(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
2022年7月14日(14.07.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/149477 A1

(51) 国際特許分類:
C01D 5/00 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01D 7/00 (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/047806

(22) 国際出願日： 2021年12月23日(23.12.2021)

(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 2021-002328 2021年1月8日(08.01.2021) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

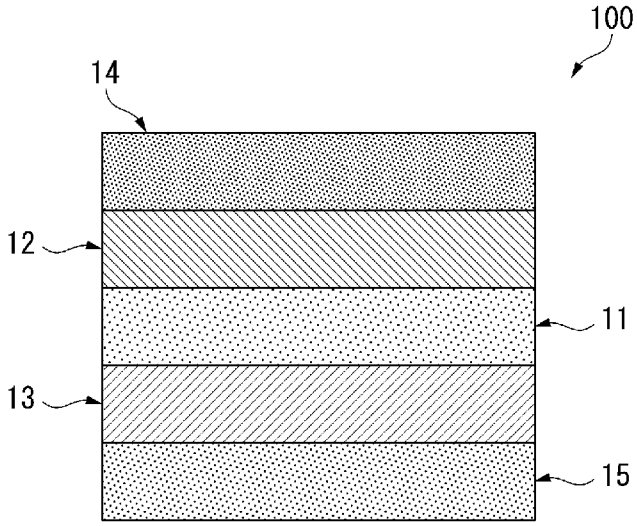
(72) 発明者: 永田 裕(**NAGATA Hiroshi**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 秋本 順二(**AKIMOTO Junji**); 〒3058560 茨城県つくば市梅園１－１－１ 中央第１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 和純, 外(**NISHIZAWA Kazuyoshi** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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, IT, JO, 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,

(54) **Title:** OXIDE SOLID ELECTROLYTE, ELECTRODE MIXTURE, AND ALL-SOLID LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称： 酸化物固体電解質、電極合材、および全固体リチウムイオン電池



(57) **Abstract:** This oxide solid electrolyte is a composite containing lithium sulfate (Li_2SO_4) and lithium carbonate (Li_2CO_3), wherein: the molar ratio (Li_2SO_4:Li_2CO_3) of the lithium sulfate and the lithium carbonate is 20:80 to 80:20; in the curve obtained by differential scanning calorimetry, the position of an exothermic peak is 200 °C or less; and the oxide solid electrolyte has a conductivity of 1.0×10^{-7} S/cm or more.

(57) 要約：この酸化物固体電解質は、硫酸リチウム（Li_2SO_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含む複合物であって、前記硫酸リチウムと前記炭酸リチウムとのモル比（Li_2SO_4：Li_2CO_3）が２０：８０～８０：２０であり、示差走査熱量測定で得られる曲線において、発熱ピークの位置が２００℃以下であり、導電率が１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上である。

WO 2022/149477 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

酸化物固体電解質、電極合材、および全固体リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、酸化物固体電解質、電極合材、および全固体リチウムイオン電池に関する。本願は、２０２１年１月８日に、日本に出願された特願２０２１－００２３２８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウムイオン２次電池は、エネルギー密度が高く、パソコン、携帯電話などの情報関連機器等に使用されている。近年、電気自動車またはハイブリッド自動車向けに高出力かつ高容量のリチウムイオン２次電池の開発が進められている。

[0003] しかし、現在のリチウムイオン２次電池は、可燃性の有機電解液を用いているので、リチウムイオン２次電池が異常発熱した際に発火しやすいという問題がある。実際、携帯機器でリチウムイオン２次電池を原因とする発火事故が起こっており、安全性の改善が強く求められている。

[0004] リチウムイオン２次電池の安全性を改善する技術としては、固体電解質を用いる技術がある。しかし、固体電解質を用いた全固体リチウムイオン２次電池の場合、負極合材層、固体電解質層、及び正極合材層がそれぞれ固体―固体接触となる。そのため、有機電解液を使用する従来のリチウムイオン２次電池と比較して、電子およびイオンの移動経路は著しく少なくなる。特に、導電率の高い酸化物固体電解質は、硬い粒子であり変形しにくいので、プレスなどをしても固体－固体間の良好な接触状態を得ることができない。そのため、導電率が高い酸化物固体電解質では、酸化物固体電解質間の電子またはイオンの伝導性が低い。よって、現在、固体電解質間の接触状態を改善することが求められている。

[0005] 固体電解質間の接触状態を改善する技術としては、特許文献１には、酸化

物基準の質量％で、ZrO_2成分を２．６～５２．０％含有するリチウムイオン伝導性無機物質を焼結する技術が開示されている。非特許文献１には、ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を持つガラスセラミックスを焼結する技術が開示されている。非特許文献２には、Li_3BO_3－Li_2SO_4を熱プレスする技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０１２－２４６１９６号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｔ．　Ｋａｔｏ，　ｅｔ　ａｌ．，Ｅｆｆｅｃｔｓ　ｏｆ　ｓｉｎｔｅｒｉｎｇ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　ｏｎ　ｉｎｔｅｒｆａｃｉａｌ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　ａｎｄ　ｉｎｔｅｒｆａｃｉａｌ　ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ　ｆｏｒ　ａｌｌ－ｓｏｌｉｄ－ｓｔａｔｅ　ｒｅｃｈａｒｇｅａｂｌｅ　ｌｉｔｈｉｕｍ　ｂａｔｔｅｒｉｅｓ．　Ｊ．　Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｕｒｃｅ　３２５（２０１６）５８４－５９０

非特許文献2：Ｋ．　Ｎａｇａｏ，ｅｔ　ａｌ．，　Ｈｉｇｈｌｙ　Ｓｔａｂｌｅ　Ｌｉ／Ｌｉ３ＢＯ３－Ｌｉ２ＳＯ４　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　ａｎｄ　Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ　ｔｏ　Ｂｕｌｋ－Ｔｙｐｅ　Ａｌｌ－Ｓｏｌｉｄ－Ｓｔａｔｅ　Ｌｉｔｈｉｕｍ　Ｍｅｔａｌ　Ｂａｔｔｅｒｉｅｓ．　Ａｐｐｌ．　Ｅｎｅｒｇｙ　Ｍａｔｅｒ．　２（２０１９）　３０４２－３０４８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008]　特許文献１および非特許文献１の場合、高温で焼結させて粒子間の接触を改善しているが、固体電解質および電極活物質の高温での反応により、イオン電導性および充放電反応性が低下するという問題がある。加えて、特許文献１および非特許文献１の場合、高温での処理が必要となるので、設備費用

およびランニングコストが高くなるという問題がある。また、非特許文献２の技術では、常温では良好な粒子間接触状態が形成できていない材料を熱プレスすることで、粒子間の接触状態を改善しているが、高温を必要とするため、設備費用およびランニングコストが高くなるという問題がある。そのため、非特許文献２に開示された固体電解質よりも常温において、より高い変形性を有する固体電解質が求められている。

[0009] 本発明は、上記の課題を鑑みてなされた発明であり、常温での良好な変形性を有し、かつ、導電率が高い酸化物固体電解質を提供することを主目的とする。ここで、常温とは２０℃～３０℃をいう。また、「常温での良好な変形性」とは、例えば、常温、１ＧＰａのプレスにおいて相対密度が９５％以上となる変形性をいう。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提案している。

（１）本発明の一態様に係る酸化物固体電解質は、硫酸リチウム（Li_2SO_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含む複合物であって、

前記硫酸リチウムと前記炭酸リチウムとのモル比（Li_2SO_4：Li_2CO_3）が２０：８０～８０：２０であり、

示差走査熱量測定で得られる曲線において、発熱ピークの位置が２００℃以下であり、　導電率が１．０×10^{-7}Ｓ／ｃｍ以上である。

（２）上記（１）に記載の酸化物固体電解質は、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含んでもよい。

（３）本発明の一態様に係る電極合材は、

上記（１）または（２）に記載の酸化物固体電解質と、

電極活物質と、

導電材と、

を含み、

前記酸化物固体電解質と、前記電極活物質と、前記導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：電極活物質：導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０である。

（４）本発明の一態様に係る全固体リチウムイオン電池は、上記（１）または（２）に記載の酸化物固体電解質を含む。

（５）上記（４）に記載の全固体リチウムイオン電池は、前記酸化物固体電解質を含む固体電解質層を備えてもよい。

（６）上記（４）または（５）に記載の全固体リチウムイオン電池は、前記酸化物固体電解質を含む正極活物質層または前記酸化物固体電解質を含む負極活物質層を備えてもよい。

（７）上記（６）に記載の全固体リチウムイオン電池は、前記正極活物質層が、前記酸化物固体電解質、正極活物質および正極導電材を含み、

前記酸化物固体電解質と、前記正極活物質と、前記正極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：正極活物質：正極導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０であってもよい。

（８）上記（６）または（７）に記載の全固体リチウムイオン電池は、前記負極活物質層が、前記酸化物固体電解質、負極活物質および負極導電材を含み、

前記酸化物固体電解質と、前記負極活物質と、前記負極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：負極活物質：負極導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０であってもよい。

発明の効果

[0011] 本開示の上記態様によれば、常温での良好な変形性を有し、かつ、導電率が高い酸化物固体電解質、電極合材および全固体リチウムイオン電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示の一実施形態に係る全固体リチウムイオン電池の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] ＜酸化物固体電解質＞

本開示の酸化物固体電解質について、説明する。なお、以下に例示する実施形態は、本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明を限定して解釈するためのものではない。本発明は、その趣旨を逸脱することなく、以下の実施形態から変更、改良することができる。

[0014] （硫酸リチウム（Li_2SO_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含む複合物）

本開示の酸化物固体電解質は、硫酸リチウム（Li_2SO_4）と、炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含む複合物である。ここで、複合物とは、硫酸リチウムと炭酸リチウムとを含む原料を、例えば、遊星ボールミルで混合し、複合化したものをいう。本開示の酸化物固体電解質は、硫酸リチウムと炭酸リチウムとを含むことで、良好な導電率および良好な変形性が得られる。

[0015] （硫酸リチウムと前記炭酸リチウムとのモル比（Li_2SO_4：Li_2CO_3）が２０：８０～８０：２０）

本開示の酸化物固体電解質は、硫酸リチウム（Li_2SO_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含み、硫酸リチウムと炭酸リチウムとのモル比（Li_2SO_4：Li_2CO_3）が２０：８０～８０：２０である。硫酸リチウムと炭酸リチウムとのモル比が上記の範囲であれば、酸化物固体電解質は、常温での良好な変形性を有する。より好ましい硫酸リチウムと炭酸リチウムとのモル比は、３０：７０～７０：３０である。

[0016] 本開示の酸化物固体電解質において、硫酸リチウムおよび炭酸リチウムの合計含有量が、３０質量％～１００質量％であることが好ましい。硫酸リチウムおよび炭酸リチウムの合計含有量が上記の範囲であれば、常温でのより良好な変形性を得ることができるので好ましい。より好ましい硫酸リチウムおよび炭酸リチウムの合計含有量は、４０質量％～１００質量％である。

[0017] （塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムから

なる群より選択される少なくとも１種）

本開示の酸化物固体電解質は、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含むことが好ましい。塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含むことで、より高い導電率を得ることができるので好ましい。

[0018] 本開示の酸化物固体電解質における塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムの合計含有量は、０質量％～７０質量％であることが好ましい。塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムの合計含有量が上記の範囲であれば、より良好な導電率を得ることができるので好ましい。より好ましい塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムの合計含有量は、０質量％～６０質量％である。

[0019] 本開示の酸化物固体電解質の化学組成は、例えば、リチウムイオン２次電池の正極、固体電解質層、または負極の断面において、電解放出型透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）に搭載されたエネルギー分散型Ｘ線分光装置（ＥＤＸ）とラマン分光法にて定量することができる。

[0020] （示差走査熱量測定で得られる曲線において、発熱ピークの位置が２００℃以下）

本開示の酸化物固体電解質は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）測定において得られる曲線（ＤＳＣ曲線）において、２００℃以下の発熱ピークを有する。ＤＳＣ曲線において、発熱ピークの位置が２００℃以下であることで、酸化物固体電解質の良好な変形性が得られる。より好ましい発熱ピークの位置

は、１９０℃以下である。発熱ピークの位置の下限は特に限定されないが、例えば、８０℃以上としてもよい。なお、ＤＳＣ曲線上に複数の発熱ピークがある場合は、最も発熱量の大きいピークの位置を発熱ピーク位置とする。

[0021] 本開示の酸化物固体電解質は、ＤＳＣ曲線において得られる２００℃以下の発熱ピークの発熱量が５Ｊ／ｇ以上であることが好ましい。ＤＳＣ曲線において得られる２００℃以下の発熱ピークの発熱量が上記の範囲であれば、より高い変形性が得られるので好ましい。より好ましい発熱量は、１０Ｊ／ｇ以上である。さらに好ましい発熱量は１５Ｊ／ｇ以上である。発熱ピークの発熱量の上限は特に限定されてないが、例えば、５００Ｊ／ｇ以下としてもよい。

[0022] 本開示の酸化物固体電解質の発熱ピークは、例えば、以下の方法で測定することができる。不活性ガス（例えばＡｒ）で満たされたグローブボックス中で酸化物固体電解質（約１０ｍｇ）をＡｌ密閉試料容器（日立ハイテクサイエンス社製　ＧＣＡ－００１７）に入れ、密閉する。密閉後の容器を示差走査熱量計（例えば、セイコーインスツルメンツ社製ＤＳＣ６２００）に設置し、温度範囲５０℃～３００℃、昇温速度１０℃／分で測定を行うことで、酸化物固体電解質のＤＳＣ曲線を得ることができる。得られたＤＳＣ曲線から酸化物固体電解質の発熱ピークの位置と発熱量が得られる。ピーク位置および発熱量は例えば、示差走査熱量計ＤＳＣ６２００に付属するソフトウェアを用いて計算することができる。

[0023] （導電率が１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上）

本開示の酸化物固体電解質の導電率は、１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上である。酸化物固体電解質の導電率が１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ未満の場合、全固体リチウムイオン電池の特性が低下する場合がある。より好ましい酸化物固体電解質の導電率は２．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上である。さらに好ましい酸化物固体電解質の導電率は、４．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上である。

[0024] 本開示の酸化物固体電解質の導電率は、例えば、以下の方法で測定することができる。　アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、直径１０ｍｍ

の錠剤成形器（例えば、日本分光製）に直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、その上から固体電解質粉末を入れ、均したのちにさらに直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、常温で１ＧＰａ、３０分間プレスすることで固体電解質測定用のペレットを得る。得られたペレットをフラットセル内に配置し、密閉することで導電率測定用セルとし、常温にて、インピーダンス測定装置（例えば、ソーラトロン社インピーダンスアナライザーＡ１２６０）にて印加電圧５０ｍＶ、測定周波数１Ｈｚ～３２ＭＨｚにて測定し、得られたナイキストプロットの半円弧の低周波端の抵抗値から導電率を算出することができる。

[0025] （相対密度９５％以上）

本開示の酸化物固体電解質は、常温での変形性に優れる。例えば、本開示の酸化物固体電解質を常温で１ＧＰａでプレスした場合、下記の式（１）で表される相対密度が９５％以上となる。より好ましくは、常温で１ＧＰａでプレスした場合における相対密度が９８％以上である。さらに好ましくは、常温で１ＧＰａでプレスした場合における相対密度が９９％以上である。

[0026] [数1]

$$\text{相対密度}(\%) = \frac{\text{ペレット密度} \times 100}{\sum(\text{各原料の重量})/\sum\{(\text{各原料の重量})/(\text{各原料の密度})\}} \quad \cdots (1)$$

[0027] 本開示の酸化物固体電解質の相対密度は、以下の方法で測定することができる。アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、直径１０ｍｍの錠剤成形器（例えば、日本分光製）に直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、その上から固体電解質粉末を入れ、均した後にさらに直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、常温で１ＧＰａ、３０分間プレスすることで相対密度測定用のペレットを得る。得られたペレットの密度を上記（１）式のように、各原料の密度（ｇ／ｃｍ^3）および質量（ｇ）から計算される理論密度で除することで算出することができる。

[0028] 本開示の酸化物固体電解質の形状は特に限定されないが、例えば、粒状が

好ましい。

[0029] （酸化物固体電解質の製造方法）

本開示の酸化物固体電解質の製造方法は、特に限定されないが、例えば、固相合成法、乾式メカニカルミリング処理、湿式メカニカルミリング処理、溶融急冷法、ゾル・ゲル法等があげられる。本開示の酸化物固体電解質の製造方法としては、特に乾式メカニカルミリング処理が好ましい。例えば、酸化物固体電解質の原料をジルコニアボールとともに３７０ｒｐｍで６０時間混合することで本開示の酸化物固体電解質が得られる。製造条件については、得られた酸化物固体電解質のＤＳＣ測定を行い、発熱ピークの位置および発熱量を確認することで、適宜調整することができる。

[0030] ＜電極合材＞

本開示の電極合材は、本開示の酸化物固体電解質、電極活物質および導電材を含む。電極合材について、以下、説明する。

[0031] （活物質）

電極活物質は、リチウムイオン２次電池で使用されるものであれば特に限定されない。正極に用いる電極活物質（正極活物質）としては、リチウムイオンを可逆的に放出・吸蔵でき、電子輸送が行える材料であれば特に限定されない。正極活物質としては。例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄リン酸化物などのリチウム遷移金属酸化物、硫黄及びその放電生成物である硫化リチウム、多硫化リチウム等の硫黄系活物質等が挙げられる。正極活物質は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0032] 負極に用いる電極活物質（負極活物質）としては、リチウムイオンを可逆に放出・吸蔵でき、電子輸送が行える材料であれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂炭、炭素繊維、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素質材料；スズ、スズ合金、シリコン、シリコン合金、ガリウム、ガリウム合金、インジウム、インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金等を主体とした合金系材料；ポリアセ

ン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー；金属リチウム：リチウムチタン複合酸化物（例えば$Li_4Ti_5O_{12}$）等が挙げられる。負極活物質は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0033] （導電材）

導電材は一般的にリチウムイオン２次電池及び全固体型リチウムイオン２次電池に使用可能な導電助剤を用いることができる。正極に用いられる導電材（正極導電材）としては、例えば、アセチレンブラック、ケチェンブラック等のカーボンブラック；カーボンファイバー；気相法炭素繊維；黒鉛粉末；カーボンナノチューブ、活性炭等の炭素材料、を挙げることができる。導電材は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0034] 負極に用いられる導電材（負極導電材）としては、例えば、アセチレンブラック、ケチェンブラック等のカーボンブラック；カーボンファイバー；気相法炭素繊維；黒鉛粉末；カーボンナノチューブ、活性炭等の炭素材料、を挙げることができる。導電材は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0035] 本開示の酸化物固体電解質、電極活物質および導電材の質量合計を１００としたときに、本開示の酸化物固体電解質と、電極活物質と、導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：電極活物質：導電材）は、２０～８０：２０～８０：０～３０である。本開示の酸化物固体電解質と、電極活物質と、導電材と、の質量比が、上記の範囲であれば、高い電池特性が得られる。なお、正極に本開示の酸化物固体電解質を用いる場合（正極合材）は、酸化物固体電解質：正極活物質：正極導電材の質量比は、２０～８０：２０～８０：０～３０である。負極に本開示の酸化物固体電解質を用いる場合（負極合材）は、酸化物固体電解質：負極活物質：負極導電材の質量比は、２０～８０：２０～８０：０～３０である。

[0036] 本開示の電極合材中の酸化物固体電解質の含有量は、２０質量％～８０質

量％が好ましい。また、本開示の電極合材中の電極活物質の含有量は、２０質量％～８０質量％であることが好ましい。本開示の電極合材中の導電材の含有量は０質量％～３０質量％であることが好ましい。より好ましい導電材の含有量は０質量％～２５質量％である。本開示の電極合材中の酸化物固体電解質、電極活物質、および導電材の各含有量が上記の範囲であれば、良好な電池特性が得られる。なお、酸化物固体電解質、電極活物質、導電材およびその他の成分の合計で１００質量％とする。その他の成分としては、バインダーなどが挙げられる。

[0037] 本開示の電極合材は、バインダーをさらに含有してもよい。バインダーとしては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸リチウム等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で使用しても良いし、２種以上を併用してもよい。

[0038] 本開示の電極合材におけるバインダーの含有量は０質量％～１０質量％で

あることが好ましい。この範囲であれば、電極合材の導電性を維持しつつ、活物質などを保持できる。より好ましいバインダーの含有量は、０質量％～５質量％である。

[0039] 電極合材中の各成分比は、例えば、リチウムイオン２次電池の正極または負極の断面において、電解放出型透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）に搭載されたエネルギー分散型Ｘ線分光装置（ＥＤＸ）とラマン分光法及び燃焼分解法にて定量することができる。

[0040]（電極合材の製造方法）

本開示の電極合材の製造方法は、酸化物固体電解質、電極活物質および導電材が均一に混合されていれば、特に限定されない。本開示の電極合材の製造方法としては、例えば、乾式メカニカルミリング処理、湿式メカニカルミリング処理、溶融急冷法などが挙げられる。

[0041]＜全固体リチウムイオン電池＞

次に、図１を参照し、本開示の一実施形態に係る全固体リチウムイオン電池１００を説明する。全固体リチウムイオン電池１００は、固体電解質層１１、正極合材層１２、負極合材層１３、正極集電体１４、負極集電体１５を備える。全固体リチウムイオン電池１００は、本開示の酸化物固体電解質を含む。即ち、全固体リチウムイオン電池１００は、固体電解質層１１、正極活物質層１２、および正極活物質層１２の少なくともいずれか１つの層に本開示の酸化物固体電解質を含む。以下、各部について説明する。

[0042]（固体電解質層）

固体電解質層１１は、正極活物質層１２と負極活物質層１３との間に形成される層である。固体電解質層１１は、固体電解質を含有する。固体電解質層１１に含有される固体電解質としては、本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質を用いてもよい。本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質としては、例えば、リチウムアルミニウムチタンリン酸化物（ＬＡＴＰ）、リチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸化物（ＬＡＧＰ）、リチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺ）などが挙げられる。これらの固体電解質は

、１種単独または２種以上を混合してもよいし、また、本開示の酸化物固体電解質と組み合わせてもよい。なお、固体電解質層１１の厚さについては適宜選択することができる。固体電解質層１１の厚さは例えば２００μｍ以下が好ましい。

[0043] 本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質のリチウムイオン伝導率は、１．０×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上であるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上である。この範囲であれば、全固体リチウムイオン電池１００の電池特性がより向上する。

[0044] 固体電解質層１１は、バインダーをさらに含有してもよい。バインダーとしては、特に限定されないが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン－ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－パーフルオロメチルビニルエーテル－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸リチウム等が挙げられる。これらのバインダーは、単独で使用しても良いし、２種以上を併用してもよい。

[0045] 本開示の固体電解質層１１におけるバインダーの含有量は０質量％～１０

質量％であることが好ましい。この範囲であれば、電極合材の導電性を維持しつつ、固体電解質などを保持できる。より好ましいバインダーの含有量は、０質量％～５質量％である。

[0046]（正極活物質層）

正極活物質層１２は、正極集電体１４上に形成される。正極活物質層１２は、固体電解質、電極活物質および導電材を含む。以下、正極活物質層１２について説明する。また、正極活物質層１２の厚さについては適宜選択することができる。正極活物質層１２の厚さとしては例えば、２００μｍ以下が好ましい。

[0047]（固体電解質）

正極活物質層１２に含有される固体電解質としては、本開示の酸化物固体電解質を含有してもよいし、本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質を含有してもよい。本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質としては、例えば、リチウムアルミニウムチタンリン酸化物（ＬＡＴＰ）、リチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸化物（ＬＡＧＰ）、リチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺ）などが挙げられる。上記の本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質は、１種単独または２種以上を混合してもよいし、また、本開示の酸化物固体電解質と組み合わせてもよい。

[0048] 本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質のリチウムイオン伝導率は、１．０×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上であるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上である。この範囲であれば、全固体リチウムイオン電池１００の電池特性がより向上する。

[0049]（正極活物質）

正極に用いる電極活物質（正極活物質）としては、リチウムイオンを可逆的に放出・吸蔵でき、電子輸送が行える材料であれば特に限定されない。正極活物質としては。例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウム鉄リン酸化物などのリチウム遷移金属酸化物、硫黄及びその放電生成物である硫化リチウム、多硫化リチウム

等の硫黄系活物質等が挙げられる。正極活物質は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0050] （正極導電材）

正極導電材は一般的にリチウムイオン２次電池及び全固体型リチウムイオン２次電池に使用可能な導電助剤を用いることができる。正極導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケチェンブラック等のカーボンブラック；カーボンファイバー；気相法炭素繊維；黒鉛粉末；カーボンナノチューブ、活性炭等の炭素材料、を挙げることができる。導電材は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0051] （酸化物固体電解質と、正極活物質と、正極導電材との質量比：２０～８０：２０～８０：０～３０）

正極活物質層１２に本開示の酸化物固体電解質が含有される場合、酸化物固体電解質、正極活物質、および正極導電材との質量合計を１００としたときに、本開示の酸化物固体電解質と、正極活物質と、正極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：正極活物質：正極導電材）が、２０～８０：２０～８０：０～３０であることが好ましい。本開示の酸化物固体電解質と、正極活物質と、正極導電材と、の質量比が、上記の範囲であれば、より高い電池特性が得られる。

[0052] 正極活物質層１２中の酸化物固体電解質の含有量は、２０質量％～８０質量％であることが好ましい。また、正極活物質層１２中の正極活物質の含有量は２０質量％～８０質量％であることが好ましい。正極活物質層１２中の正極導電材の含有量は０質量％～３０質量％であることが好ましい。より好ましい正極導電材の含有量は０質量％～２５質量％である。正極活物質層１２中の酸化物固体電解質、正極活物質、および正極導電材の含有量が上記の範囲であれば、より良好な電池特性が得られる。なお、酸化物固体電解質、正極活物質、正極導電材およびその他の成分の合計で１００質量％とする。その他の成分としては、バインダーなどが挙げられる。

[0053] 正極活物質層１２は、本開示の電極合材で用いたバインダーをさらに含有

してもよい。

[0054]（負極活物質層）

負極活物質層１３は、負極集電体１５上に形成される。負極活物質層１３は、固体電解質、負極活物質および負極導電材を含む。以下、負極活物質層１３について説明する。また、負極活物質層１３の厚さについては適宜選択することができる。負極活物質層１３の厚さとしては例えば、２００μｍ以下が好ましい。

[0055]（固体電解質）

負極活物質層１３に含有される固体電解質としては、本開示の酸化物固体電解質を含有してもよいし、本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質を含有してもよい。本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質としては、例えば、リチウムアルミニウムチタンリン酸化物（ＬＡＴＰ）、リチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸化物（ＬＡＧＰ）、リチウムランタンジルコニウム酸化物（ＬＬＺ）などが挙げられる。上記の本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質は、１種単独または２種以上を混合してもよいし、また、本開示の酸化物固体電解質と組み合わせてもよい。

[0056] 本開示の酸化物固体電解質以外の固体電解質のリチウムイオン伝導率は、１．０×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上であるのが好ましく、より好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上である。この範囲であれば、全固体リチウムイオン電池１００の電池特性がより向上する。

[0057]（負極活物質）

負極活物質としては、リチウムイオンを可逆に放出・吸蔵でき、電子輸送が行える材料であれば特に限定されない。負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂炭、炭素繊維、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素質材料；スズ、スズ合金、シリコン、シリコン合金、ガリウム、ガリウム合金、インジウム、インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム合金等を主体とした合金系材料；ポリアセン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー；金属リチウム：リチウムチタン複合酸化物（例

えば$Li_4Ti_5O_{12}$）等が挙げられる。負極活物質は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0058] （負極導電材）

負極導電材は一般的にリチウムイオン２次電池及び全固体型リチウムイオン２次電池に使用可能な導電助剤を用いることができる。正極導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケチェンブラック等のカーボンブラック；カーボンファイバー；気相法炭素繊維；黒鉛粉末；カーボンナノチューブ、活性炭等の炭素材料、を挙げることができる。導電材は、上記材料の１種単独で構成されてもよいし、２種以上で構成されてもよい。

[0059] （酸化物固体電解質と、負極活物質と、負極導電材との質量比：２０～８０：２０～８０：０～３０）

負極活物質層１３に本開示の酸化物固体電解質が含有される場合、酸化物固体電解質、負極活物質、および負極導電材との質量合計を１００としたときに、本開示の酸化物固体電解質と、負極活物質と、負極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：負極活物質：負極導電材）は、２０～８０：２０～８０：０～３０である。本開示の酸化物固体電解質と、負極活物質と、負極導電材と、の質量比が、上記の範囲であれば、より高い電池特性が得られる。

[0060] 負極活物質層１３中の酸化物固体電解質の含有量は、２０質量％～８０質量％であることが好ましい。また、負極活物質層１３中の負極活物質の含有量は２０質量％～８０質量％であることが好ましい。負極活物質層１３中の負極導電材の含有量は０質量％～３０質量％であることが好ましい。より好ましい負極導電材の含有量は０質量％～２５質量％である。負極活物質層１３中の酸化物固体電解質、負極活物質、および負極導電材の含有量が上記の範囲であれば、より良好な電池特性が得られる。なお、酸化物固体電解質、負極活物質、負極導電材およびその他の成分の合計で１００質量％とする。その他の成分としては、バインダーなどが挙げられる。

[0061] 負極活物質層１３は、本開示の電極合材で用いたバインダーをさらに含有

してもよい。

[0062]（正極集電体）

正極集電体１４は、正極活物質層１２と接するように設けられる。正極集電体１４があることで、正極活物質層１２の電気を取り出しやすくなる。正極集電体１４としては、公知の正極集電体を用いることができ、例えばＡｌ、ＳＵＳなどが挙げられる。また、正極集電体１４の厚さ、形状については適宜選択することができる。

[0063]（負極集電体）

負極集電体１５は、負極活物質層１３と接するように設けられる。負極集電体１５があることで、負極活物質層１３の電気を取り出しやすくなる。負極集電体１５としては、公知の負極集電体を用いることができ、例えばＣｕなどが挙げられる。なお、負極活物質層１３の電子伝導性が高い場合は、負極集電体１５は設けなくてもよい。また、負極集電体１５の厚さ、形状については適宜選択することができる。

[0064] 全固体リチウムイオン電池１００は、公知の方法で製造することができる。

[0065] その他、本発明の趣旨に逸脱しない範囲で、前記実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能であり、また、前記した変形例を適宜組み合わせてもよい。なお、上記の実施形態では、正極集電体１４を設けていたが、正極活物質層１２の電子伝導性が高い場合は、正極集電体１４は設けなくてもよい。また、上記の実施形態では、負極集電体１５を設けていたが、負極活物質層１３の電子伝導性が高い場合は、負極集電体１５は設けなくてもよい。

実施例

[0066] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るもので

ある。

[0067]（実施例１）

硫酸リチウム（和光純薬社製）と炭酸リチウム（レアメタリック社製）をモル比で７０：３０となるように硫酸リチウム５４３ｍｇ、炭酸リチウム１５７ｍｇを秤量した。遊星ボールミル（Ｆｒｉｓｃｈ社製Ｐｒｅｍｉｕｍ Ｌｉｎｅ Ｐ－７）を用い、秤量した硫酸リチウムおよび炭酸リチウムを５ｍｍのジルコニアボール約１２０ｇとともに８０ｍｌのポットに入れ、公転速度３７０ｒｐｍで６０時間混合することにより、実施例１の酸化物固体電解質を得た。

[0068]（実施例２）

硫酸リチウムと炭酸リチウムとをモル比が６０：４０となるように硫酸リチウム８２８ｍｇ、炭酸リチウム３７２ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例２の酸化物固体電解質を得た。

[0069]（実施例３）

硫酸リチウムと炭酸リチウムとをモル比が５０：５０となるように硫酸リチウム３５９ｍｇ、炭酸リチウム２４１ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例３の酸化物固体電解質を得た。

[0070]（実施例４）

硫酸リチウムと炭酸リチウムとをモル比４０：６０となるように硫酸リチウム２９９ｍｇ、炭酸リチウム３０１ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例４の酸化物固体電解質を得た。

[0071]（実施例５）

硫酸リチウムと炭酸リチウムとをモル比３０：７０となるように硫酸リチウム２７３ｍｇ、炭酸リチウム４２７ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例５の酸化物固体電解質を得た。

[0072]（実施例６）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびヨウ化リチウム（シグマアルドリッチ社製）をモル比が５４：３６：１０となるように硫酸リチウム７１７ｍｇ

、炭酸リチウム３２１ｍｇ、ヨウ化リチウム１６２ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例６の酸化物固体電解質を得た。

[0073]（実施例７）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびヨウ化リチウムをモル比４８：３２：２０となるように硫酸リチウム６１４ｍｇ、炭酸リチウム２７５ｍｇ、ヨウ化リチウム３１１ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例７の酸化物固体電解質を得た。

[0074]（実施例８）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびヨウ化リチウムをモル比４２：２８：３０となるように硫酸リチウム５１８ｍｇ、炭酸リチウム２３２ｍｇ、ヨウ化リチウム４５０ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例８の酸化物固体電解質を得た。

[0075]（実施例９）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびヨウ化リチウムをモル比３６：２４：４０となるように硫酸リチウム４２８ｍｇ、炭酸リチウム１９２ｍｇ、ヨウ化リチウム２８０ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例９の酸化物固体電解質を得た。

[0076]（実施例１０）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびヨウ化リチウムをモル比３０：２０：５０となるように硫酸リチウム３４５ｍｇ、炭酸リチウム１５５ｍｇ、ヨウ化リチウム７００ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１０の酸化物固体電解質を得た。

[0077]（実施例１１）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および塩化リチウム（シグマアルドリッチ社製）をモル比４８：３２：２０となるように硫酸リチウム７４６ｍｇ、炭酸リチウム３３４ｍｇ、塩化リチウム１２０ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１１の酸化物固体電解質を得た。

[0078]（実施例１２）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および塩化リチウムをモル比４５：３０：２５となるように硫酸リチウム７２２ｍｇ、炭酸リチウム３２３ｍｇ、塩化リチウム１５５ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１２の酸化物固体電解質を得た。

[0079] （実施例１３）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および塩化リチウムをモル比４２：２８：３０となるように硫酸リチウム６９６ｍｇ、炭酸リチウム３１２ｍｇ、塩化リチウム１９２ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１３の酸化物固体電解質を得た。

[0080] （実施例１４）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および塩化リチウムをモル比３６：２４：４０となるように硫酸リチウム６３９ｍｇ、炭酸リチウム２８７ｍｇ、塩化リチウム２７４ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１４の酸化物固体電解質を得た。

[0081] （実施例１５）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および臭化リチウム（シグマアルドリッチ社製）をモル比４８：３２：２０となるように硫酸リチウム３３８ｍｇ、炭酸リチウム１５１ｍｇ、臭化リチウム１１１ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１５の酸化物固体電解質を得た。

[0082] （実施例１６）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および臭化リチウムをモル比４５：３０：２５となるように硫酸リチウム６３６ｍｇ、炭酸リチウム２８５ｍｇ、臭化リチウム２７９ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１６の酸化物固体電解質を得た。

[0083] （実施例１７）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、臭化リチウムをモル比４２：２８：３０となるように硫酸リチウム５９６ｍｇ、炭酸リチウム２６７ｍｇ、臭化リチウム３３６ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１７の

酸化物固体電解質を得た。

[0084]（実施例１８）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および臭化リチウムをモル比３６：２４：４０となるように硫酸リチウム２５８ｍｇ、炭酸リチウム１１６ｍｇ、臭化リチウム２２６ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１８の酸化物固体電解質を得た。

[0085]（実施例１９）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、およびリン酸リチウム（シグマアルドリッチ社製）をモル比４８：３２：２０となるように硫酸リチウム５３０ｍｇ、炭酸リチウム２３７ｍｇ、臭化リチウム２３３ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例１９の酸化物固体電解質を得た。

[0086]（実施例２０）

硫酸リチウム、炭酸リチウム、および硝酸リチウム（シグマアルドリッチ社製）をモル比４８：３２：２０となるように硫酸リチウム５８５ｍｇ、炭酸リチウム２６２ｍｇ、臭化リチウム１５３ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、実施例２０の酸化物固体電解質を得た。

[0087]（比較例１）

ホウ酸リチウム（豊島製作所社製）と硫酸リチウムをモル比９０：１０となるようにホウ酸リチウム１０４０ｍｇ、硫酸リチウム１６０ｍｇを秤量した後、実施例１と同様の条件で混合し、比較例１の固体電解質を得た。

[0088]（比較例２）

比較例１の固体電解質をアルゴン雰囲気下で２８５℃、１時間熱処理することで比較例２の固体電解質を得た。

[0089]（正極合材１）

正極活物質としてリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物（$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、ＢＡＳＦ戸田バッテリーマテリアルズ社製）６０ｍｇと実施例２の酸化物固体電解質４０ｍｇを秤量し、メノウ乳鉢で混合することで粉末状の正極合材１を得た。

[0090]（正極合材２）

実施例２の酸化物固体電解質の代わりに実施例１３の酸化物固体電解質を用いたこと以外、正極合材１と同様の方法で秤量、混合し、粉末状の正極合材２を得た。

[0091]（正極合材３）

正極活物質として硫化リチウム（三津和化学社製）６０ｍｇ、実施例１３の酸化物固体電解質１２０ｍｇ、活性炭（ＭＳＣ－３０）２０ｍｇを秤量した。遊星ボールミル（Ｆｒｉｓｃｈ社製Ｐｒｅｍｉｕｍ　Ｌｉｎｅ　Ｐ－７）を用い、５ｍｍのジルコニアボール約４０ｇとともに秤量した硫化リチウム、実施例１３の酸化物固体電解質、活性炭を４５ｍｌのポットに入れ、公転速度３７０ｒｐｍで２時間混合することにより、粉末状の正極合材３を得た。

[0092]（正極合材４）

実施例１３の酸化物固体電解質の代わりに実施例１６の酸化物固体電解質を用いたこと以外、正極合材３と同様の条件で秤量および混合をし、粉末状の正極合材４を得た。

[0093]（正極合材５）

正極活物質として硫化リチウム６０ｍｇ、実施例１３の酸化物固体電解質６０ｍｇ、活性炭（ＭＳＣ－３０）２０ｍｇを秤量した。遊星ボールミル（Ｆｒｉｓｃｈ社製Ｐｒｅｍｉｕｍ　Ｌｉｎｅ　Ｐ－７）を用い、５ｍｍのジルコニアボール約４０ｇとともに秤量した硫化リチウム、実施例１３の酸化物固体電解質、および活性炭を４５ｍｌのポット入れ、公転速度３７０ｒｐｍで２時間混合した。得られた粉体と、実施例１３の固体電解質とを質量比が７０：３０となるように秤量し、乳鉢で混合することで粉末状の正極合材５を得た。

[0094]（正極合材６）

実施例１３の酸化物固体電解質の代わりに実施例１６の酸化物固体電解質を用いたこと以外、正極合材５と同様の条件で秤量および混合をし、粉末状

の正極合材６を得た。

[0095]（比較正極合材１）

実施例２の酸化物固体電解質の代わりに、比較例２の固体電解質を用いたこと以外、正極合材１と同様の方法で秤量、混合し、比較正極合材１を得た。

[0096]（比較正極合材２）

実施例２の固体電解質の代わりにリチウムアルミニウムゲルマニウムリン酸化物（ＬＡＧＰ、豊島製作所社製）を酸化物固体電解質として用いたこと以外、正極合材１と同様の方法で秤量、混合し、粉末状の比較正極合材２を得た。

[0097]（比較正極合材３）

実施例２の固体電解質の代わりにリチウムアルミニウムチタンリン酸化物（ＬＡＴＰ、豊島製作所社製）を酸化物固体電解質として用いたこと以外、正極合材１と同様の方法で秤量、混合し、粉末状の比較正極合材３を得た。

[0098]（負極合材１）

負極活物質としてリチウムチタン酸化物（$Li_4Ti_5O_{12}$（ＬＴＯ）、石原産業社製）５０ｍｇと実施例２の酸化物固体電解質５０ｍｇを秤量し、メノウ乳鉢で混合することで粉末状の負極合材１を得た。

[0099]（負極合材２）

実施例２の酸化物固体電解質の代わりに実施例８の酸化物固体電解質５０ｍｇを秤量した以外は、負極合材１と同様の条件でメノウ乳鉢で混合することで粉末状の負極合材２を得た。

[0100]（負極合材３）

負極活物質としてグラファイト（和光純薬社製）５０ｍｇと実施例１３の酸化物固体電解質５０ｍｇを秤量し、メノウ乳鉢で混合することで粉末状の負極合材３を得た。

[0101]（負極合材４）

負極活物質としてケイ素（ニコラ社製）５０ｍｇと実施例１３の酸化物固

体電解質５０ｍｇを秤量し、メノウ乳鉢で混合することで粉末状の負極合材４を得た。

[0102]（負極合材５）

正極活物質の硫化リチウムの代わりに負極活物質としてケイ素を用いたこと以外、正極合材３と同様の方法で秤量、混合し、粉末状の負極合材５を得た。

[0103]（負極合材６）

正極活物質の硫化リチウムの代わりに負極活物質としてケイ素を用いたこと以外、正極合材５と同様の方法で秤量、混合し、粉末状の負極合材６を得た。

[0104]（電池作製方法－１）

アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、直径１０ｍｍの錠剤成形器（日本分光）に直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＣｕ箔を入れ、その上から正極合材または負極合材を入れ、所定の圧力でプレスすることで正極を作製した。次に、直径１５．５ｍｍのＳＵＳ板上に得られた電極を置き、その上にリチウム塩を含有するポリエチレンオキサイド系高分子固体電解質膜を貼り付け、その上から対極としてφ１２ｍｍに打ち抜いたＬｉ金属箔（厚み０．２ｍｍ）を正極と反対側に配置する。これを密閉することで評価用電池とした。なお、正極合材の評価ではすべてＡｌ箔を用い、負極合材の評価ではＬＴＯを含む場合をＡｌ箔、グラファイト及びケイ素の場合、Ｃｕ箔を用いた。

[0105]（電池作製方法－２）

アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、セラミックス製の円筒管治具（内径１０ｍｍΦ、外径２３ｍｍΦ、高さ２０ｍｍ）の下側から負極集電体としてＳＫＤ１１製の円筒治具（１０ｍｍΦ、高さ１０ｍｍ）を差し込み、セラミックス製の円筒管治具の上側から固体電解質（Ｅ）（$5Li_2S-GeS_2-P_2S_5$を５１０℃で８時間焼成した複合化物１と$80Li_2S-20P_2S_5$をボールミルにて５００ｒｐｍ、１０時間処理した複合化物２を質量

比９０：１０で混合した混合複合化物）８０ｍｇを入れた。さらに正極集電体としてＳＫＤ１１製の円筒治具（１０ｍｍΦ、高さ１５ｍｍ）をセラミックス製の円筒管治具の上側から差し込んで固体電解質（Ｅ）を挟み込み、８０ＭＰａの圧力で３分間プレスすることにより直径１０ｍｍΦ、厚さ約０．６ｍｍの固体電解質層を形成した。次に、上側から差し込んだＳＫＤ１１製の円筒治具（正極集電体）を一旦抜き取り、セラミックス製の円筒管内の固体電解質層の上に作製した正極合材または負極合材を入れ、再び上側からＳＫＤ１１製の円筒治具（正極集電体）を差し込み、７２０ＭＰａの圧力で３分間プレスすることで、直径１０ｍｍΦ、厚さ約０．１ｍｍの正極層を形成した。次に、下側から差し込んだＳＫＤ１１製の円筒治具（負極集電体）を抜き取り、負極として厚さ０．２０ｍｍのリチウムシート（本城金属社製）を穴あけポンチで直径８ｍｍΦに打ち抜いたものと厚さ０．３ｍｍのインジウムシート（フルウチ化学社製）を穴あけポンチで直径９ｍｍΦに打ち抜いたものを重ねてセラミックス製の円筒管治具の下側から入れて、再び下側からＳＫＤ１１製の円筒治具（負極集電体）を差し込み、８０ＭＰａの圧力で３分間プレスすることでリチウム－インジウム合金負極を形成した。以上のようにして、下側から順に、負極集電体、リチウム－インジウム合金負極層、固体電解質層、正極層、正極集電体が積層された全固体型リチウムイオン電池を作製した。これを密閉することで評価用電池とした。

[0106] （フルセル１）

アルゴンガス雰囲気グローブボックス内にて、直径１０ｍｍの錠剤成形器（日本分光）に直径１０ｍｍに打ち抜いたＡＩ箔を入れ、その上から正極合材１の粉末を入れ、４００ＭＰａプレスすることで正極層を形成し、その上に固体電解質粉末（比較例２の固体電解質と実施例３の固体電解質とを質量比７５：２５で乳鉢混合したもの）を入れ４００ＭＰａプレスし、さらにその上から負極合材２の粉末とＡＩ箔を入れ、１ＧＰａプレスすることで、正極層－固体電解質層－負極層の３層積層された全固リチウムイオン電池のフルセルを作製した。これを密閉することで評価用電池とした。

[0107]（固体電解質の導電率測定）

Ａｒガス雰囲気グローブボックス内にて、直径１０ｍｍの錠剤成形器（日本分光）に直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、その上から固体電解質粉末（実施例１～２０、比較例１、２）を入れ、均した後にさらに直径１０ｍｍに打ち抜いたＡｌ箔またはＡｕ箔を入れ、１ＧＰａで３０分間プレスすることで固体電解質測定用のペレットを得た。これを宝泉社製フラットセル内に配置し、密閉することで導電率測定用セルとした。次に、室温にて、インピーダンス測定装置（ソーラトロン社インピーダンスアナライザーＡ１２６０）にて印加電圧１００ｍＶ、測定周波数１Ｈｚ～３２ＭＨｚにて測定し、得られたナイキストプロットの半円弧の低周波端の抵抗値から導電率を算出した。表１に各固体電解質の導電率、相対密度をまとめた。

[0108]（相対密度の算出方法）

１ＧＰａプレスによって得られた固体電解質測定用のペレットの密度を、各原料の密度から計算される理論密度で除する上記（１）式によって算出した。ここで、各原料の密度（ｇ／ｃｍ３）はそれぞれ、硫酸リチウム２．２２、炭酸リチウム２．１１、ヨウ化リチウム４．０８、臭化リチウム３．４６、塩化リチウム２．０７、ホウ酸リチウム２．１６、リン酸リチウム２．５４、硝酸リチウム２．３８として計算した。結果を表１に示す。相対密度９５％以上を合格とした。

[0109]（固体電解質の発熱ピーク温度）

Ａｒガスで満たされたグローブボックス中で実施例１～２０および比較例１、２の酸化物固体電解質（約１０ｍｇ）をＡｌ密閉試料容器（日立ハイテクサイエンス社製　ＧＣＡ－００１７）に入れ、密閉した。密閉後の容器を示差走査熱量計（例えば、セイコーインスツルメンツ社製ＤＳＣ６２００）に設置し、温度範囲５０℃～３００℃、昇温速度１０℃／分で測定を行うことで、酸化物固体電解質のＤＳＣ曲線を得た。得られたＤＳＣ曲線から酸化物固体電解質の発熱ピークの位置と発熱量が得られた。結果を表１に示す。

[0110]（正極合材および負極合材の充放電特性評価）

上記正極合材１～６、比較正極合材１～３を用い、電池作製方法１または２にて作製した評価用電池を充放電装置（ＡＣＤ－Ｍ０１Ａ、アスカ電子社製またはＨＪ１００１ＳＤ８、北斗電工社製）にて定電流充放電し、電極活物質当たりの初回放電容量または初回充電容量を測定した。正極合材の結果を表２に示す。負極合材の評価の場合は、負極合材１～６を用い、電池作製方法１または２にて作製した評価用電池を用いた。負極合材の測定結果を表３に示す。ここで、充放電特性は正極については放電容量、負極については充電容量を用いた。負極合材５および６を用いた電池については、放電容量を２５００ｍＡｈ／ｇまでとした。

[0111] （フルセルの充放電特性評価）

上記で作製したフルセルを充放電装置（ＡＣＤ－Ｍ０１Ａ、アスカ電子社製またはＨＪ１００１ＳＤ８、北斗電工社製）にて定電流充放電し、電極活物質当たりの初回放電容量または初回充電容量を測定した。フルセルの評価結果を表４に示す。ここで、充放電特性はフルセルについては放電容量を用いた。

[0112]

[表1]

	導電率 (S/cm)	1GPaペレット相対密度 (%)	DSC発熱ピーク温度 (℃)	発熱量 (J/g)
実施例1	6.1×10^{-7}	≧99	151	54.5
実施例2	8.2×10^{-7}	≧99	171	43.6
実施例3	6.3×10^{-7}	≧99	160	43.9
実施例4	5.8×10^{-7}	≧99	169	46.2
実施例5	4.7×10^{-7}	≧99	167	51.0
実施例6	1.3×10^{-6}	≧99	166	41.9
実施例7	1.9×10^{-6}	≧99	156	38.6
実施例8	5.9×10^{-6}	≧99	141	28.5
実施例9	4.8×10^{-6}	≧99	158	25.7
実施例10	4.0×10^{-6}	≧99	163	19.7
実施例11	2.1×10^{-6}	≧99	154	68.9
実施例12	2.8×10^{-6}	≧99	151	61.8
実施例13	2.4×10^{-6}	≧99	151	56.6
実施例14	1.6×10^{-6}	≧99	159	45.8
実施例15	2.6×10^{-6}	≧99	153	60.2
実施例16	3.7×10^{-6}	≧99	150	54.3
実施例17	4.3×10^{-6}	≧99	148	44.0
実施例18	2.8×10^{-6}	≧99	160	36.9
実施例19	4.7×10^{-7}	≧99	189	35.5
実施例20	7.9×10^{-7}	≧99	140	55.3
比較例1	9.1×10^{-7}	92	279	83.7
比較例2	2.9×10^{-6}	84	ピークなし	-

[0113]

[表2]

	初回放電容量 (mAh/g)	活物質重量 (mg)	プレス圧 (MPa)	電池作製方法	試験電流値 (μA)	電圧範囲 (V)	測定温度 (℃)
正極合材1	155	6.0	1000	1	18.0	3.0～4.3	60
正極合材2	155	7.3	1000	1	21.9	3.0～4.3	60
正極合材3	680	3.0	720	2	50.0	0.5～2.5	45
正極合材4	851	3.0	720	2	50.0	0.5～2.5	45
正極合材5	816	3.0	720	2	50.0	0.5～2.5	45
正極合材6	836	3.0	720	2	50.0	0.5～2.5	45
比較正極合材1	140	6.0	1000	1	18.0	3.0～4.3	60
比較正極合材2	28	5.6	400	1	16.8	3.0～4.3	60
比較正極合材3	27	5.8	400	1	17.4	3.0～4.3	60

[0114]

[表3]

	初回充電容量 (mAh/g)	活物質重量 (mg)	プレス圧 (MPa)	電池作製方法	試験電流値 (μA)	電圧範囲 (V)	測定温度 (℃)
負極合材1	115	6.0	1000	1	18.0	1.0～2.5	60
負極合材2	121	5.6	1000	1	16.8	1.0～2.5	60
負極合材3	256	2.9	1000	1	29.0	0～2.5	60
負極合材4	1680	0.7	1000	1	70.0	0～1.5	60
負極合材5	1653	1.5	720	2	50.0	-0.62～2.0	45
負極合材6	1705	1.5	720	2	50.0	-0.62～2.0	45

[0115]

[表4]

	初回放電容量（mAh/g）	正極活物質重量（mg）	負極活物質重量（mg）	固体電解質重量（mg）	試験電流値（μA）	測定温度（℃）
フルセル1	135	6.0	7.5	10.0	18.0	60

[0116] 表１に示す通り、実施例１～２０酸化物固体電解質は、Li_2SO_4とLi_2CO_3とを含み、Li_2SO_4とLi_2CO_3とのモル比が２０：８０～８０：２０であり、ＤＳＣ曲線において、２００℃以下の発熱ピークを有していたので、常温、１ＧＰａプレスによって得られたペレットの相対密度が９５％以

上となった。また、実施例１～２０酸化物固体電解質は、導電率が１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上であった。

[0117] 一方、比較例１および２の固体電解質は、ＤＳＣ曲線において、２００℃以下の発熱ピークがなかった。そのため、常温、１ＧＰａプレスによって得られたペレットの相対密度が９５％未満であり、常温での変形性が劣位であった。

[0118] 表２～４に示すように、実施例の酸化物固体電解質を用いた正極合材１～６は、比較正極合材１～３と比較して、優れた電池特性を有していた。また、同様に実施例の酸化物固体電解質を用いた負極合材およびフルセルも優れた電池特性を有していた。

産業上の利用可能性

[0119] 本開示の酸化物固体電解質は全固体リチウムイオン電池の正極、負極、固体電解質層として使用することで、良好な電池特性を示す正極、負極、及び、固体電解質層、さらに、フルセルを常温プレスのみで作製することができる。非常に簡便な方法で電極やフルセルを形成できるため、本発明の酸化物固体電解質、及びそれを用いた電極合材は量産に適した材料であるので、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0120] １１ 固体電解質層、１２ 正極活物質層、１３ 負極活物質層、１４ 正極集電体、１５ 負極集電体、１００ 全固体リチウムイオン電池

請求の範囲

[請求項1] 硫酸リチウム（Li_2SO_4）と炭酸リチウム（Li_2CO_3）とを含む複合物であって、

前記硫酸リチウムと前記炭酸リチウムとのモル比（Li_2SO_4：Li_2CO_3）が２０：８０～８０：２０であり、

示差走査熱量測定で得られる曲線において、発熱ピークの位置が２００℃以下であり、

導電率が１．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍ以上である、酸化物固体電解質。

[請求項2] 塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、硝酸リチウム、ケイ酸リチウム、およびアルミン酸リチウムからなる群より選択される少なくとも１種をさらに含む、請求項１に記載の酸化物固体電解質。

[請求項3] 請求項１または２に記載の酸化物固体電解質と、

電極活物質と、

導電材と、

を含み、

前記酸化物固体電解質と、前記電極活物質と、前記導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：電極活物質：導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０である、電極合材。

[請求項4] 請求項１または２に記載の酸化物固体電解質を含む、全固体リチウムイオン電池。

[請求項5] 前記酸化物固体電解質を含む固体電解質層を備える、請求項４に記載の全固体リチウムイオン電池。

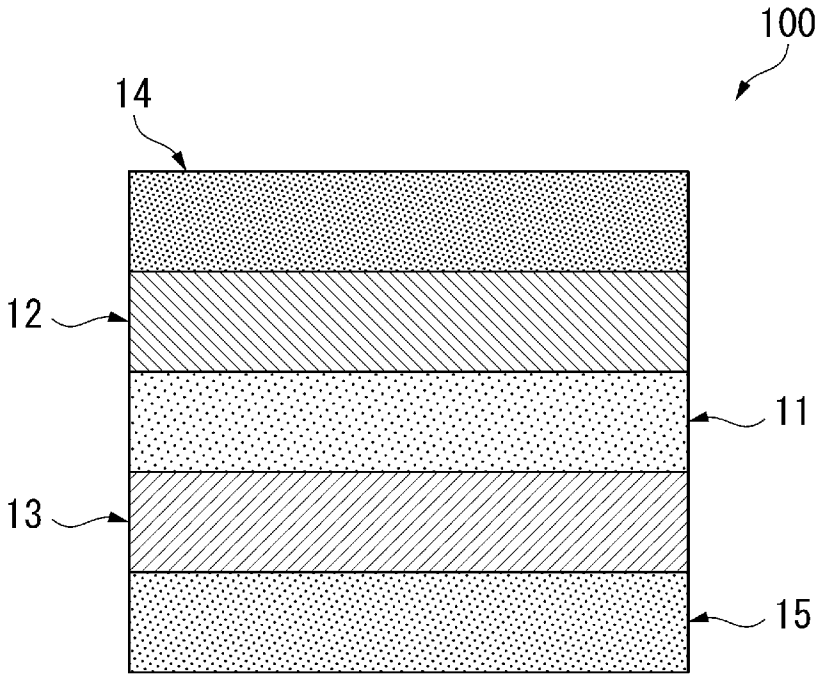
[請求項6] 前記酸化物固体電解質を含む正極活物質層、または前記酸化物固体電解質を含む負極活物質層を備える、請求項４または５に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項7] 前記正極活物質層が、前記酸化物固体電解質、正極活物質および正

極導電材を含み、　前記酸化物固体電解質と、前記正極活物質と、前記正極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：正極活物質：正極導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０である、請求項６に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項8]　前記負極活物質層が、前記酸化物固体電解質、負極活物質および負極導電材を含み、　前記酸化物固体電解質と、前記負極活物質と、前記負極導電材と、の質量比（酸化物固体電解質：負極活物質：負極導電材）が２０～８０：２０～８０：０～３０である、請求項６または７に記載の全固体リチウムイオン電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/047806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 5/00(2006.01)i; ***C01D 7/00***(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01B 1/06***(2006.01)i; ***H01B 1/08***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01B1/06 A; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/08; C01D5/00 Z; C01D7/00 Z; H01M4/62 Z

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)

C01D5/00; C01D7/00; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2020-64701 A (HITACHI LTD) 23 April 2020 (2020-04-23) paragraphs [0011]-[0085], fig. 1-3	1-7
Y		8
Y	WO 2016/067631 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 06 May 2016 (2016-05-06) paragraphs [0055]-[0058]	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	Date of mailing of the international search report
08 March 2022	**15 March 2022**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/047806

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-64701 A	23 April 2020	WO 2018/131337 A1	
WO 2016/067631 A1	06 May 2016	US 2018/0016185 A1 paragraphs [0173]-[0183]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/047806

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01D 5/00(2006.01)i; C01D 7/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B1/06 A; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/052; H01B1/08; C01D5/00 Z; C01D7/00 Z; H01M4/62 Z

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01D5/00; C01D7/00; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	JP 2020-64701 A (株式会社日立製作所) 23.04.2020 (2020-04-23) 段落[0011]-[0085],図1-3	1-7
Y		8
Y	WO 2016/067631 A1 (出光興産株式会社) 06.05.2016 (2016-05-06) 段落[0055]-[0058]	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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.03.2022	15.03.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
北嶋　賢二 5G 3792
電話番号 03-3581-1101 内線 3526

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/047806

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-64701 A	23.04.2020	WO 2018/131337 A1	
WO 2016/067631 A1	06.05.2016	US 2018/0016185 A1 段落[0173]-[0183]	