

(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1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003333 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) **H01B 1/10** (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) **H01M 10/052** (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018404

(22) 国際出願日: 2017年5月16日(16.05.2017)

(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 2016-131523 2016年7月1日(01.07.2016) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上杉 秀雄(UESUGI Hideo); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 宮下 徳彦(MIYASHITA Norihiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 井手 仁彦(IDE Hitohiko); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 伊藤 崇広(ITOHI Takahiro); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 筑本 崇嗣(CHIKUMOTO Takashi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 村中 孝(MURANAKA Takashi);

〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所 (TAKEUCHI, ICHIZAWA & ASSOCIATES);
〒1070052 東京都港区赤坂2丁目19番8号 赤坂2丁目アネックス6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, 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).

(54) Title: SULFIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用硫化物系固体電解質

(57) Abstract: Provided is a novel sulfide-based solid electrolyte which is capable of suppressing hydrogen sulfide generation which occurs due to reaction with moisture even when an electrolyte is brought into contact with dry air in a dry room or the like, and which is capable of achieving lithium ion conductivity. Proposed is a sulfide-based solid electrolyte for a lithium secondary battery, the sulfide-based solid electrolyte being characterized in that the surface of a compound containing lithium, phosphorous, sulfur, and halogen, and having a cubic Argyrodite type crystal structure is coated with a compound containing lithium, phosphorous, and sulfur, and having a non-Argyrodite type crystal structure.

(57) 要約: ドライルーム等の乾燥空気に触れても水分との反応によって硫化水素が発生するのを抑えることができ、それでいてリチウムイオン伝導性を確保することができる、新たな硫化物系固体電解質を提供する。リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 Argyrodite 型結晶構造を有する化合物の表面が、リチウム、リン及び硫黄を含む非 Argyrodite 型結晶構造を有する化合物で被覆されていることを特徴とするリチウム二次電池用硫化物系固体電解質を提案する。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： リチウム二次電池用硫化物系固体電解質

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の固体電解質として好適に用いることができるリチウム二次電池用硫化物系固体電解質に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、充電時には正極からリチウムがイオンとして溶け出して負極へ移動して吸蔵され、放電時には逆に負極から正極へリチウムイオンが戻る構造の二次電池である。リチウム二次電池は、エネルギー密度が大きく、寿命が長いなどの特徴を有しているため、ビデオカメラ等の家電製品や、ノート型パソコン、携帯電話機等の携帯型電子機器、パワーツールなどの電動工具などの電源として広く用いられており、最近では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）などに搭載される大型電池へも応用されている。

[0003] この種のリチウム二次電池は、正極、負極、及びこの両電極に挟まれたイオン伝導層から構成され、当該イオン伝導層には、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔質フィルムからなるセパレータに非水系の電解液を満たしたものが一般的に用いられている。ところが、このように可燃性の有機溶剤を溶媒とする有機電解液が使用されているため、揮発や漏出を防ぐための構造・材料面での改善が必要であったほか、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・材料面での改善も必要であった。

[0004] これに対し、硫化リチウム（ Li_2S ）などを出発原料として用いた硫化物系固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池は、可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化を図ることができ、しかも製造コストや生産性に優れたものとすることができるばかりか、セル内で直列に積層して高電圧化を図れるという特徴も有している。また、この種の固体電解質では、リチウムイオン以外は動かないため、アニオンの移動による副反応が生じない

など、安全性や耐久性の向上につながることを期待される。

[0005] この種の固体電解質に関しては、例えば特許文献1において、リチウムイオン伝導性および分解電圧の高い硫化物セラミックスとして、 Li_2S と P_2S_5 を主成分とし、mol%表示で $\text{Li}_2\text{S}=82.5\sim 92.5$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5=7.5\sim 17.5$ の組成を有する、中でも好ましくはmol比で $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=7$ の組成(組成式: $\text{Li}_7\text{P}_6\text{S}_6$)を有することを特徴とするリチウムイオン伝導性硫化物セラミックスが開示されている。

[0006] 特許文献2においては、立方晶系Argyrodite型結晶構造を有し、 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{P}_6\text{S}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ で表される化合物に関し、新たなリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質として、組成式(1): $\text{Li}_{7-x-2y}\text{P}_6\text{S}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ で表される化合物を含有し、且つ、前記組成式において、 $0.8\leq x\leq 1.7$ 、 $0< y\leq -0.25x+0.5$ を満足することを特徴とするリチウムイオン電池用硫化物系固体電解質が開示されている。

[0007] ところで、この種の硫化物系固体電解質は、耐湿性に乏しく、乾燥空気中で取り扱っても、空気中の水分と硫化物系固体電解質の硫黄との反応によって硫化水素ガスが発生する。これにより固体電解質が劣化し、導電率が低下するという課題を抱えていた。そのため、従来から、硫黄を含有する硫化物系固体電解質に関して、耐湿性を高める提案がされている。

[0008] 例えば特許文献3においては、高いリチウムイオン伝導性を示し、高耐湿性を有する固体電解質として、少なくともリチウム及びリンを含有する硫化物系固体電解質の表面が、フッ素含有シラン化合物又はフッ素含有アクリル樹脂でコーティングされてなるリチウム電池用被コーティング固体電解質が提案されている。

[0009] 特許文献4では、水と反応しにくく、硫化水素発生量の少ない硫化物固体電解質材料として、 PS_4 ユニットを含有する PS_4 ユニット含有イオン伝導体と、鉄硫化物とを含有する硫化物固体電解質材料が提案されている。

[0010] 特許文献5では、リチウムイオン伝導性が高く、且つ耐湿性に優れる硫化物系固体電解質として、リチウム元素、リン元素及び硫黄元素を含む硫化物

系固体電解質であって、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 構造体を主相とするコア粒子の表面に、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 構造体が存在してなる硫化物系固体電解質が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2001-250580号公報

特許文献2：特開2016-24874号公報

特許文献3：特開2010-33732号公報

特許文献4：特開2011-44249号公報

特許文献5：特開2012-43646号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物は、水分との反応性が極めて高く、前述のように耐湿性向上の提案がなされていたものの、十分ではなかった。そのため、大気中のみならず、乾燥空気に触れた場合であっても硫化水素が発生し、リチウムイオン伝導性が低下するという課題を抱えていた。

そこで本発明は、該化合物と水分との反応によって硫化水素が発生するのを抑えることができ、それでいてリチウムイオン伝導性を確保することができる、新たな硫化物系固体電解質を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物の表面が、リチウム、リン及び硫黄を含む非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物で被覆されていることを特徴とするリチウム二次電池用硫化物系固体電解質を提案するものである。

発明の効果

[0014] 本発明が提案するリチウム二次電池用硫化物系固体電解質は、リチウムイ

オン伝導性が極めて優れる立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物の表面が、リチウム、リン及び硫黄を含む非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物で被覆されており、硫黄の反応性が抑えられているため、水分との反応によって硫化水素が発生するのを抑えることができ、それでいてリチウムイオン伝導性を確保することができる。例えばドライルーム等の乾燥空気（典型的には、水分濃度 100 ppm 以下であり、露点にして -45°C 以下）に触れても劣化が抑えられるので、工業的に利用し易く、リチウム二次電池用の固体電解質として好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例2で得られたサンプルのXRDスペクトルである。

[図2]実施例2で得られたサンプルについて、オージェ電子分光分析の分析結果として、深さ (Depth (nm)) と各種元素の原子濃度 (%) との関係を示したグラフである。

[図3]比較例1及び実施例1, 2で得られた各サンプルについて、後述するように、硫化水素センサーを用いて硫化水素の発生量を測定し、横軸を曝露からの経過時間 (Exposure time (s)) とし、縦軸を硫化水素発生量 ($\text{H}_2\text{S amount (ml} \cdot \text{g}^{-1})$) としてなる座標中に、前記測定結果をプロットして得たグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 次に、実施の形態例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明が次に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0017] <本固体電解質>

本発明の実施形態の一例に係るリチウム二次電池用硫化物系固体電解質（「本固体電解質」と称する）は、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物（「本コア化合物」とも称する）の表面が、リチウム、リン及び硫黄を含む非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物（「本表面化合物」とも称する）で被覆されてなる構成を備えたリチウム二次電池用硫化物系固体電解質である。

[0018] 本固体電解質は、粉末状の粒子であるのが好ましく、その粒径に関しては、スラリー状にして電池作製するときの塗工のし易さの観点から、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径 D_{50} が $50 \mu m$ 以下であるのが好ましく、中でも $30 \mu m$ 以下、その中でも $10 \mu m$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0019] (本コア化合物)

本固体電解質における本コア化合物は、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含む立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物の粒子である。

ここで、*Argyrodite* 型結晶構造とは、化学式： Ag_8GeS_6 で表される鉱物に由来する化合物群が有する結晶構造であり、本コア化合物は、これらの結晶構造のうち立方晶に属する結晶構造からなるものである。

[0020] 本コア化合物を構成するハロゲンとしては、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) のうちの一種又は二種以上の組み合わせを挙げることができる。リチウムイオン伝導性を高める観点から、塩素 (Cl)、臭素 (Br) が特に好ましい。

[0021] 本コア化合物としては、例えば、組成式 (1)： $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Ha_x$ (Ha はハロゲンを表し、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 元素の少なくとも一種である。) で表される化合物を挙げることができる。

[0022] 前記組成式 (1) において、ハロゲン元素の mol 比を示す x は $0.4 \sim 1.7$ であるのが好ましい。 x が $0.4 \sim 1.7$ であれば、室温近傍で立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造が安定であり、リチウムイオンの伝導性を高めることができる。

かかる観点から、 x は $0.4 \sim 1.7$ であるのが好ましく、中でも 0.5 以上或いは 1.65 以下、その中でも 0.6 以上或いは 1.6 以下であるのが特に好ましい。また、実施例で示すとおり、 x が 1.7 以下であれば、本固体電解質を製造する際に、表面化合物として、ハロゲン化リチウムが生成

するのを抑えることができ、リチウムイオン伝導性を確保し易いため好ましい。

[0023] また、前記組成式(1)における「 y 」は、化学量論組成に対して Li_2S 成分がどれだけ少ないかを示す値であり、前記と同様の観点から、 $-0.9 \leq y \leq -x + 2$ を満足するのが好ましい。

中でも、耐湿性を高めるために $-x + 0.4 \leq y$ を満足するのが特に好ましい。その中でも $-x + 0.9 \leq y$ を満足するのがさらに好ましい。

[0024] なお、本コア化合物は、前記以外の物質、例えば不可避不純物を含有していたとしても、その含有量が本コア化合物の5mol%未満、好ましくは3mol%未満、特に好ましくは1mol%未満であることが、性能への影響を低くする観点から望ましい。

[0025] 本コア化合物の粒径は、前記と同様の観点から、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置によって測定される体積累積粒径 D_{50} が $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、中でも $30\mu\text{m}$ 以下、その中で $10\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0026] (本表面化合物)

本表面化合物は、リチウム、リン及び硫黄を含む、非 Argyrodite 型結晶構造を有する化合物であればよい。

[0027] 本コア化合物の表面に本表面化合物が存在することで、本固体電解質と空気中の水分との反応によって硫化水素が発生することを抑えることができ、それでいてリチウムイオン伝導性を確保することができる。

[0028] 本表面化合物は、本コア化合物の表面において、粒子として存在していてもよいし、粒子が凝集してなる凝集粒子として存在してもよいし、層を形成して存在していてもよい。

ここで、「層として存在する」とは、本コア化合物の表面全体を被覆している状態を意味するものである。また、被覆の状態としては、例えば、本固体電解質粒子の表面から中心に向けて、本表面化合物の比率が徐々に低くなるような、傾斜的な被覆も含まれる。

[0029] 本コア化合物の表面の一部または部分的に本表面化合物が存在しない箇所があってもよい。

ただし、本コア化合物の表面の20%以上の面積を本表面化合物が被覆しているのが好ましく、中でも50%以上、その中でも80%以上を被覆しているのが好ましい。

[0030] 本表面化合物は、Argyrodite型結晶構造以外の結晶構造すなわち非Argyrodite型結晶構造を有する化合物であればよい。

非Argyrodite型結晶構造としては、例えば斜方晶型、三斜晶型、六方晶型などを挙げることができる。

[0031] 本表面化合物は、非Argyrodite型結晶構造内で $PS_{4-R}O_R$ ($R=0$ 又は $0<R<4$) 単位構造を構成するものであるのが好ましい。 $PS_{4-R}O_R$ ($R=0$ 又は $0<R<4$) 単位構造は安定しており、水分と反応し難いからである。 $PS_{4-R}O_R$ ($R=0$ 又は $0<R<4$) 単位構造を有する化合物としては、例えば Li_3PS_4 、 $Li_4P_2S_6$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、およびこれらの化合物が所有する PS_4 単位構造のSの一部がOに置換された化合物などを挙げることができる。

但し、構造内の全ての硫黄が $PS_{4-R}O_R$ ($0\leq R<4$) 単位構造を構成する必要はなく、本表面化合物に含まれる硫黄(S)の50原子%以上、中でも70原子%以上、その中でも90原子%以上が、 $PS_{4-R}O_R$ ($0\leq R<4$) 単位構造を構成するのが好ましい。

[0032] 本表面化合物は、 $Li_3PS_{4-R}O_R$ ($0\leq R<4$) で表される化合物を主相とするものであるのが好ましい。具体的には、 Li_3PS_4 ($R=0$) で表される化合物、若しくは、 PS_4 単位構造のSの一部がOで置換され、 $Li_3PS_{4-R}O_R$ ($0<R<4$) で表される化合物ある。この際、「主相」とは、mole比率で該化合物中に最も多く含まれている組成の意味である(後も同様)。

[0033] <本固体電解質の製造方法>

次に、本固体電解質の製造方法の一例について説明する。但し、ここで説

明する製造方法はあくまでも一例であり、この方法に限定するものではない。

[0034] 本固体電解質の好ましい製造方法の一例として、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物粒子と、所定割合の硫化リン又は酸化リン又はこれら両方とを混合して、所定条件で加熱することにより、本固体電解質を製造することを挙げることができる。

[0035] 前記のように本固体電解質を製造すれば、本コア化合物の表面が本表面化合物で被覆されてなる構成を備えた硫化物系固体電解質を製造することができる。この際、前記立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物内のリチウム、硫黄の一部が、本表面化合物の形成のために取り込まれた形となるから、本コア化合物は、化学量論組成に対し、リチウム、硫黄が少ない組成となる傾向がある。これにより、本コア化合物中の硫黄のうち、 $\text{P}_{\text{S}_{4-\text{R}}\text{O}_{\text{R}}}$ 単位構造に属する硫黄の比率が増えるため、本コア化合物自体の耐湿性が向上する点で、特に好ましい。

[0036] 前記製造方法において、硫化リン又は酸化リン又はこれら両方の混合割合は、本コア化合物 100 mol に対して合計 0.1～42 mol であるのが好ましく、中でも 30 mol 以下、その中でも H_2S ガス発生抑制とリチウムイオン伝導性確保の両立の観点から、15 mol 以下であるのがさらに好ましい。

[0037] 前記硫化リンとしては、 P_2S_5 (P_4S_{10})、 P_4S_3 、 P_4S_5 、 P_4S_7 などを挙げることができる。前記酸化リンとしては、 P_2O_5 (P_4O_{10})、 P_4O_7 などを挙げることができ、中でも、組成制御のし易さの観点から P_2S_5 及び P_2O_5 が好ましい。

また、当該硫化リン、酸化リンは、有機溶媒に溶かして混合するのが好ましく、混合時の粉末の粒径の平均は $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0038] より具体的な一例として、母材粒子としての本コア化合物粉末、例えば $\text{Li}_{5.8}\text{PS}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ 粉末と、硫化リン (P_2S_5) 粉末とを所定割合で混合し

、所定条件で加熱し、必要に応じて解砕乃至粉碎し、必要に応じて分級する方法を挙げることができる。

[0039] この際、原料の混合方法としては、例えばボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等で粉碎混合する方法を挙げることができる。

この際、メカニカルアロイング法など、非常に強力な機械的粉碎混合を行うと、原料粉末の結晶性を低下あるいは非晶質化させ、もしくは原料混合粉末を均質化させてしまう。その結果、カチオンと硫黄との結合が切れてしまい、加熱時に硫黄欠損が生じ、電子伝導性を発現してしまう。そのため、原料粉末の結晶性を維持できる程度の粉碎混合が望ましい。また、前記方法以外で混合することもできる。例えば母材粒子としての本コア化合物粉末の表面に、硫化リン又は酸化リン又はこれら両方をスプレーコートする方法が挙げられる。

[0040] 混合乃至加熱雰囲気としては、不活性ガス（例えばAr、N₂）流通下が好ましい。

加熱温度としては、本表面化合物の生成反応を促進させつつも粒子の凝集を抑えるため、100～300℃であるのが好ましく、中でも110℃以上或いは270℃以下、その中でも120℃以上或いは250℃以下であるのがより好ましい。

[0041] <本固体電解質の用途>

本固体電解質は、全固体型リチウム二次電池の固体電解質層や、正極・負極合材に混合する固体電解質として使用できる。

電池の形状としては、例えば、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。

[0042] 例えば正極及び負極の間に本固体電解質を含む層を形成することで、全固体型リチウム二次電池を構成することができる。

この際、本固体電解質は、耐湿性に優れており、乾燥空気中で取り扱っても特性劣化が少ないため、例えばドライルームなどでも全固体型リチウム二次電池の組立作業を行うことができる。

[0043] ここで、本固体電解質を含む層は、例えば本固体電解質とバインダー及び溶剤からなるスラリーを基体上に滴下し、ドクターブレードなどで擦り切る方法、基体とスラリーを接触させた後にエアナイフで切る方法、スクリーン印刷法等で塗膜を形成し、その後加熱乾燥を経て溶剤を除去する方法等で製造することができる。又、本固体電解質の粉をプレス等により圧粉体とした後、適宜加工して製造することもできる。

[0044] リチウムイオン伝導性を高める観点から、本固体電解質を含む層は、空隙率を50%以下にすることが好ましく、中でも30%以下、その中でも20%以下にすることがさらに好ましい。そのために、本固体電解質の粉を20 MPa以上でプレスして製造することが好ましい。

ここで、空隙率は、例えば液相法（アルキメデス法）で求めた、本固体電解質を含む層の真密度と見かけの密度から、下記に示す関係式により算出することができる。

$$\text{空隙率} = (\text{真密度} - \text{見かけの密度}) \div \text{真密度} \times 100$$

[0045] また、本固体電解質を含む層の厚さは、典型的には5～300 μmであるのが好ましく、中でも10 μm以上或いは100 μm以下であるのがさらに好ましい。

[0046] なお、本固体電解質と他の固体電解質を混ぜた固体電解質層として使用することも可能である。

[0047] 正極材としては、リチウム二次電池の正極活物質として使用されている正極材を適宜使用可能である。例えばスピネル型リチウム遷移金属化合物や、層状構造を備えたリチウム金属酸化物等が挙げられる。高電圧系正極材を使用することで、エネルギー密度の向上を図ることができる。

正極材は、正極活物質のほかに、導電化材或いはさらに他の材料を含んでもよい。

[0048] 負極材についても、リチウム二次電池の負極活物質として使用されている負極材を適宜使用可能である。但し、本固体電解質は、電気化学的に安定であることから、リチウム金属に匹敵する卑な電位（約0.1 V vs Li⁺

／Li) で充放電する人造黒鉛、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）などの炭素系材料を使用することもできる。そのため、炭素系材料を負極材に用いることで、全固体型リチウム二次電池のエネルギー密度を大きく向上させることができる。また、高容量材料として有望なケイ素や錫を活物質として使用することもできる。一般的な電解液を用いたリチウム二次電池では、充放電に伴い電解液と活物質が反応し、活物質表面に腐食が生じるため、電池特性の劣化が著しい。リチウム二次電池の電解質として本固体電解質を用い、負極にケイ素や錫を用いると、このような腐食反応が生じないため、電池の耐久性の向上を図ることができる。

負極材についても、負極活物質のほかに、導電化材或いはさらに他の材料を含んでいてもよい。

[0049] 本発明によれば、硫化水素の発生抑制効果とリチウムイオン伝導性確保の両立が可能な硫化物系固体電解質が提供される。これをリチウム二次電池に用いることで、超低露点では無い、例えばドライルームのような環境においても電池の作製を行うことができる。

[0050] <用語の解説>

本発明において「固体電解質」とは、固体状態のままイオン、例えばLi⁺が移動し得る物質全般を意味する。

また、本発明において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と記載した場合、特に断らない限り「X以上Y以下」の意と共に、「好ましくはXより大きい」又は「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

また、「X以上」（Xは任意の数字）又は「Y以下」（Yは任意の数字）と記載した場合、「Xより大きいことが好ましい」又は「Yより小さいことが好ましい」旨の意図を包含する。

実施例

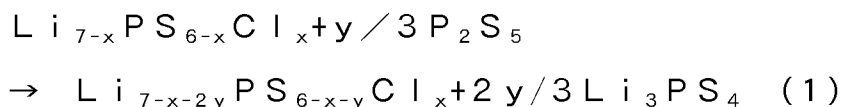
[0051] 以下、本発明を下記実施例及び比較例に基づいてさらに詳述する。

[0052] <本コア化合物の製造>

立方晶系Argyrodite型結晶構造を有する化合物の組成がLi_{5.8}

$\text{P S}_{4.8} \text{C l}_{1.2}$ となるように、硫化リチウム ($\text{L i}_2 \text{S}$) 粉末と、五硫化二リン ($\text{P}_2 \text{S}_5$) 粉末と、塩化リチウム (L i C l) 粉末を、全量で5 gとなるようにそれぞれ秤量し、ボールミルで15時間粉碎混合を行った。得られた混合粉末をカーボン製の容器に充填し、これを管状電気炉にて硫化水素ガスを1.0 l/min流通させながら300℃で4時間加熱した後、さらに500℃で4時間加熱した。昇降温速度は200℃/hとした。その後試料を乳鉢で解砕し、目開き53 μmの篩いで整粒して粉末状のサンプルを得た。この際、前記秤量、混合、電気炉へのセット、電気炉からの取り出し、解砕及び整粒作業は全て、十分に乾燥されたArガス（露点−60℃以下）で置換されたグローブボックス内で実施し、 $\text{L i}_{5.8} \text{P S}_{4.8} \text{C l}_{1.2}$ で示される立方晶系Argyrodite型結晶構造を有する化合物粉末を得た。

[0053] ここで、立方晶系Argyrodite型結晶構造を有する化合物に対して五硫化二リン ($\text{P}_2 \text{S}_5$) を混合し、加熱した際の反応式(1)は下記の通り表される。



但し、前記反応式(1)とは別に微量の L i C l が生成する場合がある。

[0054] <実施例1>

前記 $\text{L i}_{5.8} \text{P S}_{4.8} \text{C l}_{1.2}$ で示される化合物粉末100 molに対して、 $\text{P}_2 \text{S}_5$ が7 molとなるように、それぞれの粉末を秤量し、これらをボールミル粉碎器（ビーズ：2 mm径の Z r O_2 、回転数500 rpm）を用いて12時間粉碎混合し、1時間真空乾燥した。得られた混合粉末をガラスバイアルの容器に充填し、これを管状電気炉にて200℃で2時間加熱した。

[0055] <実施例2>

前記 $\text{L i}_{5.8} \text{P S}_{4.8} \text{C l}_{1.2}$ で示される化合物粉末100 molに対して、 $\text{P}_2 \text{S}_5$ が14 molとなるように秤量して混合したこと以外は実施例1と同様の方法で粉末サンプルを製造した。

[0056] <実施例3>

前記硫化リチウム (Li_2S) 粉末、五硫化ニリン (P_2S_5) 粉末及び塩化リチウム (LiCl) 粉末を、 $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$ となるように秤量して混合した以外、前記 $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ と同様にして、 $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$ で示される立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物粉末を製造した。

得られた $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$ で示される化合物粉末 100 mol に対して、 P_2S_5 が 42 mol となるように秤量して混合したこと以外は実施例 1 と同様の方法で粉末サンプルを製造した。

[0057] <実施例 4>

前記硫化リチウム (Li_2S) 粉末、五硫化ニリン (P_2S_5) 粉末及び塩化リチウム (LiCl) 粉末を、 $\text{Li}_{5.4}\text{P}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ となるように秤量して混合した以外、前記 $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ と同様にして、 $\text{Li}_{5.4}\text{P}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ で示される立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物粉末を製造した。

得られた $\text{Li}_{5.4}\text{P}_{4.4}\text{Cl}_{1.6}$ で示される化合物粉末 100 mol に対して、 P_2S_5 が 10 mol となるように秤量して混合したこと以外は実施例 1 と同様の方法で粉末サンプルを製造した。

[0058] <実施例 5>

前記 $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ で示される化合物粉末 100 mol に対して、 P_2O_5 が 14 mol となるように秤量して混合したこと以外は実施例 1 と同様の方法で粉末サンプルを製造した。

[0059] <比較例 1>

実施例 1 で用いた $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ で示される化合物粉末を製造し、これを粉末サンプルとした。

[0060] <比較例 2>

硫化リチウム (Li_2S) 粉末、五硫化ニリン (P_2S_5) 粉末及び塩化リチウム (LiCl) 粉末を、 $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$ となるように秤量して混合した以外、前記 $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ と同様にして、 $\text{Li}_{6.4}\text{P}_{5.4}\text{Cl}_{0.6}$

$\text{I}_{0.6}$ で示される立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物粉末を製造し、これを粉末サンプルとした。

[0061] <比較例3>

硫化リチウム (Li_2S) 粉末、五硫化ニリン (P_2S_5) 粉末及び塩化リチウム (LiCl) 粉末を、 $\text{Li}_{5.2}\text{P}_{4.2}\text{S}_{4.2}\text{Cl}_{1.8}$ となるように秤量して混合した以外、前記 $\text{Li}_{5.8}\text{P}_{4.8}\text{S}_{4.8}\text{Cl}_{1.2}$ と同様にして、 $\text{Li}_{5.2}\text{P}_{4.2}\text{S}_{4.2}\text{Cl}_{1.8}$ で示される立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物粉末を製造した。

得られた $\text{Li}_{5.2}\text{P}_{4.2}\text{S}_{4.2}\text{Cl}_{1.8}$ で示される化合物粉末 100mol に対して、 P_2S_5 が 2.5mol となるように秤量して混合したこと以外は実施例1と同様の方法で粉末サンプルを製造した。

[0062] <生成相の特定>

前記実施例及び比較例で得られた粉末状のサンプルをX線回折法 (XRD) で分析した結果、 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{P}_{6-x-y}\text{S}_{6-x-y}\text{Cl}_x$ を示す本コア化合物に起因する相と、 $\text{Li}_3\text{P}_{4-R}\text{O}_R$ を示す本表面化合物に起因する相を確認できた。代表として、実施例2のXRD分析結果を図1に示す。

[0063] ここで、実施例で得られた粉末サンプルすなわち本固体電解質の組成分析は、X線光電子分光法 (XPS) を用いて行った。XPSとスパッタリングとの組み合わせにより、深さ方向の組成分析が可能であり、本表面化合物と本コア化合物の組成を測定することができる。

本実施例では、アルバック・ファイ社製のXPS装置である、*Versa Probe II* を用いて、粉末サンプルの深さ方向の組成分析を行った。この際の分析条件は、励起X線： $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.7eV)、出力： 50W 、X線径： $200\mu\text{m}$ 、*Pass Energy*： 26eV 、光電子脱出角度： 45° 、*Ar* イオンエッチング (加速電圧： 2kV 、スパッタエリア： $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 、エッチング速度： SiO_2 換算で $3.2\text{nm}/\text{min}$) とした。

[0064] 表1には、実施例2で得られた粉末サンプルの深さ方向の組成分析を行っ

た結果を示す。

表1における、スパッタ時間0～10minまでを本表面化合物、20～160minまでを本コア化合物とみなし、各々の組成の平均値を算出した。この結果、本表面化合物の主相が Li_3PS_4 であり、本コア化合物の組成が $\text{Li}_{5.0}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.1}$ であることを確認することができた。本コア化合物のClの値が、表2に示した値と比べて小さくなっているのは、微量の Li_2CO_3 が生成したためと考えられる。

[0065] [表1]

スパッタ時間 [min]	原子比率				化合物の区分	化合物の組成式
	Li	P	S	Cl		
0	3.9	1.0	3.3	1.2	本表面化合物	$\text{Li}_3\text{PS}_4 + \text{LiCl}$
0.33	4.4	1.0	3.5	1.4		
0.66	4.1	1.0	3.3	1.2		
1	4	1.0	3.5	1.3		
3	4.6	1.0	3.5	1.0		
5	3.4	1.0	3.8	1.0		
10	4.0	1.0	3.9	1.0		
20	4.6	1.0	4.2	1.1	本コア化合物	$\text{Li}_{5.0}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.1}$
30	5.3	1.0	4.5	1.2		
40	4.3	1.0	4.3	1.1		
50	4.1	1.0	4.4	1.1		
60	5.3	1.0	4.4	1.0		
70	5.4	1.0	4.3	1.0		
80	5.3	1.0	4.6	1.2		
100	5.3	1.0	4.4	1.0		
120	5.2	1.0	4.4	1.0		
140	4.8	1.0	4.4	1.1		
160	5.2	1.0	4.7	1.1		

[0066] さらに、オージェ電子分光分析による組成分析も行った。

アルバック・ファイ社製の走査型オージェ電子顕微鏡SAM680において、フィールドエミッション型の電子銃（加速電圧：3kV、加速電流：1nA、時ビーム径：63nmφ、）を用い、Arイオンエッチング（加速電圧：2kV、スパッタエリア：2×2mm、エッチング速度： SiO_2 換算で5.4nm/min）の条件の下、実施例で得られた粉末サンプルの深さ方向の組成分析を行った。

[0067] 図2には、実施例2で得られた粉末サンプルすなわち本固体電解質の深さ

方向の組成分析を行った結果を示す。

これにより、表面部と内部（コア部）の組成の違いが確認でき、前記XRDおよびXPSによる分析結果を支持する結果となった。

[0068] <H₂S発生速度の算出>

硫化水素発生速度の算出は、以下のように行った。

まず、Ar雰囲気下で本固体電解質を5mg秤量し、密閉容器（容積1750ml、湿度40%、温度25℃の加湿状態）内に静置した。密閉容器内はファンにより攪拌し、硫化水素センサーを用いて硫化水素の発生量を測定した。この測定から、横軸を密閉容器内に曝露してからの経過時間（単位：s）、縦軸に本固体電解質1gあたりの硫化水素発生量（単位：ml・g⁻¹）を取ったグラフを作成した。実施例1、2及び比較例1のグラフを図3に示す。さらに、このグラフの原点と、200s時点（図3に点線で示した）の2点を結んだ直線の傾きを硫化水素の発生速度（単位：ml・g⁻¹・s⁻¹）として算出した。実施例、比較例について、この方法により算出した硫化水素発生速度を表2に示す。

実施例ではH₂S発生速度が $8.5 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 未満に抑えられているのに対して、比較例1、2では、 $8.5 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ より上となっていることが確認できた。

[0069] <導電率の測定>

実施例・比較例で得た粉末サンプルを、十分に乾燥されたArガス（露点-60℃以下）で置換されたグローブボックス内で一軸加圧成形し、さらにCIP（冷間等方圧加圧装置）にて200MPaで直径10mm、厚み約4～5mmのペレットを作製した。更にペレット上下両面に電極としてのカーボンペーストを塗布した後、180℃で30分間の熱処理を行い、イオン導電率測定用サンプルを作製した。イオン導電率測定は、室温（25℃）にて、東陽テクニカ社製の装置である、ソーラトロン1255Bを用いて、測定周波数0.1Hz～1MHzの条件下、交流インピーダンス法にて行った。結果を表2に示す。

[0070] いずれの実施例の導電率も $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より上であったのに対して、比較例3では、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 未満となった。比較例3に用いた立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物すなわち本コア化合物の組成は $\text{Li}_{5.2}\text{PS}_{4.2}\text{Cl}_{1.8}$ であり、実施例の組成と比べて Cl 量が多い。このため五硫化二リン (P_2S_5) 粉末と混合後、表面化合物の主相は LiCl となった。これが原因でリチウムイオン伝導性が低下したため、導電率が低下したと考えられる。一方、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物すなわち本コア化合物の組成を、実施例の様に調整すれば、 LiCl の生成を抑えることができ、導電率を確保することができたと考えられる。

[0071] 表2には、実施例・比較例で得た粉末サンプルの本コア化合物の組成、本表面化合物の主相の組成、 H_2S ガス発生速度、導電率を示した。尚、ここで示した本コア化合物の組成は反応式(1)に基づいた計算値である。

[0072] [表2]

	添加物	添加量 / mol	本コア化合物 $\text{Li}_{7-2x-2y}\text{PS}_{6+x+y}\text{Cl}_x$ の変数 x, y		本コア化合物の組成 (全て $P=1.0$)			本表面化合物 $\text{Li}_3\text{PS}_{4-R}\text{O}_R$ の変数 R	本表面化合物 の主相	H_2S 発生速度 / $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	導電率 / $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
			x	y	Li	S	Cl				
実施例1	P_2S_5	7	1.2	0.21	5.38	4.59	1.2	0	Li_3PS_4	8.0×10^{-2}	1.8×10^{-3}
実施例2	P_2S_5	14	1.2	0.42	4.96	4.38	1.2	0	Li_3PS_4	6.2×10^{-2}	4.3×10^{-4}
実施例3	P_2S_5	42	0.6	1.26	3.88	4.14	0.6	0	Li_3PS_4	3.1×10^{-2}	2.0×10^{-4}
実施例4	P_2S_5	10	1.6	0.3	4.8	4.1	1.6	0	Li_3PS_4	3.0×10^{-2}	1.2×10^{-4}
実施例5	P_2O_5	14	1.2	0.21	5.38	4.59	1.2	2.5	$\text{Li}_3\text{P}_{1.5}\text{SO}_{2.5}$	6.1×10^{-2}	1.3×10^{-4}
比較例1	無し	0	1.2	0	5.80	4.80	1.2	-	無し	1.3×10^{-1}	2.6×10^{-3}
比較例2	無し	0	0.6	0	6.40	5.40	0.6	-	無し	1.5×10^{-1}	3.5×10^{-4}
比較例3	P_2S_5	2.5	1.8	0.08	5.05	4.13	1.8	-	LiCl	1.6×10^{-2}	6.3×10^{-5}

[0073] (考察)

XPS、オージェ電子分光分析による組成分析の結果、実施例1～4で得られた粉末サンプルについては、リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物の表面が、 Li_3PS_4 を主相とする化合物によって被覆されていたことが確認された。実施例5については、 $\text{Li}_3\text{PS}_{4-R}\text{O}_R$ を主相とする化合物によって被覆されていたことが確認された。

この被覆により、硫化水素の発生抑制効果と導電率確保を両立できること

が確認された。本固体電解質をこのような構成にすることにより、リチウム二次電池用硫化物系固体電解質として実用に十分に耐えうるものであることが確認された。

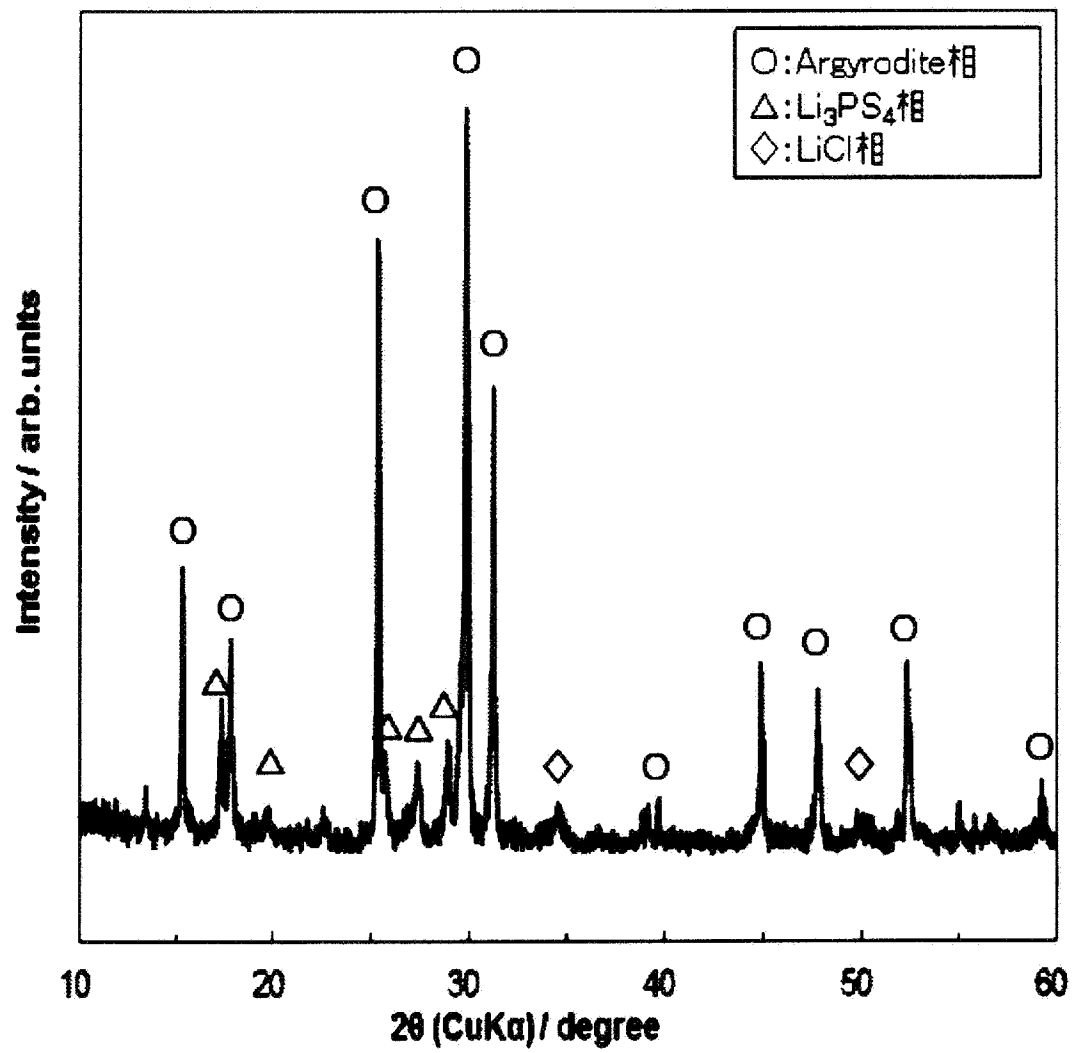
請求の範囲

- [請求項1] リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含み、立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物の表面が、リチウム、リン及び硫黄を含む非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物で被覆されていることを特徴とするリチウム二次電池用硫化物系固体電解質。
- [請求項2] 前記非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物は、当該構造内で $\text{P S}_{4-R} \text{O}_R$ ($0 \leq R < 4$) 単位構造を構成するものであることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質。
- [請求項3] 前記非 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物は、組成式： $\text{Li}_3 \text{P S}_{4-R} \text{O}_R$ ($0 \leq R < 4$) で表される化合物を主相とすることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質。
- [請求項4] 前記立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物は、組成式： $\text{Li}_{7-x-2y} \text{P S}_{6-x-y} \text{H a}_x$ (H a はハロゲンを表し、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 元素の少なくとも一種である) で表され、且つ、前記組成式において、 $0.4 \leq x \leq 1.7$ 、及び、 $-0.9 \leq y \leq -x + 2$ を満足することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質。
- [請求項5] 前記ハロゲンが、塩素 (Cl) 又は臭素 (Br) であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質を備えたリチウム二次電池。
- [請求項7] リチウム、リン、硫黄及びハロゲンを含む立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物と、当該化合物 100 mol に対して、合計 $0.1 \sim 42 \text{ mol}$ の割合の、硫化リン又は酸化リン又はこ

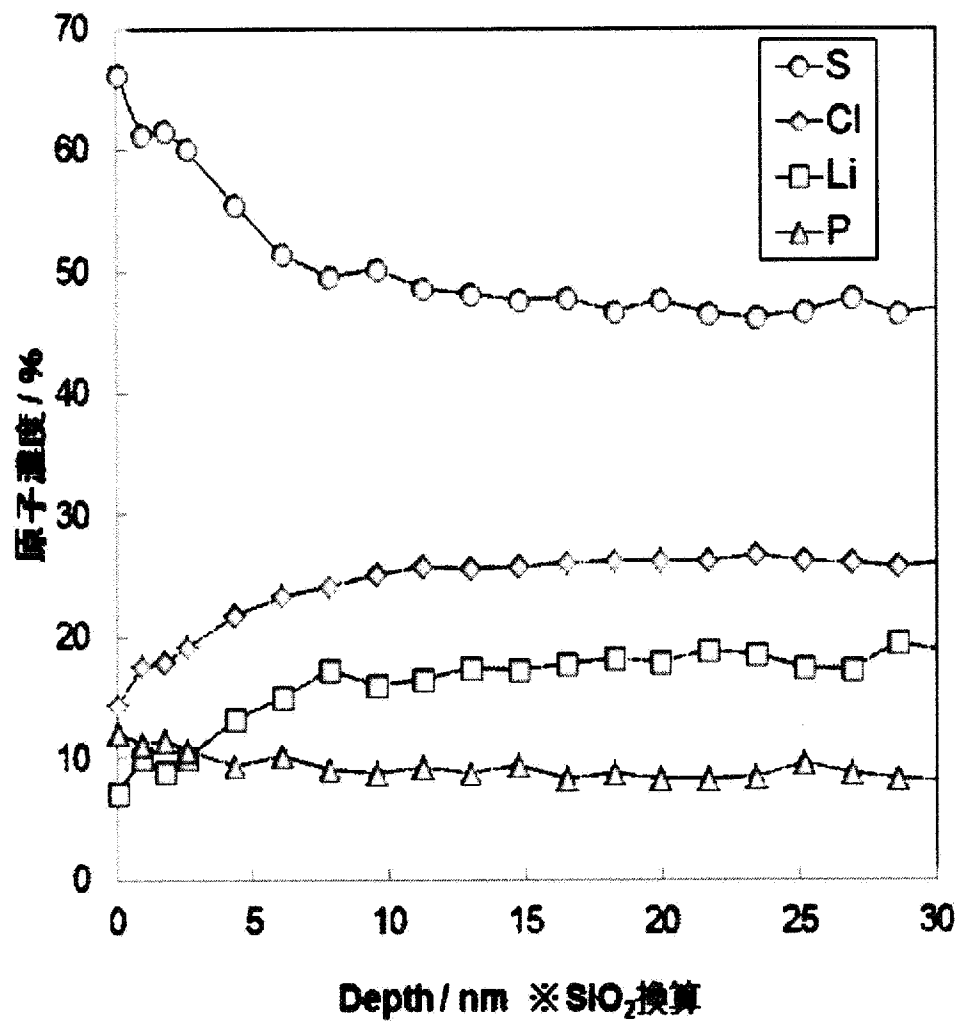
れら両方とを混合し、不活性雰囲気下で100～300℃の条件下で加熱することを特徴とするリチウム二次電池用硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記立方晶系 *Argyrodite* 型結晶構造を有する化合物は、組成式: $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{Ha}_x$ (Ha はハロゲンを表し、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) 元素の少なくとも一種である) で表され、且つ、前記組成式において、 $0.4 \leq x \leq 1.7$ 、及び、 $-0.9 \leq y \leq -x + 2$ を満足することを特徴とする請求項7に記載のリチウム二次電池用硫化物系固体電解質の製造方法。

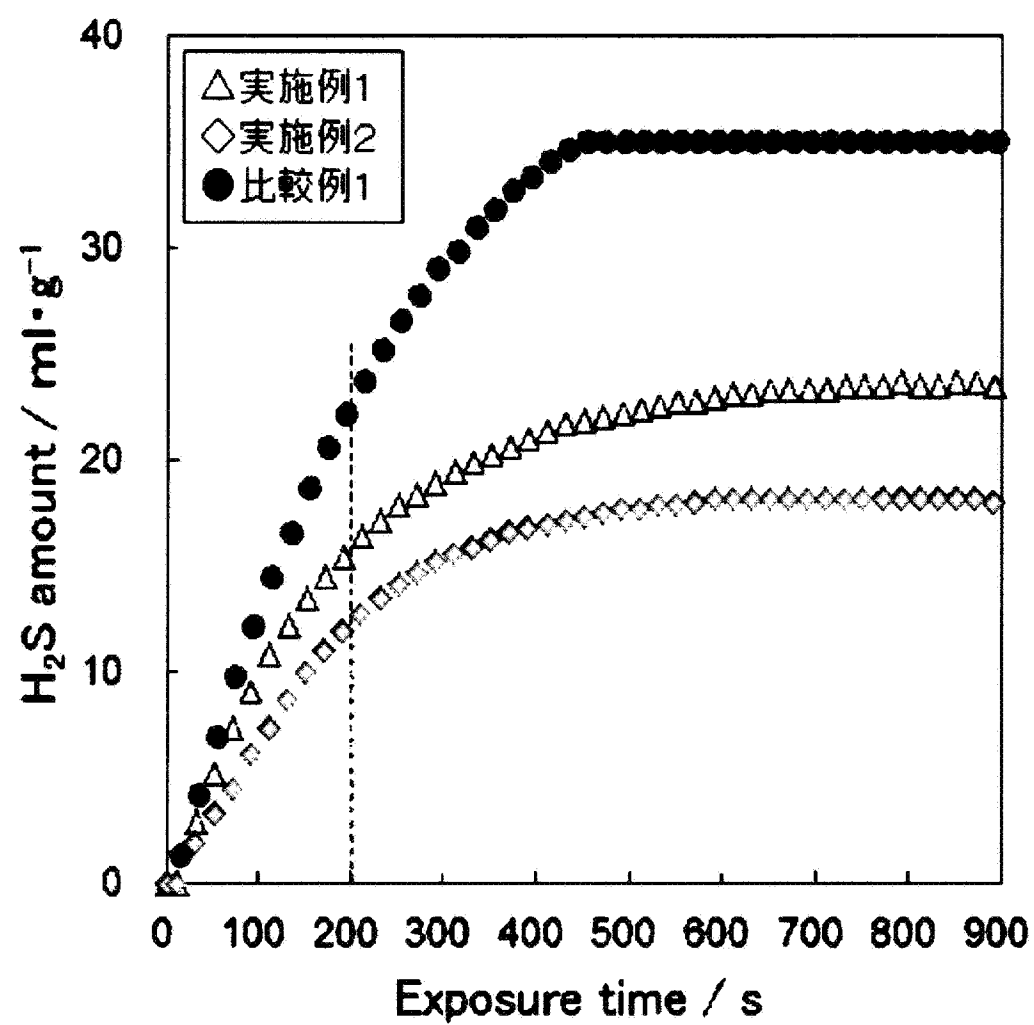
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(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, H01B1/10, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/104702 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 30 June 2016 (30.06.2016), paragraphs [0013] to [0016] & JP 16-104702 A1 & KR 10-2017-0036793 A	1-8
A	WO 2016/009768 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 21 January 2016 (21.01.2016), paragraphs [0012] to [0015] & JP 2016-24874 A & EP 3171444 A1 paragraphs [0012] to [0015] & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-8

☒ 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
11 July 2017 (11.07.17)

Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-043646 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; paragraphs [0006], [0016] to [0033] (Family: none)	1-8
A	WO 2015/043889 A1 (ROBERT BOSCH GMBH), 02 April 2015 (02.04.2015), claims; page 5, line 11 to page 11, line 19 & JP 2016-534493 A & US 2016/0293946 A1 claims; paragraphs [0020] to [0048] & DE 102013219606 A1	1-8
A	JP 2009-117168 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 26 May 2009 (26.05.2009), (Family: none)	1-8
A	JP 2012-048971 A (Toyota Motor Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), & US 2013/0177821 A1 & WO 2012/026561 A2 & CN 103125044 A & KR 10-2013-0069738 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, H01B1/10(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, H01B1/10, 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 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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
A	WO 2016/104702 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2016.06.30, [0013]-[0016] & JP 16-104702 A1 & KR 10-2017-0036793 A	1-8

☒ 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

1 1 . 0 7 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 7 . 2 0 1 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

清水 玲

4 X

6 1 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/009768 A1 (三井金属工業株式会社) 2016.01.21, [0012]-[0015] & JP 2016-24874 A & EP 3171444 A1, [0012]-[0015] & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-8
A	JP 2012-043646 A (出光興産株式会社) 2012.03.01, 特許請求の範囲, [0006], [0016]-[0033] (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2015/043889 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 2015.04.02, 請求の範囲, 第5頁11行-第11頁19行 & JP 2016-534493 A & US 2016/0293946 A1, Claims, [0020]-[0048] & DE 102013219606 A1	1-8
A	JP 2009-117168 A (住友電気工業株式会社) 2009.05.26, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-048971 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.08, & US 2013/0177821 A1 & WO 2012/026561 A2 & CN 103125044 A & KR 10-2013-0069738 A	1-8