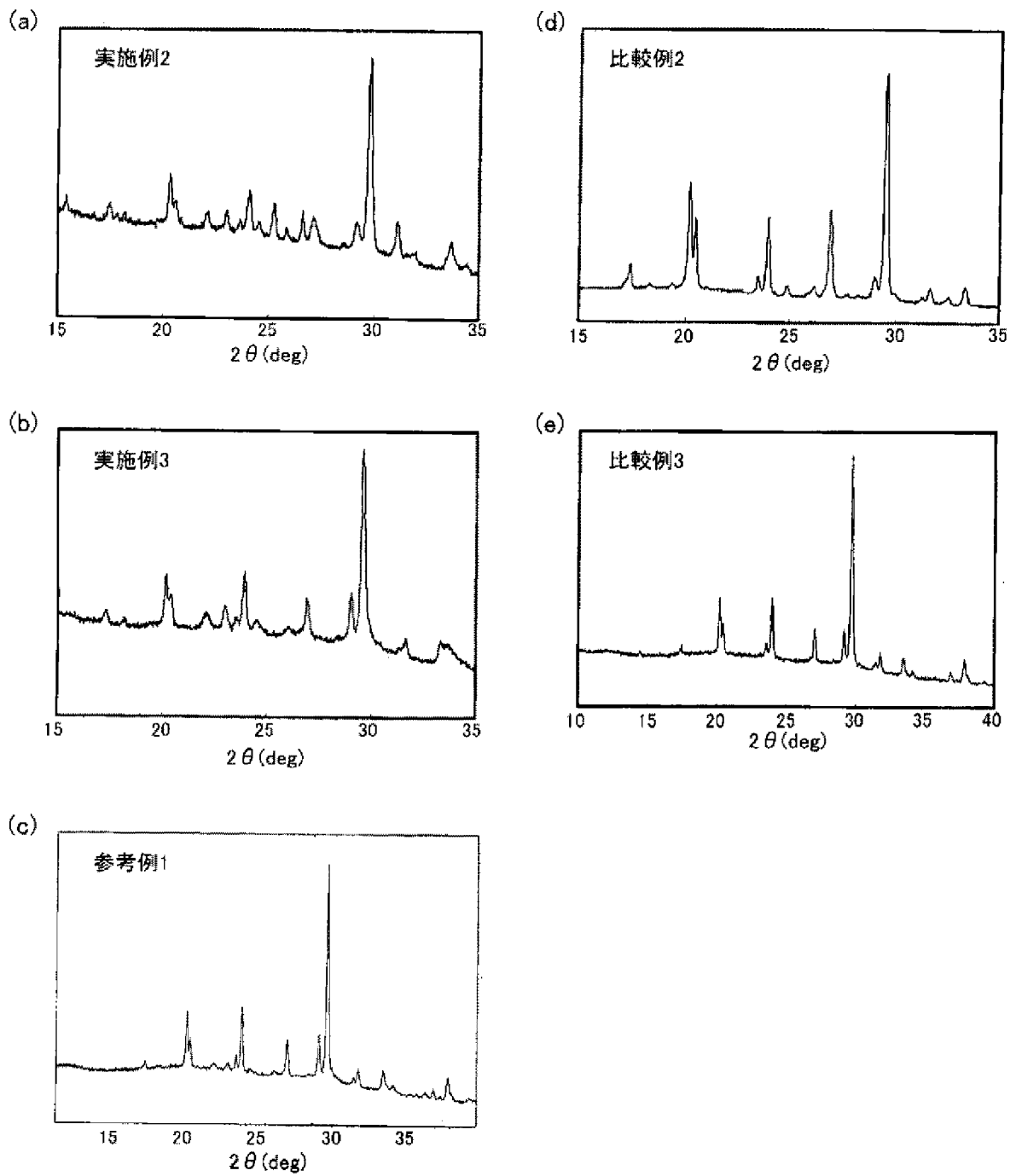
[図4]



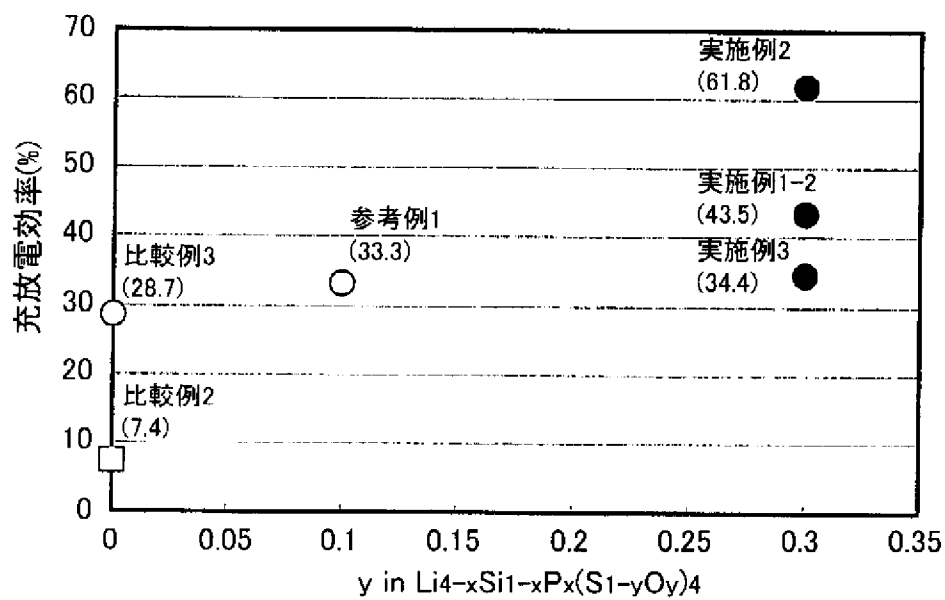
[図5]



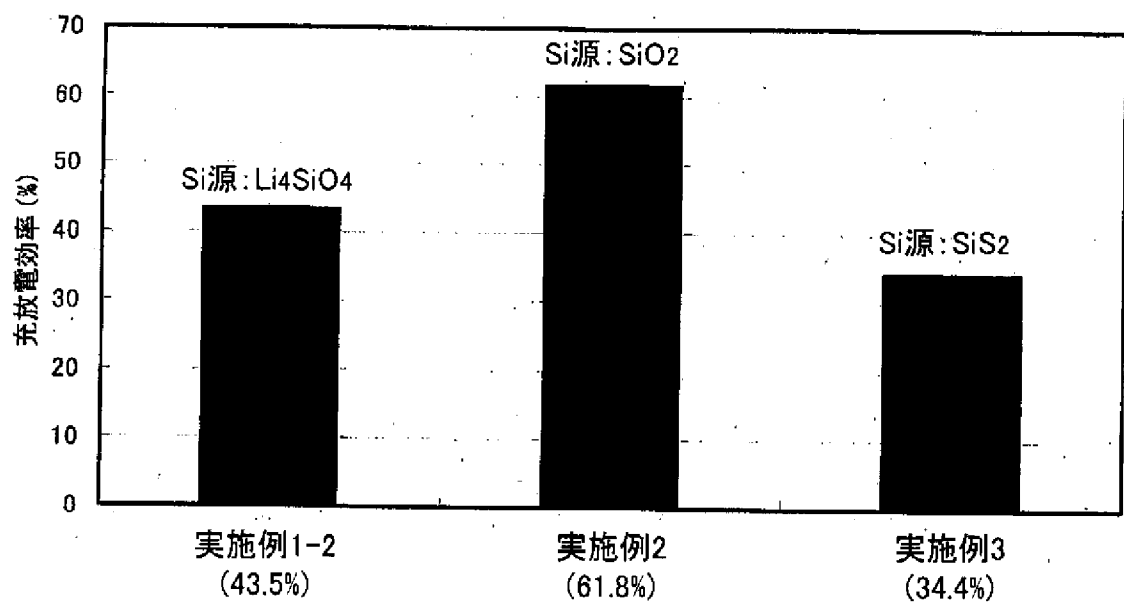
[図6]



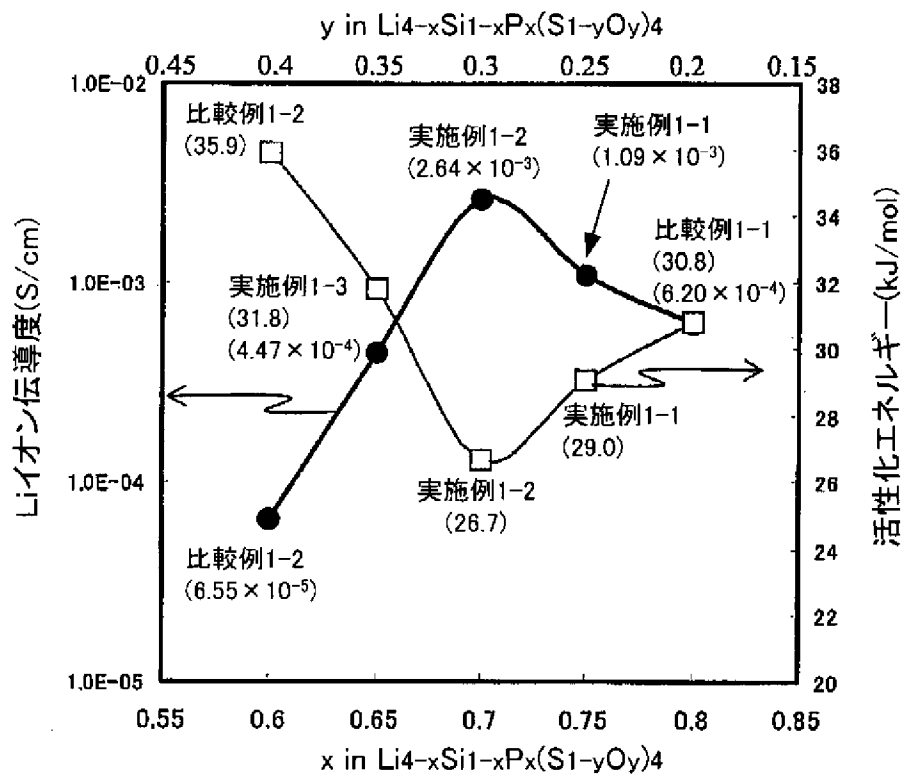
[図7]



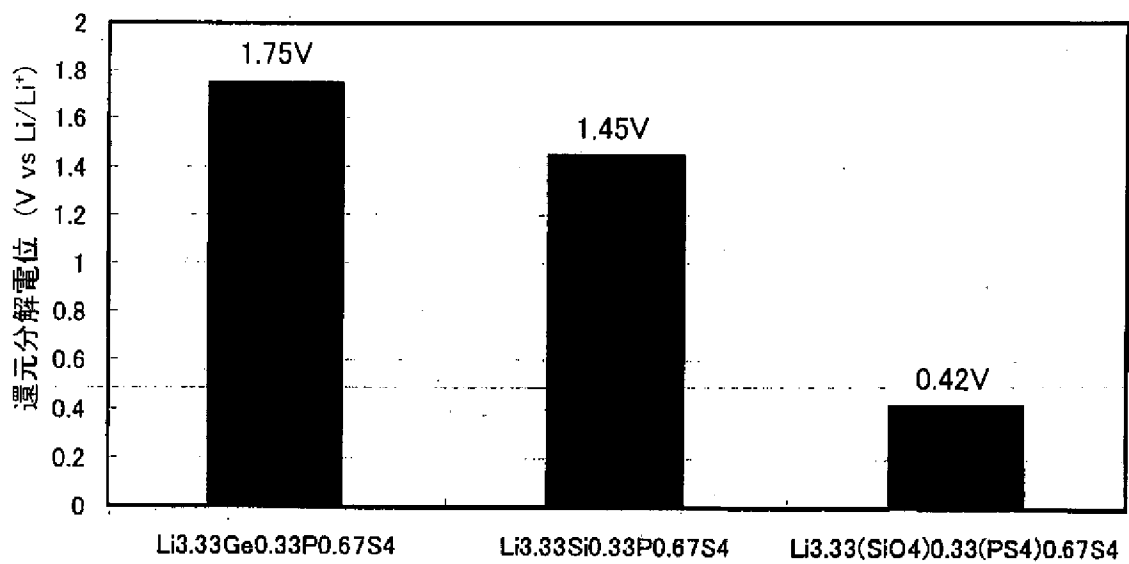
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(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, H01B1/06, H01B13/00, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2011/118801 A1 (Tokyo Institute of Technology), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; example 13; drawings & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-3, 5-8 4
Y	JP 2011-86556 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1 to 2; paragraphs [0007] to [0012] (Family: none)	1-3, 5-8

☒ 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
22 January, 2014 (22.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2000/28608 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 May 2000 (18.05.2000), claim 5 & JP 4578684 B & US 6428935 B1 & EP 1049183 A1	1-3, 5-8
A	JP 2012-54212 A (Toyota Motor Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2011-129312 A (Toyota Motor Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text & US 2012/0301796 A1 & EP 2514020 A & WO 2011/073798 A2 & AU 2010332402 A & CN 102696141 A & KR 10-2012-0095987 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(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. H01M10/0562, H01B1/06, H01B13/00, H01M4/62, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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 A	WO 2011/118801 A1（国立大学法人東京工業大学）2011.09.29, 特許請求の範囲, 実施例13, 図面 & US 2013/0040208 A1 & EP 2555307 A1 & AU 2011230239 A & CN 102823049 A & KR 10-2012-0136372 A	1-3, 5-8 4
Y	JP 2011-86556 A（住友電気工業株式会社）2011.04.28, 請求項1-2, 段落0007-0012（ファミリーなし）	1-3, 5-8

☒ 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

2 2 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

山下 裕久

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 9 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2000/28608 A1 (松下電器産業株式会社) 2000. 05. 18, 請求項 5 & JP 4578684 B & US 6428935 B1 & EP 1049183 A1	1-3, 5-8
A	JP 2012-54212 A (トヨタ自動車株式会社) 2012. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-129312 A (トヨタ自動車株式会社) 2011. 06. 30, 全文 & US 2012/0301796 A1 & EP 2514020 A & WO 2011/073798 A2 & AU 2010332402 A & CN 102696141 A & KR 10-2012-0095987 A	1-8