

(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 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010169 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003696
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 12 日(12.06.2013)
- (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 2012-156278 2012 年 7 月 12 日(12.07.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 菅原 孝宜(KAMBARA, Takayoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 順毛 直憲(JUNKE, Tadanori) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 油谷 亮(ABURATANI, Ryo) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目 2 6 番 芝信神田ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ION-CONDUCTIVE SUBSTANCE, ION-CONDUCTIVE SUBSTANCE, CRYSTALLIZED ION-CONDUCTIVE SUBSTANCE, AND CELL

(54) 発明の名称: イオン伝導性物質の製造方法、イオン伝導性物質、結晶化イオン伝導性物質及び電池

(57) Abstract: Provided is a method for producing an ion-conductive substance from starting materials of: one or more types of compound selected from phosphorus sulfide, germanium sulfide, silicon sulfide, and boron sulfide; a sulfide of a metal element belonging to Group I or Group II of the periodic table; and a halogen compound represented by M_wX_x , and including a step for contact thereof within a solvent. (In the formula, M is Li, B, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb or Bi; w is 1 or 2; X is F, Cl, Br, or I; and x is any integer selected from 1 to 10 inclusive);

(57) 要約: 硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される 1 種類以上の化合物と、周期表の第 I 族又は第 II 族に属する金属元素の硫化物と、 M_wX_x で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中で接触させる工程を含む、イオン伝導性物質の製造方法。(式中、M は、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb 又は Bi であり、w は、1 又は 2 であり、X は、F、Cl、Br 又は I であり、x は、1 ~ 10 から選択される任意の整数である。)



WO 2014/010169 A1

明 細 書

発明の名称：

イオン伝導性物質の製造方法、イオン伝導性物質、結晶化イオン伝導性物質及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導性物質の製造方法、イオン伝導性物質、結晶化イオン伝導性物質及び電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる高性能リチウム二次電池等の需要が増加している。ここで、二次電池とは、充電・放電ができる電池をいう。使用される用途が広がるにつれ、二次電池の更なる安全性の向上及び高性能化が要求されるようになっている。

従来、室温で高いリチウムイオン伝導性を示す電解質は、ほとんど有機系電解質に限られていた。しかし、従来の有機系電解質は、有機溶媒を含むため可燃性である。従って、有機溶媒を含むイオン伝導性材料を電池の電解質として用いる際には、液漏れの心配や発火の危険性がある。

[0003] そのため、イオン伝導度が高く、安全性の高い硫化物系固体電解質が開発されている。例えば、特許文献1には、添加物を加えて活物質との界面抵抗が増加するのを抑制する技術が開示されている。

しかし、特許文献1に記載の硫化物系固体電解質はボールミルで製造するため、製造の際にボールとミル容器内の電解質とが付着するため、作業効率が低下するとともに歩留まりが低いという欠点があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012／026561号

発明の概要

[0005] 本発明は、歩留まりが高く作業効率の高い、硫化物系固体電解質の製造方法を提供することを課題とする。

[0006] 本発明によれば、以下のイオン伝導性物質の製造方法等が提供される。

1. 硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される1種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式(1)で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中で接触させる工程を含む、イオン伝導性物質の製造方法。



(式(1)中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、1又は2であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、1～10から選択される任意の整数である。)

2. 硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される1種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式(1)で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中でメカニカルミリング処理する工程を含む、イオン伝導性物質の製造方法。



(式(1)中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、1又は2であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、1～10から選択される任意の整数である。)

3. 原料に、溶媒中で力学的なエネルギーを与える力学的エネルギー供与手段と、

前記原料を前記溶媒中で接触させる接触手段と、

前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段を連結する連結手段と、

前記連結手段を通して、前記原料及び／又は前記原料の反応物を前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段との間で循環させる循環手段とを備える製造装置を用いて、

イオン伝導性物質を製造する方法であり、前記原料が、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を含有する、イオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、１又は２であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、１～１０から選択される任意の整数である。）

４．硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を溶媒中でメカニカルミリング処理するメカニカルミリング処理工程と、

前記硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、前記周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、前記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を前記溶媒中で接触させる接触工程とを含み、

前記メカニカルミリング処理工程と前記接触工程を繰り返し行うイオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、１又は２であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、１～１０から選択される任意の整数である。）

５．１～４のいずれかに記載の製造方法により製造されるイオン伝導性物質。

６．硫黄（S）と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素と、りん

(P)、ゲルマニウム(Ge)、ケイ素(Si)及びほう素(B)から選択される1種類以上の元素と、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性のガラスを80℃以上400℃以下の温度で加熱する、結晶化イオン伝導性物質の製造方法。

7. 6に記載の製造方法により製造される結晶化イオン伝導性物質。

8. 硫黄(S)と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素と、りん(P)、ゲルマニウム(Ge)、ケイ素(Si)及びほう素(B)から選択される1種類以上の元素と、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性物質であって、イオン伝導度が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であるイオン伝導性物質。

9. 7に記載の結晶化イオン伝導性物質、5に記載のイオン伝導性物質及び8に記載のイオン伝導性物質のうち少なくとも1つを含む電池。

10. 7に記載の結晶化イオン伝導性物質、5に記載のイオン伝導性物質及び8に記載のイオン伝導性物質のうち少なくとも1つを用いて製造される電池。

11. 前記周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物の粒径が、 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である、3記載の製造方法。

[0007] 本発明によれば、歩留まりが高く作業効率の高い、硫化物系ガラス等のイオン伝導性物質の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の第三の態様で使用する製造装置の一実施形態を示す図である。

[図2]本発明の第三の態様で使用する製造装置の他の実施形態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 1. イオン伝導性物質の製造方法の第一の態様

本発明の製造方法の第一の態様(第一の製造方法)は、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される1種類以上の化合物

(以下、「第一の硫化物」という。)と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物(以下、「第二の硫化物」という。)と、下記式(1)で表されるハロゲン化合物とを、原料とし、溶媒中で接触させる工程を含む。



(式(1)中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、1又は2であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、1～10から選択される任意の整数である。)

[0010] (1) 第一の硫化物

第一の硫化物は、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される1種類以上の化合物である。好ましくは、硫化りんであり、より好ましくは、五硫化二りんである。

第一の硫化物は、特に制限はないが、高純度であることが好ましい。

[0011] (2) 第二の硫化物

第二の硫化物は、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物である。周期表の第Ⅰ族に属する金属元素は、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)であり、周期表の第Ⅱ族に属する金属元素は、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)である。

第二の硫化物は、具体的には、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、硫化ベリリウム、硫化マグネシウム、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化バリウム等が挙げられる。好ましくは、硫化リチウム、硫化ナトリウムであり、特に好ましくは硫化リチウムである。

純度は90%以上が好ましい。さらに好ましくは95%以上が好ましい。また、粒子径は0.01 μm～100 μmの範囲が好ましい。例えば、0.

1 μm ~ 30 μm 、1 μm ~ 20 μm が挙げられる。なお、ここでいう粒子径とは、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器で測定される平均粒径である。

[0012] (3) ハロゲン化合物

ハロゲン化合物は、上記式(1)で表され、具体的には、例えばLiF、LiCl、LiBr、LiI、BCl₃、BBr₃、BI₃、AlF₃、AlBr₃、AlI₃、AlCl₃、SiF₄、SiCl₄、SiCl₃、Si₂Cl₆、SiBr₄、SiBrCl₃、SiBr₂Cl₂、SiI₄、PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、PBr₃、POBr₃、PI₃、P₂Cl₄、P₂I₄、SF₂、SF₄、SF₆、S₂F₁₀、SCl₂、S₂Cl₂、S₂Br₂、GeF₄、GeCl₄、GeBr₄、GeI₄、GeF₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、AsF₃、AsCl₃、AsBr₃、AsI₃、AsF₅、SeF₄、SeF₆、SeCl₂、SeCl₄、Se₂Br₂、SeBr₄、SnF₄、SnCl₄、SnBr₄、SnI₄、SnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、SbF₃、SbCl₃、SbBr₃、SbI₃、SbF₅、SbCl₅、PbF₄、PbCl₄、PbF₂、PbCl₂、PbBr₂、PbI₂、BiF₃、BiCl₃、BiBr₃、BiI₃、TeF₄、Te₂F₁₀、TeF₆、TeCl₂、TeCl₄、TeBr₂、TeBr₄、TeI₄、NaI、NaF、NaCl、NaBr、KI、KF、KCl、KBr、RbI、RbF、RbCl、RbBr、CsI、CsF、CsCl、CsBr、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、SrF₂、SrCl₂、SrBr₂、SrI₂、BaF₂、BaCl₂、BaBr₂、BaI₂等が挙げられ、好ましくは、LiCl、LiBr、LiI、PCl₅、PCl₃、PBr₅、PBr₃等であり、より好ましくは、LiCl、LiBr、LiI、PBr₃等である。

[0013] (4) 溶媒

溶媒は有機溶媒が好ましい。

溶媒としては特に制限はないが、非プロトン性有機溶媒がより好ましい。

非プロトン性有機溶媒としては、炭化水素系有機溶媒、非プロトン性の極性有機化合物（例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0014] 炭化水素系有機溶媒がさらに好ましく、炭化水素系有機溶媒は、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、ハロゲン化炭化水素 (Halogenated hydrocarbon)、及び芳香族炭化水素などが含まれる。

なかでも、極性を有する炭化水素系有機溶媒が好ましい。

炭化水素系有機溶媒は、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0015] 飽和炭化水素としては、ヘキサン、ペンタン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等が挙げられる。

飽和炭化水素は、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

不飽和炭化水素としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられる。

不飽和炭化水素は、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0016] ハロゲン化炭化水素としては特に限定はなく、例えば、飽和炭化水素の水素の一部がハロゲンに置換したもの、不飽和炭化水素の水素の一部がハロゲンに置換したもの、芳香族炭化水素の水素の一部がハロゲンに置換したものをを用いることができる。ハロゲン化炭化水素の例としては、例えば、フッ化ヘプタン、フッ化ベンゼン、2, 3-ジヒドロパーフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1-フルオロヘキサン、ヨードメタン、臭化イソプロピル、トリクロロエチレン、クロロベンゼンなどが挙げられる。

ハロゲン化炭化水素は、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0017] 溶媒として芳香族炭化水素が最も好ましく、例えば、トルエン、キシレン、デカリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。

芳香族系炭化水素としては、特にトルエン、キシレンが好ましい。

芳香族炭化水素は、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

[0018] 使用する有機溶媒は、あらかじめ脱水されていることが好ましい。具体的には、水分含有量として100重量ppm以下が好ましく、特に30重量ppm以下であることが好ましい。

尚、使用する溶媒には必要に応じて他の溶媒を添加してもよい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、ジクロロメタン、クロロベンゼン、フッ化ヘプタン、フッ化ベンゼン、2, 3-ジヒドロパーフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン等のフッ素系化合物等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

[0019] (4) 割合

第二の硫化物の仕込み量は、第二の硫化物と第一の硫化物の合計に対し30モル%以上95モル%以下とすることが好ましく、さらに、40モル%以上90モル%以下とすることが好ましく、特に50モル%以上85モル%以下とすることが好ましい。

また、第一、第二の硫化物の合計のモル量に対するハロゲン化合物の混合割合（モル比）は、特に制限はないが、好ましくは50：50～99：1、より好ましくは55：45～98：2、特に好ましくは60：40～97：3である。

溶媒の量は、原料である第一の硫化物と第二の硫化物が、溶媒の添加により溶液又はスラリー状になる程度であることが好ましい。通常、溶媒1リットルに対する原料（合計量）の添加量は0.001kg以上1kg以下程度となる。好ましくは0.005kg以上0.5kg以下、特に好ましくは0

、0.1 kg 以上0.3 kg 以下である。

[0020] (5) 接触工程

原料を溶媒中で接触させる方法は、特に限定されない。例えば、攪拌装置を有する容器内で、原料と炭化水素系溶媒の混合物を攪拌させる方法が挙げられる。本発明では、接触時に攪拌することが好ましい。

接触（反応）工程時の温度は、通常、25℃以上300℃以下であり、好ましくは40℃以上250℃以下であり、より好ましくは60℃以上200℃以下である。

[0021] また、接触工程時の時間は、通常、5分以上200時間以下、好ましくは、10分以上100時間以下である。接触工程時の時間が5分未満であると反応が不十分のおそれがある。接触時間が短すぎると原料が残ってしまうおそれがある。

尚、温度や時間は、いくつかの条件をステップにして組み合わせてもよい。例えば、接触開始から1時間の間は100℃で接触させ、1時間後から10時間の間は150℃で加熱する等である。

[0022] 接触工程は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましい。不活性ガスの露点は−20℃以下が好ましく、特に好ましくは−40℃以下である。圧力は、通常、常圧～100 MPaであり、好ましくは常圧～20 MPaである。

接触処理後、生成した固体部分と溶媒を分離してイオン伝導性物質を回収する。分離は、デカンテーション、ろ過、乾燥等、又はこれら組み合わせ等、公知の方法で実施することができる。

[0023] 上述した、本発明の第一の製造方法によれば、メカニカルミリング装置のような特殊な設備を使用しなくともイオン伝導性物質を製造できる。従って、安価に伝導性物質を製造することができる。また、メカニカルミリング処理をしないため、メカニカルミリング装置の壁面等が剥がれることによる不純物の発生を防止することができる。

また、メカニカルミリング装置を使用しないため、ボールとミル容器内に

ガラスが付着するような欠点がない。

[0024] 2. イオン伝導性物質の製造方法の第二の態様

本発明の製造方法の第二の態様（第二の製造方法）は、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、第一の態様に記載の式（１）で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中でメカニカルミリング処理する工程を含む。

本態様で使用する原料（第一の硫化物、第二の硫化物、ハロゲン化合物）や溶媒については、上述した第一の製造方法と同様である。

[0025] （１）割合

メカニカルミリング処理時の第二の硫化物の仕込み量は、第二の硫化物と第一の硫化物の合計に対し３０モル％以上９５モル％以下とすることが好ましく、さらに、４０モル％以上８５モル％以下とすることが好ましく、特に５０モル％以上７５モル％以下とすることが好ましい。

また、第一、第二の硫化物の合計のモル量に対するハロゲン化合物の混合割合（モル比）は、特に制限はないが、好ましくは５０：５０～９９：１、より好ましくは５５：４５～９８：２、特に好ましくは６０：４０～９７：３である。

[0026] 溶媒の量は、原料である第二の硫化物と第一の硫化物が、溶媒の添加により溶液又はスラリー状になる程度であることが好ましい。通常、溶媒１リットルに対する原料（合計量）の添加量は０．０１ｋｇ以上１ｋｇ以下程度となる。好ましくは０．１ｋｇ以上１ｋｇ以下、特に好ましくは０．２ｋｇ以上０．８ｋｇ以下である。

[0027] （２）メカニカルミリング処理工程

メカニカルミリング処理には、種々の形式の粉碎法を用いることができる。特に、遊星型ボールミルを使用するのが好ましい。遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができる。また、ビーズミルも好ましい。

メカニカルミリング処理の回転速度及び回転時間は特に限定されないが、回転速度が速いほど、ガラス状電解質の生成速度は速くなり、回転時間が長いほどガラス状電解質への原料の転化率は高くなる。

[0028] ただし、メカニカルミリング処理の回転速度が速くすると粉碎機にかかる負担が大きくなるおそれがあり、回転時間を長くするとガラス状電解質の製造に時間がかかる。

例えば、遊星型ボールミル機を使用した場合、回転速度を250回転／分以上300回転／分以下とし、5分以上50時間以下処理すればよい。より好ましくは10分以上40時間以下である。

[0029] 本態様では、溶媒の存在下でメカニカルミリング処理するため、処理時間を短縮できる。室温から200℃まで必要に応じて加熱してもよい。

メカニカルミリング処理後の結果物を乾燥し、溶媒を除去することにより、イオン伝導性物質が得られる。

[0030] 上述した、本発明の第二の製造方法によれば、溶媒を加えた状態でメカニカルミリング処理を施すことで、処理時の増粒効果を抑制し、合成反応を効率的に促進できる。これにより、均一性に優れ、未反応原料の含有率が低いイオン伝導性物質を得ることができる。また、原料や反応物が反応器の壁等に固着するのを防止することができ、製品の歩留を向上できる。

[0031] 3. イオン伝導性物質の製造方法の第三の態様

本発明の製造方法の第三の態様（第三の製造方法）は、原料に、溶媒中で力学的なエネルギーを与える力学的エネルギー供与手段と、前記原料を前記溶媒中で接触させる接触手段と、前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段を連結する連結手段と、前記連結手段を通して、前記原料及び／又は前記原料の反応物を前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段との間を循環させる循環手段とを備える製造装置を用いて、イオン伝導性物質を製造する方法である。

[0032] そして原料として、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される1種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に

属する金属元素の硫化物と、第一の態様に記載の式（１）で表されるハロゲン化合物と、を使用する。

本態様で使用する原料（第一の硫化物、第二の硫化物、ハロゲン化合物）や溶媒については、上述した第一の製造方法と同様である。

[0033] （１）製造装置

第三の製造方法に用いる製造装置の例について、以下、図を用いて説明する。

図１は、本態様で使用する製造装置の一実施形態を示す図である。

尚、本発明が下記実施形態に限定されないことはいうまでもない。

製造装置１は、溶媒中で原料を粉砕しつつ反応させてイオン伝導性物質を合成する粉砕機（力学的エネルギー供与手段）１０と、原料を溶媒中で接触させて原料の温度を一定に保持する温度保持槽（接触手段）２０とを備える。本実施形態では温度保持槽２０は容器２２と攪拌翼２４からなる。攪拌翼２４はモータ（Ｍ）により駆動される。

[0034] 粉砕機１０には、粉砕機１０内を２０℃以上８０℃以下に保つために、粉砕機１０の周りに温水を通すことのできるヒータ３０（第１の温度安定手段）が設けられている。温度保持槽２０は、温度保持槽２０内を６０℃以上３００℃以下に保つために、オイルバス４０（第２の温度安定手段）に入っている。オイルバス４０は容器２２内の原料と溶媒を所定温度に加熱する。温度保持槽２０には気化した溶媒を冷却して液化する冷却管２６が設けられる。

[0035] 粉砕機１０と温度保持槽２０は、第１の連結管５０（連結手段）と第２の連結管５２（連結手段）で連結されている。第１の連結管５０は、粉砕機１０内の原料と溶媒を温度保持槽２０に移動させ、第２の連結部５２は、温度保持槽２０内の原料及び溶媒を粉砕機１０内に移動させる。原料等を連結管５０、５２を通して循環するために、ポンプ５４（例えばダイヤフラムポンプ）（循環手段）が、第２の連結管５２に設けられている。

[0036] この装置１を用いて、イオン伝導性物質を製造するときは、溶媒と原料を

、粉砕機 10 と温度保持槽 20 にそれぞれ供給する。原料は、少なくとも第一の硫化物と第二の硫化物とを含む。ヒータ 30 には温水 (HW) が入り排出される (RHW)。ヒータ 30 により粉砕機 10 内の温度を 20℃以上 80℃以下に保ちながら、原料を溶媒中で粉砕しつつ反応させてイオン伝導性物質を合成する。オイルバス 40 により温度保持槽 20 内の温度を 60℃以上 300℃以下に保ちながら、原料を溶媒中で反応させてイオン伝導性物質を合成する。温度保持槽 20 内の温度は温度計 (Th) で測定する。このとき、攪拌翼 24 をモータ (M) により回転させて反応系を攪拌し、原料と溶媒からなるスラリーが沈殿しないようにする。冷却管 26 には冷却水 (CW) が入り排出される (RCW)。冷却管 26 は、容器 22 内の気化した溶媒を冷却して液化し、容器 22 内に戻す。粉砕機 10 と温度保持槽 20 でイオン伝導性物質を合成する間、ポンプ 54 により、反応中の原料は連結管 50, 52 を通って、粉砕機 10 と温度保持槽 20 の間を循環する。粉砕機 10 に送り込まれる原料と溶媒の温度は、粉砕機 10 前の第 2 の連結管 52 に設けられた温度計 (Th) で測定する。

[0037] 粉砕機 10 は、第一の硫化物と第二の硫化物を粉砕混合しながら反応させ、イオン伝導性物質を製造することができるものであればどのような粉砕機でもよい。例えば、回転ミル (転動ミル)、揺動ミル、振動ミル、ビーズミルを挙げることができる。原料を細かく粉砕できる点でビーズミルが好ましい。原料が細かいほど、反応性が高くなり、短時間でイオン伝導性物質を製造できる。

[0038] 粉砕機がボールを含むとき、ボールと容器とが磨耗することによるイオン伝導性物質への異物混入を防止するため、ボールはジルコニウム製、強化アルミナ製、アルミナ製であることが好ましい。

また、粉砕機 10 から温度保持槽 20 へのボールの混合を防ぐため、必要に応じて粉砕機 10 又は第 1 の連結管 50 にボールと原料及び溶媒を分離するフィルタを設けてもよい。

[0039] 粉砕機での粉砕温度は、20℃以上 80℃以下、好ましくは 20℃以上 6

0℃以下である。粉砕機での処理温度が20℃未満の場合、製造に要する反応時間を短縮する効果が小さく、80℃を超えると、容器、ボールの材質であるジルコニア、強化アルミナ、アルミナの強度低下が著しく起こるため、容器、ボールの磨耗、劣化や、イオン伝導性物質への異物混入が生じるおそれがある。

[0040] 温度保持槽20は、外部から熱を与えることにより内容物の温度を所定の温度範囲に保持できるような伝熱性を有するものであれば特に限定されない。通常、温度保持槽は、容器と、攪拌機等の混合手段、冷却手段を有する。混合手段は、容器内の原料と溶媒からなるスラリーを混合し、スラリーが沈殿しないようにする。冷却手段は、蒸発した溶媒を冷却して容器に戻す。

[0041] 容器22は、金属製又はガラス製であることが好ましい。溶媒の沸点以上の反応温度で反応する場合には耐圧仕様の容器を用いることが好ましい。

容器22内の反応温度は25℃以上300℃以下である。好ましくは40℃以上250℃以下であり、さらに好ましくは60℃以上300℃以下である。60℃未満ではガラス化反応に時間がかかり生産効率が十分ではない。300℃を超えると、好ましくない結晶が析出する場合がある。

[0042] 反応は温度が高い領域が速いので高温にすることが好ましいが、粉砕機10を80℃を超える温度にすると磨耗等の機械的な問題が発生する。従って、温度保持槽20は反応温度を高めを設定し、粉砕機10は比較的低温に保つ必要がある。

[0043] 温度保持槽20の容量と粉砕機10の容量との比率は任意でよいが、通常温度保持槽20の容量は、粉砕機10の容量の1～100倍程度である。

[0044] 図2は、本態様で使用する製造装置の他の実施形態を示す図である。

製造装置2は、第2の連結管52に熱交換器60（熱交換手段）を設けた他は、上述した製造装置1と同じである。製造装置1と同じ部材には同じ符号を付して説明は省略する。

熱交換器60は、温度保持槽20から送り出される高温の原料と溶媒を冷却して、粉砕機10に送り込む。例えば、温度保持槽20において、80℃

を超える温度で反応を行った場合、原料等の温度を 80℃以下に冷却して、粉砕機 10 に送り込む。

[0045] (2) 割合

第三の製造方法において、反応時の第二の硫化物の仕込み量は、第二の硫化物と第一の硫化物の合計に対し 30 モル%以上 95 モル%以下とすることが好ましく、さらに、40 モル%以上 85 モル%以下とすることが好ましく、特に 50 モル%以上 80 モル%以下とすることが好ましい。より特に 50 モル%以上 75 モル%以下とすることが好ましい。

また、第一、第二の硫化物の合計のモル量に対するハロゲン化合物の混合割合（モル比）は、特に制限はないが、好ましくは 50 : 50 ~ 99 : 1、より好ましくは 55 : 45 ~ 98 : 2、特に好ましくは 60 : 40 ~ 97 : 3 である。

[0046] 溶媒の量は、原料である第一の硫化物と第二の硫化物が、溶媒の添加により溶液又はスラリー状になる程度であることが好ましい。通常、溶媒 1 kg に対する原料（合計量）の添加量は 0.03 kg 以上 1 kg 以下程度となる。好ましくは 0.05 kg 以上 0.5 kg 以下、特に好ましくは 0.1 kg 以上 0.3 kg 以下である。

[0047] 反応生成物を乾燥し、溶媒を除去することにより、イオン伝導性物質が得られる。

[0048] 第三の製造方法では、上記原料に、溶媒を加えた状態で反応させる。溶媒を加えた状態で反応させることで、処理時の造粒効果を抑制し、合成反応を効率的に促進できる。これにより、均一性に優れ、未反応原料の含有率が低いイオン伝導性物質を得ることができる。また、原料や反応物の器壁等への固着を防止することができ、製品の歩留を向上できる。

また、第三の製造方法であれば、周期表の第 I 族又は第 II 族に属する金属元素の硫化物として、粒子径が 1 μm 以上のもの（例えば粒子径が 1 μm ~ 20 μm のもの）を用いた場合であっても、容易に反応させることができる。なお、ここでいう粒子径とは、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器で

測定される平均粒径である。

[0049] 4. イオン伝導性物質の製造方法の第四の態様

本発明の製造方法の第四の態様（第四の製造方法）は、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、第一の態様に記載の式（１）で表されるハロゲン化合物と、を溶媒中でメカニカルミリング処理するメカニカルミリング処理工程と、前記硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、前記周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物前記アルカリ金属硫化物及び前記アルカリ土類金属硫化物と、前記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を前記溶媒中で接触させる接触工程とを含む。そして、メカニカルミリング処理工程と接触工程を繰り返し行う。

[0050] 本態様で使用する原料（第一の硫化物、第二の硫化物、ハロゲン化合物）や溶媒については、上述した第一の製造方法と同様である。原料や溶媒の使用割合は上述した第三の製造方法と同様である。

[0051] （１）メカニカルミリング処理工程

メカニカルミリング処理工程については、上述した第二の製造方法で例示した種々の形式の粉砕法を用いることができる。

メカニカルミリング処理工程の温度は、上述した第三の製造方法の力学的エネルギー供与手段（粉砕機１０）の温度と同様である。

メカニカルミリング処理の回転速度及び回転時間は特に限定されないが、回転速度が速いほど、ガラス状電解質の生成速度は速くなり、回転時間が長いほどガラス状電解質への原料の転化率は高くなる。

[0052] 例えば、遊星型ボールミル機を使用した場合、回転速度を２５０回転／分以上３００回転／分以下とし、５分以上５０時間以下処理すればよい。

ここで、上記処理時間は、遊星型ボールミル機に原料及びガラス状電解質が留まっている時間を示す。言い換えると本発明は、原料及びガラス状電解質が遊星型ボールミル機と温度保持槽を循環するが、反応開始から終了まで

に原料及びガラス状電解質が遊星型ボールミル機に留まっている時間の合計になる。

ここで、上記時間が短いと未反応の原料が残るおそれがあると共に上記時間が長いと粉砕機の容量を大きくし、一度に収納できる原料及びガラス状電解質の量を多くするか、下記する反応終了までの時間が長くなるという問題が発生するおそれがある。

[0053] (2) 接触工程

接触工程については、上述した第三の製造方法で例示した接触手段を用いることができる。

接触工程の温度は、上述した第三の製造方法の接触手段（容器 2 2）における反応温度と同じである。

接触工程の時間は、5 分以上 2 0 0 時間以下が好ましい。

ここで、上記接触工程の時間は、温度保持槽に原料及びガラス状電解質が留まっている時間を示す。言い換えると本発明では、原料及びガラス状電解質が遊星型ボールミル機と温度保持槽を循環するが、反応開始から終了までに原料及びガラス状電解質が温度保持槽に留まっている時間の合計になる。

[0054] 本発明では、上述したメカニカルミリング処理工程と接触工程を、交互に繰り返して行う。繰り返し回数は、2 回以上 1 0 0 回以下が好ましい。より好ましくは繰り返し回数が 5 回以上 1 0 0 回以下であり、さらに好ましくは、1 0 回以上 1 0 0 回以下である。

[0055] 第一～第四の態様で反応が不十分な場合は、連続してその他の態様での処理を行ってもよい。例えば第一の態様で反応が不十分な場合、連続して第三の態様で処理して反応を完結させてもよく、逆に第三の態様で処理が不十分な場合、引き続き第一の態様で処理を行って反応を完結させてもよい。また、第一の態様で処理を行った後、第二の態様で処理を行い、第三の態様で処理を行ってもよく、第二の態様で処理後に第三の態様で処理を行い、第四の態様で処理を行ってもよい。

[0056] また、原料を粉砕して微細化して反応させると反応しやすくなる。

[0057] 5. イオン伝導性物質及び結晶化イオン伝導性物質

本発明のイオン伝導性物質は、上述した第一～第四の製造方法のいずれかの方法で得ることができる。尚、イオン伝導性物質とは、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素のイオンを伝導する物質を意味する。

イオン伝導度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であり、最も好ましくは $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。上限は特に限定されないが、通常 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以下又は $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下である。

尚、本願においてイオン伝導度は交流インピーダンス測定により測定した値である。詳細は実施例にて説明する。

[0058] イオン伝導性物質は、結晶化することにより、イオン伝導度をより高くできる場合がある。

本発明の結晶化イオン伝導性物質の製造方法は、硫黄（S）と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素と、りん（P）、ゲルマニウム（Ge）、ケイ素（Si）、ほう素（B）、アルミニウム（Al）、ヒ素（As）、セレン（Se）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、テルル（Te）、鉛（Pb）及びビスマス（Bi）からなる群から選択される1種類以上の元素と、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）及びヨウ素（I）から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性のガラスを80℃以上400℃以下の温度で加熱する工程を有する。

[0059] イオン伝導性のガラスは、上記第一の製造方法、第二の製造方法、第三の製造方法又は第四の製造方法にいずれかにより製造されるイオン伝導性物質でもよい。また、原料をメカニカルミリング処理して製造してもよく、原料が溶解する温度まで加熱し、反応させて製造してもよい。尚、原料については、上述した第一の製造方法と同様である。

[0060] イオン伝導性のガラスの加熱温度は、80℃以上400℃以下であり、170℃以上380℃以下であることが好ましく、より好ましくは、180℃

以上360℃以下である。150℃より低いと結晶化度の高い結晶化ガラスが得られにくい場合があり、400℃より高いと結晶化度の低い結晶化ガラスが生じるおそれがある。

尚、示差走査熱量（DSC）測定等を行った際に結晶化ピークが二つある場合は、より低温である第一ピークの温度以上で、より高温である第二ピークの温度以下の温度範囲で熱処理することが好ましい。

[0061] イオン伝導性のガラスの加熱は、露点−40℃以下の温度で行うことが好ましく、より好ましくは露点−60℃以下の温度で行うことが好ましい。

加熱時の圧力は、常圧であってもよく、減圧下であってもよい。

雰囲気は、空気であってもよく、不活性ガス雰囲気下であってもよい。

加熱時間は0.1時間以上24時間以下が好ましく、より好ましくは0.5時間以上12時間以下である。

[0062] 上述した加熱処理により、本発明の結晶化イオン伝導性物質が得られる。

尚、結晶化イオン伝導性物質は、そのすべてが結晶化していてもよく、また、一部が結晶化しそれ以外の部分が非晶質であってもよい。上記結晶化方法で結晶化された結晶体であれば、非晶体よりイオン伝導度が高いと考えられる。

結晶化イオン伝導性物質の結晶化度は、50%以上が好ましく、より好ましくは70%以上である。50%以上結晶化していれば、結晶化によるイオン伝導度の向上効果がより大きくなる。

[0063] 本発明のイオン伝導性物質の他の態様は、硫黄（S）と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素と、りん（P）、ゲルマニウム（Ge）、ケイ素（Si）、ほう素（B）、アルミニウム（Al）、ヒ素（As）、セレン（Se）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、テルル（Te）、鉛（Pb）及びビスマス（Bi）からなる群から選択される1種類以上の元素と、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）及びヨウ素（I）から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性物質であって、イオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である。

[0064] 硫黄（S）と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素と、りん（P）、ゲルマニウム（Ge）、ケイ素（Si）、ほう素（B）、アルミニウム（Al）、ヒ素（As）、セレン（Se）、スズ（Sn）、アンチモン（Sb）、テルル（Te）、鉛（Pb）及びビスマス（Bi）からなる群から選択される１種類以上の元素と、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）及びヨウ素（I）から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性物質としては、上述した本発明の製造方法の第一～第四の態様により製造してイオン伝導性物質（ガラス）や、これを結晶化したイオン伝導性物質が挙げられる。

[0065] 本態様のイオン伝導性物質のイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であり、最も好ましくは $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。

[0066] 本態様のイオン伝導性物質は、結晶化されていることが好ましく、すべてが結晶化していてもよく一部が結晶化しそれ以外の部分が非晶質であってもよい。ガラス（非晶体）よりも結晶体の方が、イオン伝導度が高いことがあり、この場合には、結晶化していることが好ましい。結晶化度は、50%以上が好ましく、より好ましくは70%以上である。50%以上結晶化していれば、結晶化によるイオン伝導度の向上効果がより大きくなる。

[0067] 本態様のイオン伝導性物質は、例えば、上述した本発明の製造方法とイオン伝導性物質の結晶化方法により製造することができる。尚、特に結晶化方法は限定されない。

本発明のイオン伝導性物質及び結晶化イオン伝導性物質は、電池の材料として使用できる。

[0068] 6. 電池

本発明の電池の第一の態様は、本発明の結晶化イオン伝導性物質及びイオン伝導性物質のうち少なくとも１つを含む。結晶化イオン伝導性物質及びイオン伝導性物質は、電池の電解質層に含まれていてもよいし、電極層に含ま

れていてもよく、電解質層と電極層の両方に含まれていてもよい。

[0069] 本発明の他の態様の電池は、本発明の結晶化イオン伝導性物質及びイオン伝導性物質のうち少なくとも1つを用いて製造される。結晶化イオン伝導性物質及びイオン伝導性物質は、電池の電解質層に用いてもよいし、電極層に用いてもよく、電解質層と電極層の両方に用いてもよい。

[0070] 本発明の電池の構成部材（例えば、電極活物質、導電助剤、集電体等）は、公知のものが使用でき、また、今後発明されるものも適用可能である。

電池の製造方法も公知の製造方法が適用でき、また、今後発明される製造方法であってもよい。

実施例

[0071] 製造例 1

[硫化リチウム (Li_2S) の製造]

窒素気流下で非極性溶媒としてトルエン 270 g を 600 ml セパラブルフラスコに加え、水酸化リチウム（本荘ケミカル社）30 g を投入し、フルゾーン攪拌翼 300 rpm で攪拌しながら、95℃に保持した。スラリー中に硫化水素を 300 ml / 分の供給速度で吹き込みながら 104℃まで昇温した。セパラブルフラスコからは、水とトルエンの共沸ガスが連続的に排出された。この共沸ガスを、系外のコンデンサで凝縮させることにより脱水した。この間、留出するトルエンと同量のトルエンを連続的に供給し、反応液レベルを一定に保持した。

[0072] 凝縮液中の水分量は徐々に減少し、硫化水素導入後 6 時間で水の留出は認められなくなった（水分量は総量で 22 ml であった）。尚、反応の間は、トルエン中に固体が分散して攪拌された状態であり、トルエンから分層した水分は無かった。この後、硫化水素を窒素に切り替え 300 ml / 分で 1 時間流通した。固形分をろ過・乾燥して白色粉末である硫化リチウムを得た。

得られた粉末を塩酸滴定及び硝酸銀滴定で分析したところ、硫化リチウムの純度は 99.0% であった。また、X 線回折測定したところ、硫化リチウムの結晶パターン以外のピークが検出されないことを確認した。平均粒径は

450 μm （スラリー溶液）であった。

[0073] 得られた硫化リチウムの比表面積を窒素ガスによるBET法でAUTOSORB6（シスメックス株式会社製）を用いて測定したところ、14.8 m^2/g であった。細孔容積は、比表面積と同じ装置で測定し、相対圧 P/P_0 0.99以上の測定点から、0.99に内挿して求めたところ、0.15 mL/g であった。

[0074] 製造例2

[微粒化処理]

製造例1で得られた硫化リチウム26gをグローブボックス内でシュレンクビンに秤量した。これに窒素雰囲気下、脱水トルエン（和光純薬工業株式会社）500 mL 、脱水エタノール（和光純薬工業株式会社）250 mL をこの順に加え、室温で24時間、スターラーで攪拌した。改質処理後、バス温を120℃まで昇温して、硫化水素ガスを200 $\text{mL}/\text{分}$ で90分流通させて、処理を行った。硫化水素ガス処理後、室温窒素気流下で溶媒を留去し、さらに真空下、室温で2時間乾燥させて微粒化した硫化リチウムを回収した。

[0075] 製造例1と同様にして微粒化硫化リチウムを評価した。硫化リチウムは純度97.2%、水酸化リチウム量0.3%、平均粒径9.1 μm （未乾燥スラリー溶液）、比表面積43.2 m^2/g 、細孔容積0.68 mL/g であった。純度、水酸化リチウム含量は滴定法によりそれぞれ定量した。

尚、分析値合計が100%とならないのは、炭酸リチウムその他のイオン塩や残存溶媒を含んでいるためである。

[0076] 実施例1

製造例1で製造した硫化リチウム（ Li_2S ）をジェットミル（株式会社アイシンナノテクノロジーズ）により粉碎し、平均粒径を0.3 μm とした。その硫化リチウム1.0g（64モル%）、五硫化二りん（ P_2S_5 ）（アルドリッチ社）1.61g（21モル%）及び臭化リチウム（ LiBr ）（アルドリッチ社）0.42g（15モル%）を、窒素で置換した攪拌機付きの

フラスコ内に入れ、水分含有量を10ppmとした50mlのキシレン（和光純薬工業株式会社）を加え、140℃で24時間接触させた。

[0077] 固体成分をろ過により分離し、120℃で40分間真空乾燥させ、イオン伝導性物質（固体電解質）を得た。固体電解質の回収率は95%であった。使用したフラスコや攪拌機に付着物はみられなかった。

この固体電解質のイオン伝導度は $4.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0078] 尚、硫化リチウムの粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器LM S-30（株式会社セイシン企業）を用いて測定した。

また、イオン伝導度は下記方法で測定した。

固体電解質を錠剤成形機に充填し、4～6MPaの圧力を加え成形体を得た。さらに、電極としてカーボンと固体電解質を重量比1：1で混合した合材を成形体の両面に乗せ、再度錠剤成形機にて圧力を加えることで、伝導度測定用の成形体（直径約10mm、厚み約1mm）を作製した。この成形体について交流インピーダンス測定によりイオン伝導度を測定した。伝導度の値は25℃における数値を採用した。

[0079] 次いで、得られたイオン伝導性物質を、グローブボックス内、Ar雰囲気下でSUS製チューブに入れて密閉し、230℃で2時間加熱処理して、結晶化固体電解質を得た。加熱処理後の固体電解質のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0080] 実施例2

製造例1の Li_2S と P_2S_5 （アルドリッチ社）及び LiBr （アルドリッチ社）を出発原料に用いた。 Li_2S 0.337g（64モル%）、 P_2S_5 0.532g（21モル%）及び LiBr 0.141g（15モル%）を10mmφアルミナボールが10個入った45mlアルミナ製容器に入れ、さらに脱水トルエン（和光純薬工業株式会社）3mlを加えて密閉した。

尚、上記計量、添加、密閉作業は全てグローブボックス内、窒素雰囲気下で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものを用いた。また、脱水トルエン中の水分量はカールフィッシャー法による水分測定で

8.4 ppmであった。

[0081] 密閉したアルミナ容器を、遊星型ボールミル（フリッチュ社製P-7）にて室温下、370 rpmで、20時間メカニカルミリング処理することで白黄色の粉体スラリー（クリーム状）を得た。

得られたスラリーをろ過・風乾後、160℃で2時間チューブヒーターにより乾燥しイオン伝導性物質（固体電解質）を粉体として得た。このときの回収率は95%であり、容器内に付着物はみられなかった。

[0082] このガラスイオン伝導性物質のイオン伝導度は $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

得られた固体電解質粉体をグローブボックス内、Ar雰囲気下でSUS製チューブに入れて密閉し、230℃で2時間の加熱処理を行ない、結晶化イオン伝導性物質（固体電解質ガラスセラミック）を得た。

この電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0083] 実施例3

図1に示す装置を用いた。攪拌機として、アシザワ・ファインテック社製スターミルミニツェア（0.15 L）（ビーズミル）を用い、0.5 mmφジルコニアボール444 gを仕込んだ。温度保持槽として、攪拌機付の1.5 Lガラス製反応器を使用した。

尚、上記計量、添加、密閉作業は全てグローブボックス内、窒素雰囲気下で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものをを用いた。また、脱水トルエン中の水分量はカールフィッシャー法による水分測定で8.4 ppmであった。

[0084] 製造例1の硫化リチウム33.7 g（64モル%）、 P_2S_5 （アルドリッチ社）53.2 g（21モル%）、LiBr（アルドリッチ社）14.1 g（15モル%）に、脱水トルエン（和光純薬工業株式会社）1248 ml（水分量8.4 ppm）を加えた混合物を、温度保持槽及びミルに充填した。

[0085] ポンプにより内容物を480 ml／分の流量で温度保持槽とミルの間を循

環させ、温度保持槽を70～80℃になるまで昇温した。

ミル本体は、液温が70℃に保持できるよう外部循環により温水を通水し、周速12 m/sの条件で運転した。2時間ごとにスラリーを採取し、150℃にて乾燥し白黄色の粉体スラリー（クリーム状）を得た。

得られたスラリーをろ過・風乾後、160℃で2時間チューブヒーターにより乾燥し、固体電解質を粉体として得た。このときの回収率は95%であり、反応器内に付着物はみられなかった。

[0086] 得られた粉体のX線回折測定（Cu K α ： λ =1.5418 Å）において硫化リチウムのピークが固体電解質ガラスに起因するハローパターンに比べて十分小さくなるまで循環を継続した。反応時間は24時間であった。得られたガラスのイオン伝導度は 5.2×10^{-4} S/cmであった。

上記固体電解質粉体をグローブボックス内、Ar雰囲気下でSUS製チューブに入れて密閉し、230℃で2時間の加熱処理を行ない、固体電解質ガラスセラミックを得た。

この電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は、 1.8×10^{-3} S/cmであった。

[0087] 実施例4

原料として、製造例1の硫化リチウムを30.9 g（64モル%）、P₂S₅（アルドリッチ社）を49.4 g（21モル%）、ヨウ化リチウム（LiI）（和光純薬工業株式会社）を20.0 g（15モル%）使用した以外は実施例3と同様にイオン伝導性物質を製造した。

このときの回収率は95%であり、反応器内に付着物はみられなかった。得られたガラスのイオン伝導度は 5.4×10^{-4} S/cmであった。

このガラスをAr雰囲気下でSUS製チューブに入れて密閉し、210℃で2時間の加熱処理を行ない、固体電解質ガラスセラミックを得た。電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は、 2.1×10^{-3} S/cmであった。

[0088] 実施例5

原料として、製造例1の硫化リチウムを39.7 g（76モル%）、P₂S

5 (アルドリッチ社) を 46.7 g (19 モル%)、三臭化りん (PBr_3) (東京化成工業) を 14.8 g (5 モル%) 使用した以外は実施例 3 と同様にイオン伝導性物質を製造した。

このときの回収率は 95 % であり、反応器内に付着物はみられなかった。得られたガラスのイオン伝導度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

このガラスの Ar 雰囲気下で SUS 製チューブに入れて密閉し、 240°C で 2 時間の加熱処理を行ない、固体電解質ガラスセラミックを得た。電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は、 $7.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0089] 比較例 1

溶媒を使用しない以外は、実施例 2 と同様な方法で合成した。

具体的には、製造例 1 の Li_2S と P_2S_5 (アルドリッチ社) 及び LiBr (アルドリッチ社) を出発原料に用いた。 Li_2S 0.337 g (64 モル%)、 P_2S_5 0.532 g (21 モル%) 及び LiBr 0.141 g (14 モル%) を 10 mm ϕ アルミナボールが 10 個入った 45 ml アルミナ製容器に入れた。

尚、上記計量、添加、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものを用いた。

[0090] 密閉したアルミナ容器を、遊星型ボールミル (フリッチュ社製 P-7) にて室温下、370 rpm で、20 時間メカニカルミリング処理を行った。メカニカルミリング処理終了後にアルミナ容器の器壁、蓋部、ボールに白黄色の固着物が固着しており、粉体は製造されていなかった。この固着物をハンマー等により砕いたりして、器壁、蓋部及びボールから剥し、さらに乳鉢で粉砕することにより白黄色の粉体を得た。尚、器壁等から固着物を剥す作業は非常に時間がかかり、また乳鉢で粉砕する作業も非常に時間がかかった。また、器壁等から固着物の一部を剥すことができず、回収率は 64 % であった。このガラス固体電解質のイオン伝導度は $6.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、アルゴン雰囲気下で 230°C 、2 時間の加熱処理を行った後の結晶

化固体電解質のイオン伝導度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0091] 比較例 2

原料として、製造例 1 の硫化リチウム 0.309 g (64 モル%)、 P_2S_5 (アルドリッチ社) を 0.494 g (21 モル%)、ヨウ化リチウム (和光純薬工業株式会社) を 0.20 g (15 モル%) 使用した以外は比較例 1 と同様にイオン伝導性物質を製造した。

比較例 1 と同様にアルミナ容器の器壁、蓋部、ボールに付着物がみられ、回収率は 62% であった。得られたガラス固体電解質のイオン伝導度は $5.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、アルゴン雰囲気下で 210°C 、2 時間の加熱処理を行った後の結晶化固体電解質のイオン伝導度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0092] 実施例 6

攪拌翼付 0.5 L オートクレーブを窒素で置換し、製造例 1 で調製した硫化リチウム 10.0 g (64 モル%)、 P_2S_5 (アルドリッチ社) 15.8 g (21 モル%)、 LiBr (アルドリッチ社) 4.18 g (15 モル%)、及び水分含有量 8.4 ppm のトルエン (和光純薬工業株式会社) 300 ml を仕込み、 150°C で 72 時間接触反応させた。

このスラリー溶液を真空乾燥させて固体電解質ガラスを得たが、実施例 1 と比べて X 線回折パターンには原料由来のピークが比較的強く観測された。このときの回収率は 95% であり、オートクレーブに顕著な付着は見られなかった。

得られた固体電解質ガラスは粉末状であり、イオン伝導度は $3.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。この固体電解質ガラスを Ar 雰囲気グローブボックス内で SUS 製チューブに入れて密閉し、 210°C で 2 時間加熱処理を実施し固体電解質ガラスセラミックを得た。得られた固体電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0093] 実施例 7

攪拌翼付 0.5 L オートクレーブを窒素で置換し、製造例 2 で調製した微

粒化硫化リチウムを 10.0 g (64 モル%)、 P_2S_5 (アルドリッチ社) 15.8 g (21 モル%)、LiBr (アルドリッチ社) 4.18 g (15 モル%)、及び水分含有量 8.4 ppm のトルエン (和光純薬工業株式会社) 300 ml を仕込み、150℃で72時間接触反応させた。

このスラリー溶液を真空乾燥させて固体電解質ガラスを得たが、実施例 1 と比べると X 線回折パターンには原料由来のピークが比較的強く観測されたが、実施例 6 よりは弱くなった。このときの回収率は 95% であり、オートクレーブに顕著な付着は見られなかった。

得られた固体電解質ガラスは粉末状であり、イオン伝導度は、 $3.7 \times 10^{-4} S/cm$ であった。この固体電解質ガラスを Ar 雰囲気グローブボックス内で SUS 製チューブに入れて密閉し、210℃で2時間加熱処理を実施し固体電解質ガラスセラミックを得た。得られた固体電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は $6.3 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

[0094] 実施例 8

攪拌翼付 0.5 L オートクレーブを窒素で置換し、製造例 2 で調製した微粒化硫化リチウムを 10.0 g (64 モル%)、 P_2S_5 (アルドリッチ社) 15.8 g (21 モル%)、LiBr (アルドリッチ社) 4.18 g (15 モル%)、及び水分含有量 8.4 ppm のトルエン (和光純薬工業株式会社) 300 ml を仕込み、150℃で72時間接触反応させた。この反応を繰り返し3回実施し、計 900 ml のスラリー溶液を得た。

次いで、このスラリー溶液にさらに脱水トルエンを 300 ml 加えた上で図 1 に示した装置により、追加反応を 8 時間実施した。温度保持槽内温度 70～80℃、周速 12 m/s、ビーズミル回転数 3880 rpm として、追加反応後、得られた固体電解質ガラススラリーを抜き取り、真空乾燥させて固体電解質ガラスを得た。このときの回収率は 92% であり、オートクレーブ、温度保持槽、ミルに顕著な付着は見られなかった。

得られた固体電解質ガラスは粉末状であり、イオン伝導度は、 $4.2 \times 10^{-4} S/cm$ であった。この固体電解質ガラスを Ar 雰囲気グローブボックス

ス内でSUS製チューブに入れて密閉し、210℃で2時間加熱処理を実施し電解質ガラスセラミックを得た。得られた固体電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0095] 実施例9

攪拌翼付0.5Lオートクレーブを窒素で置換し、製造例2で調製した微粒化硫化リチウムを11.7g、 P_2S_5 （アルドリッチ社）18.3g及び水分含有量8.4ppmのトルエン（和光純薬工業株式会社）300mlを仕込み、150℃で72時間接触反応させた。この反応を繰り返し3回実施し、計900mlのスラリー溶液を得た。

次いで、このスラリー溶液に $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiBr}$ のモル比が64/21/15となるように、 LiBr （アルドリッチ社）14.6gと脱水トルエンを300ml加えた上で図1に示した装置により、追加反応を15時間実施した。温度保持内温度70～80℃、周速12m/s、ビーズミル回転数3880rpmとして、追加反応後、得られた固体電解質ガラススラリーを抜き取り、真空乾燥させて固体電解質ガラスを得た。このときの回収率は93%であり、オートクレーブ、温度保持槽及びミルに顕著な付着は見られなかった。

得られた固体電解質ガラスは粉末状であり、イオン伝導度は、 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。この固体電解質ガラスをAr雰囲気グローブボックス内でSUS製チューブに入れて密閉し、210℃で2時間加熱処理を実施し電解質ガラスセラミックを得た。得られた固体電解質ガラスセラミックのイオン伝導度は $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0096]

[表1]

	溶媒種	トータル 溶媒量 [ml]	溶媒中の 含水量 [ppm]	反応温度 [°C]	反応時間 [h]	熱処理 温度 [°C]	熱処理 時間 [h]	熱処理前の イオン伝導度 [$\times 10^{-4}$ S/cm]	熱処理後の イオン伝導度 [$\times 10^{-4}$ S/cm]	回収率 [%]	機器への付着 物の有無
実施例 1	キシレン	50	10	140	24	230	2	4.6	13	95	なし
実施例 2	トルエン	3	8.4	室温	20	230	2	4.2	12	95	なし
実施例 3	トルエン	1248	8.4	70~80	24	230	2	5.2	18	95	なし
実施例 4	トルエン	1248	8.4	70~80	24	210	2	5.4	21	95	なし
実施例 5	トルエン	1248	8.4	70~80	24	240	2	2.0	7.0	95	なし
比較例 1	なし	—	—	室温	20	230	2	6.5	17	64	あり
比較例 2	なし	—	—	室温	20	210	2	5.3	17	62	あり
実施例 6	トルエン	300	8.4	150	72	210	2	3.2	4.5	95	なし
実施例 7	トルエン	300	8.4	150	72	210	2	3.7	6.3	95	なし
実施例 8	トルエン	1200	8.4	150、 70~80	72x3+8	210	2	4.2	15	92	なし
実施例 9	トルエン	1200	8.4	150、 70~80	72x3+15	210	2	5.3	21	93	なし

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の製造方法は、硫化物系ガラス等のイオン伝導性物質の製造に好適である。

また、本発明のイオン伝導性物質及び結晶性イオン伝導性物質は、ナトリウム二次電池等の原料として使用できる。

[0098] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

本願のパリ優先の基礎となる日本出願明細書の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中で接触させる工程を含む、イオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、１又は２であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、１～１０から選択される任意の整数である。）

[請求項2] 硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を原料とし、溶媒中でメカニカルミリング処理する工程を含む、イオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、１又は２であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、１～１０から選択される任意の整数である。）

[請求項3] 原料に、溶媒中で力学的なエネルギーを与える力学的エネルギー供与手段と、
前記原料を前記溶媒中で接触させる接触手段と、
前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段を連結する連結手段と、

前記連結手段を通して、前記原料及び／又は前記原料の反応物を前記力学的エネルギー供与手段と前記接触手段との間で循環させる循環手段とを備える製造装置を用いて、

イオン伝導性物質を製造する方法であり、前記原料が、硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を含有する、イオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb又はBiであり、wは、１又は２であり、Xは、F、Cl、Br又はIであり、xは、１～１０から選択される任意の整数である。）

[請求項４]

硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、下記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を溶媒中でメカニカルミリング処理するメカニカルミリング処理工程と、

前記硫化りん、硫化ゲルマニウム、硫化ケイ素及び硫化ほう素から選択される１種類以上の化合物と、前記周期表の第Ⅰ族又は第Ⅱ族に属する金属元素の硫化物と、前記式（１）で表されるハロゲン化合物と、を前記溶媒中で接触させる接触工程とを含み、

前記メカニカルミリング処理工程と前記接触工程を繰り返し行うイオン伝導性物質の製造方法。



（式（１）中、Mは、Li、B、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、P、S、Ge、As、Se、Sn、Sb

、T e、P b又はB iであり、wは、1又は2であり、Xは、F、C l、B r又はIであり、xは、1～10から選択される任意の整数である。)

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造されるイオン伝導性物質。

[請求項6] 硫黄(S)と、周期表の第I族又は第II族に属する金属元素と、りん(P)、ゲルマニウム(Ge)、ケイ素(Si)及びほう素(B)から選択される1種類以上の元素と、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性のガラスを80℃以上400℃以下の温度で加熱する、結晶化イオン伝導性物質の製造方法。

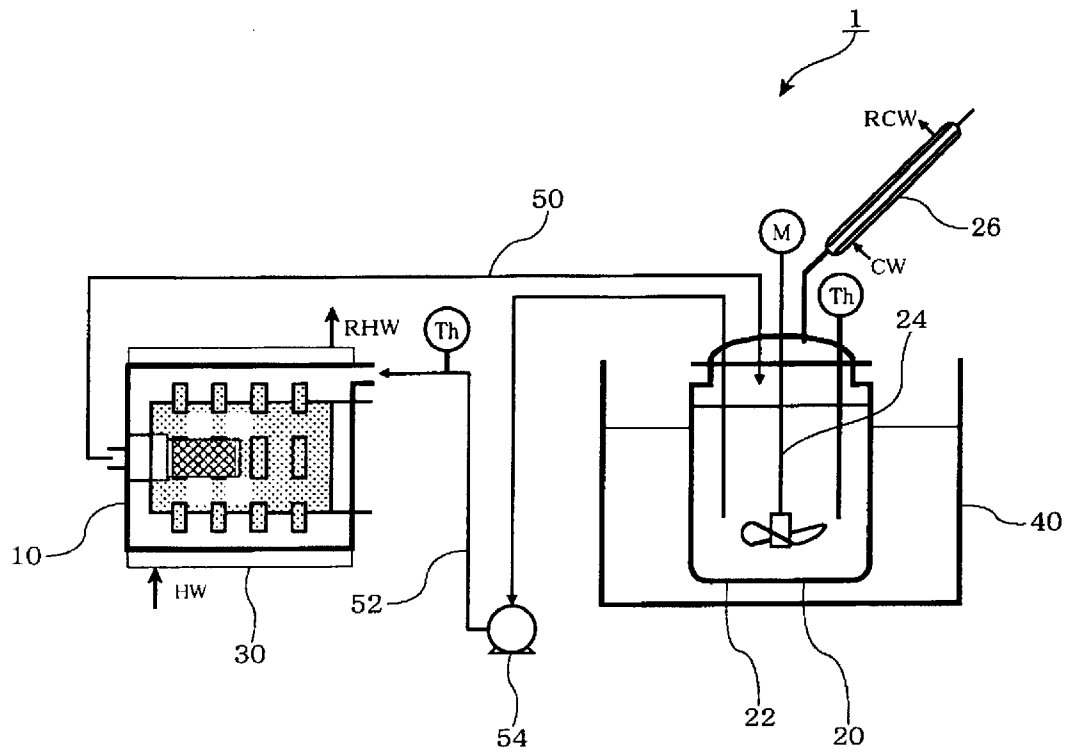
[請求項7] 請求項6に記載の製造方法により製造される結晶化イオン伝導性物質。

[請求項8] 硫黄(S)と、周期表の第I族又は第II族に属する金属元素と、りん(P)、ゲルマニウム(Ge)、ケイ素(Si)及びほう素(B)から選択される1種類以上の元素と、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)から選択されるハロゲン元素とを含むイオン伝導性物質であって、イオン伝導度が $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であるイオン伝導性物質。

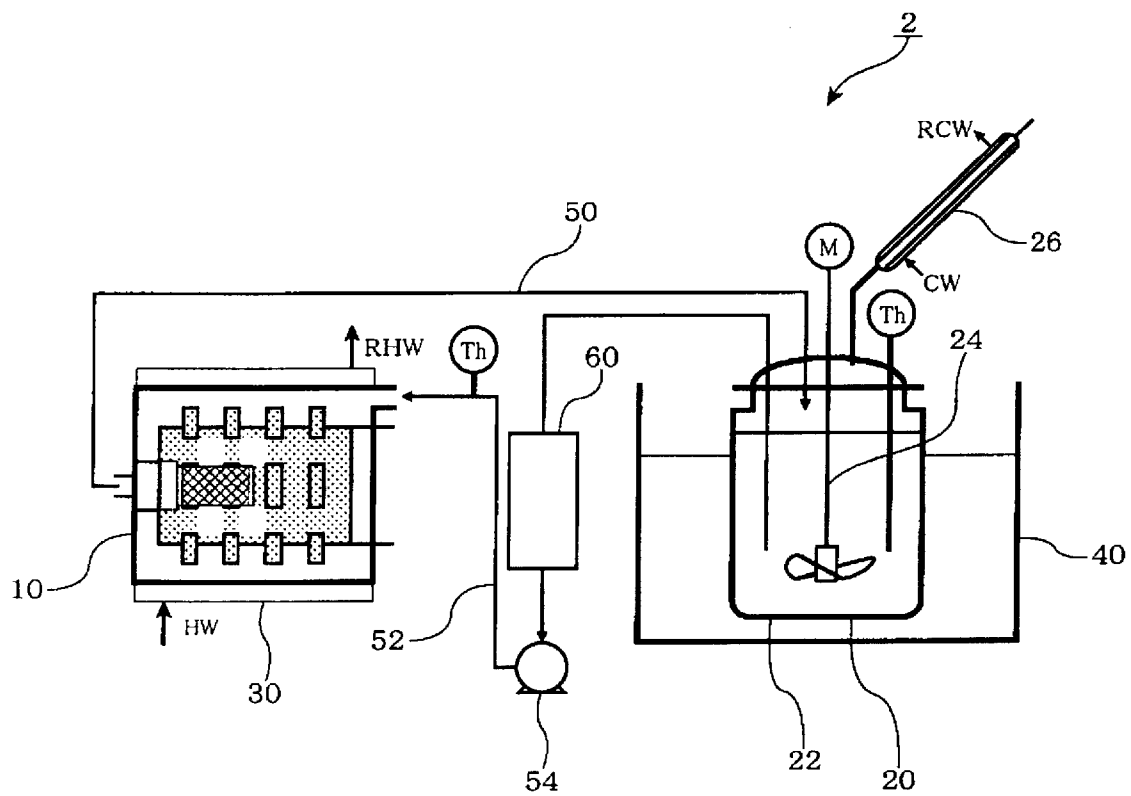
[請求項9] 請求項7に記載の結晶化イオン伝導性物質、請求項5に記載のイオン伝導性物質及び請求項8に記載のイオン伝導性物質のうち少なくとも1つを含む電池。

[請求項10] 請求項7に記載の結晶化イオン伝導性物質、請求項5に記載のイオン伝導性物質及び請求項8に記載のイオン伝導性物質のうち少なくとも1つを用いて製造される電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B13/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B13/00, H01B1/06, H01M10/0562

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 2012-104279 A (Toyota Motor Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claim 1; paragraphs [0002], [0070]; fig. 5 (Family: none)	1, 2, 5-10 3, 4
X A	JP 2012-48973 A (Toyota Motor Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims 1, 10; paragraph [0090]; fig. 4 & US 2013/0164631 A1 & EP 2609651 A & WO 2012/026238 A1	1, 2, 5, 8-10 3, 4, 6, 7
X A	JP 5-306117 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 November 1993 (19.11.1993), claim 1; paragraph [0001]; fig. 1, 4 to 10 (Family: none)	8-10 1-7

☒ 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
04 September, 2013 (04.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-321256 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 December 1998 (04.12.1998), paragraphs [0030] to [0034] (Family: none)	8-10 1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01B13/00, H01B1/06, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 A	JP 2012-104279 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.05.31, 【請求項1】、【0002】、【0070】、【図5】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-10 3, 4
X A	JP 2012-48973 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.08, 【請求項1】、 【請求項10】、【0090】、【図4】 & US 2013/0164631 A1 & EP 2609651 A & WO 2012/026238 A1	1, 2, 5, 8-10 3, 4, 6, 7
X A	JP 5-306117 A (松下電器産業株式会社) 1993.11.19, 【請求項1】、 【0001】、【図1】、【図4】 - 【図10】 (ファミリーなし)	8-10 1-7

☒ 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

0 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

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)

石井 徹

4 X

4 4 2 8

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
X A	JP 10-321256 A (松下電器産業株式会社) 1998. 12. 04, 【0030】－【0034】 (ファミリーなし)	8-10 1-7