(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
2021年4月8日(08.04.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/065228 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 25/14 (2006.01)　*H01M 10/0562* (2010.01)
C03C 10/00 (2006.01)　*H01B 1/06* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)　*H01B 1/10* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/031132

(22) 国際出願日：　2020年8月18日(18.08.2020)

(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 2019-182305　2019年10月2日(02.10.2019)　JP

(71) 出願人: 古河機械金属株式会社(**FURUKAWA CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008370 東京都千代田区丸の内二丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉 田　樹 史 (**YOSHIDA Tatsushi**); 〒3050856 茨城県つくば市観音台１－２５－１３ 古河機械金属株式会社 技術統括本部 新材料開発部内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 Tokyo (JP).

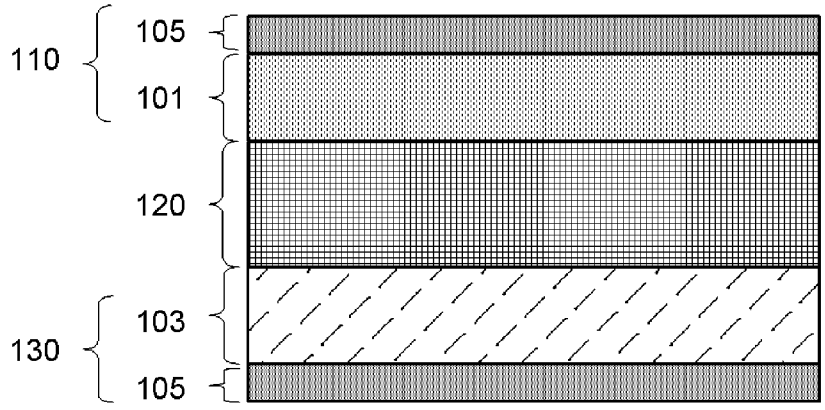
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

WO 2021/065228 A1

(54) **Title:** PHOSPHORUS SULFIDE COMPOSITION FOR SULFIDE-BASED INORGANIC SOLID ELECTROLYTE MATERIAL

(54) 発明の名称： 硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物

[図1]



100

(57) **Abstract:** This phosphorus sulfide composition is for a sulfide-based inorganic solid electrolyte material and contains P_4S_{10} and P_4S_9, wherein, when the total of the contained amounts of P_4S_{10}, P_4S_9, P_4S_7, and P_4S_3 in the phosphorus sulfide composition is defined as 100 mass%, the contained amount of said P_4S_{10} calculated from a solid ^{31}P-NMR spectrum is 70-99 mass%.

(57) 要約：硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物であって、P_4S_{10}およびP_4S_9を含み、当該硫化リン組成物中のP_4S_{10}、P_4S_9、P_4S_7およびP_4S_3の含有量の合計を１００質量％としたとき、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される上記P_4S_{10}の含有量が７０質量％以上９９質量％以下である硫化リン組成物。

［続葉有］

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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

— 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

明　細　書

発明の名称 ： 硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池は、一般的に、携帯電話やノートパソコン等の小型携帯機器の電源として使用されている。また、最近では小型携帯機器以外に、電気自動車や電力貯蔵等の電源としてもリチウムイオン電池は使用され始めている。

[0003] 現在市販されているリチウムイオン電池には、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されている。一方、電解液を固体電解質に替えて、電池を全固体化したリチウムイオン電池（以下、全固体型リチウムイオン電池とも呼ぶ。）は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] このような固体電解質に用いられる固体電解質材料としては、例えば、硫化物系無機固体電解質材料が知られている。

[0005] 特許文献１（特開２０１６－２７５４５号公報）には、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折測定における２θ＝２９．８６°±１．００°の位置にピークを有し、$Li_{2y+3}PS_4$（０．１≦ｙ≦０．１７５）の組成を有することを特徴とする硫化物系固体電解質材料が記載されている。

[0006] 特許文献２（国際公開第２０１６／０６７６３１号）には、下記式(１)に従う硫化リンを原料に用いる硫化物ガラスの製造方法が記載されている。

１００×Ａ／Ｂ≧３７…(１)

(式中、Ａは^{31}ＰＮＭＲスペクトル解析において、ピーク位置が５７．２ｐｐｍ以上５８．３ｐｐｍ以下、及び、６３．０ｐｐｍ以上６４．５ｐｐｍ以下の範囲に現れるピークのピーク面積を示し、Ｂは測定されるすべてのピークのピーク面積の合計を示す。)

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１６－２７５４５号公報

特許文献2：国際公開第２０１６／０６７６３１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 硫化物系無機固体電解質材料は、電気化学安定性およびリチウムイオン伝導性に優れているものの、電解液に比べたらリチウムイオン伝導性は劣っていた。

以上から、リチウムイオン電池に利用される硫化物系無機固体電解質材料は電気化学安定性を有しつつ、リチウムイオン伝導性のさらなる向上が求められている。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上できる硫化リン組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、リチウムイオン伝導性が向上した硫化物系無機固体電解質材料を提供するために鋭意検討した。その結果、硫化物系無機固体電解質材料を製造する際の原料として、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_{10}の含有量が特定の範囲である硫化リン組成物を用いると、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上できることを見出し、本発明に至った。

[0011] すなわち、本発明によれば、

硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物であって、

P_4S_{10}およびP_4S_9を含み、

当該硫化リン組成物中のP_4S_{10}、P_4S_9、P_4S_7およびP_4S_3の含有量の合計を１００質量％としたとき、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される上記P_4S_{10}の含有量が７０質量％以上９９質量％以下である硫化リン組成物が提供される。

[0012] また、本発明によれば、

上記硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含む、硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物が提供される。

[0013] さらに、本発明によれば、

上記硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理する工程を含む硫化物系無機固体電解質材料の製造方法が提供される。

[0014] さらに、本発明によれば、

上記硫化リン組成物を原料として用いて得られる硫化物系無機固体電解質材料が提供される。

[0015] さらに、本発明によれば、

上記硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質が提供される。

[0016] さらに、本発明によれば、

上記固体電解質を主成分として含む固体電解質膜が提供される。

[0017] さらに、本発明によれば、

正極活物質層を含む正極と、電解質層と、負極活物質層を含む負極とを備えたリチウムイオン電池であって、

上記正極活物質層、上記電解質層および上記負極活物質層のうち少なくとも一つが、上記硫化物系無機固体電解質材料を含むリチウムイオン電池が提供される。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上できる硫化リン組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る実施形態のリチウムイオン電池の構造の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には共通の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。数値範囲の「Ａ～Ｂ」は特に断りがなければ、Ａ以上Ｂ以下を表す。

[0021] ［硫化リン組成物］

はじめに、本実施形態に係る硫化リン組成物について説明する。

本実施形態に係る硫化リン組成物は、硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物（以下、硫化リン組成物とも呼ぶ。）であって、P_4S_{10}およびP_4S_9を含み、当該硫化リン組成物中のP_4S_{10}、P_4S_9、P_4S_7およびP_4S_3の含有量の合計を１００質量％としたとき、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_{10}の含有量が７０質量％以上９９質量％以下であり、７２質量％以上が好ましく、７５質量％以上がより好ましく、７７質量％以上がさらに好ましく、８０質量％以上が特に好ましい。

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_{10}の含有量の上限は特に限定されないが、９８質量％以下であってもよいし、９５質量％以下であってもよい。

[0022] 本実施形態に係る硫化リン組成物は、P_4S_{10}の含有量が上記下限値以上であることにより、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上させることができる。

この理由については必ずしも明らかではないが、本実施形態に係る硫化リン組成物はP_4S_{10}の含有量が相対的に多いため、P_4S_{10}と同等以下の沸点を有する硫化リン化合物（P_4S_9、P_4S_7、P_4S_3等）あるいは硫化リン重合体（不溶解性硫黄）の含有量が少なくなるからだと考えられる。

以上の理由から、本実施形態に係る硫化リン組成物は相対的に低沸点の硫化リン化合物あるいは硫化リン重合体の量が少ないため、本実施形態に係る硫化リン組成物を用いると、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を向上させることができると考えられる。

本実施形態において、P_4S_{10}の含有量が上記範囲内である硫化リン組成物

は、例えば、硫化リンの原料組成物に対し、真空加熱をおこなうことにより、硫化リン組成物中のP_4S_{10}と同等以下の沸点を有する硫化リン化合物（P_4S_9、P_4S_7、P_4S_3等）や硫化リン重合体の量を低下させる処理等をおこなうことで得ることが可能である。

[0023] 本実施形態に係る硫化リン組成物において、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_9の含有量が１質量％以上３０質量％以下であることが好ましい。固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_9の含有量の上限は好ましくは２８質量％以下であり、より好ましくは２５質量％以下であり、さらに好ましくは２３質量％以下であり、特に好ましくは２０質量％以下である。

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出されるP_4S_9の含有量の下限は特に限定されないが、２質量％以上であってもよいし、５質量％以上であってもよい。

[0024] 固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルは、例えば、以下の方法で測定できる。

はじめに、N_2ガスでパージしたグローボックス内で３．２ｍｍ径の測定用試料管に試験試料を充填し、外部磁場に対してマジック角（５４．７度）傾斜した状態で回転（Ｍａｇｉｃ　Ａｎｇｌｅ　Ｓｐｉｎｉｎｇ：ＭＡＳ）させ、以下の条件で測定をおこなう。

装置：（株）ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ製ＪＮＭ－ＥＣＡ－６００

観測周波数：２４２．９５ＭＨｚ

パルス幅：９０°パルス

パルス待ち時間：２８００秒

積算回数：６４回

測定モード：シングルパルス法

ＭＡＳ速度：１２ｋＨｚ

標準物質：$(NH_4)_2HPO_4$・１．３３ｐｐｍ

試験試料の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルにおいて検出されたピークについて、参考文献１「Hellmut Eckert, Cheryl S. Liang and Galen D. Stucky：^{31}P m

agic angle spinning NMR of crystalline phosphorous sulfides. Correlation of ^{31}P chemical shielding tensors with local environments, J. Phys. Chem, 1989, 93, 452-457」を参照し、下記のピーク帰属に基づいてガウス関数を用いた波形分離を実施し、各ピークの積分値を算出する。各成分に由来するピークの積分値は、含有するリンのモル数に比例する。そのため、得られた積分値と各成分の分子量より含有比率を算出することができる。

P_4S_{10}の化学シフトは４０～５２ｐｐｍ、P_4S_9の化学シフトは５２～７０ｐｐｍ、P_4S_7の化学シフトは８０～９０ｐｐｍ、９０～１００ｐｐｍ、１１０～１１５ｐｐｍ、P_4S_3の化学シフトは８０～９０ｐｐｍ、９０～１００ｐｐｍである。

[0025] 本実施形態に係る硫化リン組成物において、固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルを測定したとき、８０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下の範囲にピークが観察されないことが好ましい。すなわち、P_4S_7およびP_4S_3のピークが観察されないことが好ましい。これにより、硫化リン組成物中のP_4S_{10}の割合を高めることができ、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

[0026] 本実施形態に係る硫化リン組成物は、P_4S_{10}およびP_4S_9を含んでいる。本実施形態に係る硫化リン組成物中のP_4S_{10}およびP_4S_9の合計含有量は、得られる硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導性をより一層向上できる点から、９５質量％以上が好ましく、９７質量％以上がより好ましく、９８質量％以上がさらに好ましく、９９質量％以上がさらにより好ましい。本実施形態に係る硫化リン組成物中のP_4S_{10}およびP_4S_9の合計含有量の上限は特に限定されないが、例えば、１００質量％以下である。本実施形態に係る硫化リン組成物において、P_4S_{10}およびP_4S_9以外に含まれる可能性がある成分としては、P_4S_7、P_4S_3等が挙げられる。

[0027] 本実施形態に係る硫化リン組成物の性状としては、例えば粉末状を挙げることができる。後述する硫化物系無機固体電解質材料の製造は一般的には乾式でおこなわれるため、本実施形態に係る硫化リン組成物の性状が粉末状で

あると、硫化物系無機固体電解質材料の製造がより容易となる。

[0028] ［硫化リン組成物の製造方法］

次に、本実施形態に係る硫化リン組成物の製造方法について説明する。

本実施形態に係る硫化リン組成物の製造方法は、従来の硫化リン組成物の製造方法とは異なるものである。すなわち、P_4S_{10}の含有量が上記範囲内である硫化リン組成物は、硫化リンの原料組成物に対し、例えば真空加熱をおこなうことにより、硫化リン組成物中のP_4S_{10}と同等以下の沸点を有する硫化リン化合物（P_4S_9、P_4S_7、P_4S_3等）や硫化リン重合体（不溶解性硫黄）の量を低下させる処理等の製法上の工夫点を採用することによって初めて得ることができる。

ただし、本実施形態に係る硫化リン組成物の製造方法は、上記製法上の工夫点を採用することを前提に、例えば、具体的な製造条件は種々のものを採用することができる。

以下、本実施形態に係る硫化リン組成物の製造方法をより具体的に説明する。

[0029] 本実施形態に係る硫化リン組成物の製造方法は、例えば、以下の工程（X）および（Y）を含む。

工程（X）：硫化リンの原料組成物を準備する工程

工程（Y）：硫化リンの原料組成物を例えば真空加熱することにより、硫化リン組成物中のP_4S_{10}と同等以下の沸点を有する硫化リン化合物（P_4S_9、P_4S_7、P_4S_3等）や硫化リン重合体（不溶解性硫黄）の量を低下させる工程

[0030] はじめに、硫化リンの原料組成物を準備する。

原料として用いる硫化リンの原料組成物としては特に限定されず、市販されている五硫化二リン（P_4S_{10}）をそのまま用いてもよいし、一般的に公知の五硫化二リンの製造方法を用いて得られる硫化リンの原料組成物を用いてもよい。

[0031] 次いで、硫化リンの原料組成物を例えば真空加熱することにより、硫化リ

ン組成物中のP_4S_{10}と同等以下の沸点を有する硫化リン化合（P_4S_9、P_4S_7、P_4S_3等）や硫化リン重合体の量を低下させる。ここで、P_4S_{10}の含有量が上記範囲内になるまで真空加熱をおこなう。これにより、本実施形態に係る硫化リン組成物を得ることができる。ここで、硫化リンの原料組成物を例えば真空加熱した際に、蒸発せずに容器の底部に溜まった成分が、通常、本実施形態に係る硫化リン組成物である。

[0032] 上記硫化リンの原料組成物を真空加熱するときの圧力や加熱温度、処理時間等の条件は、硫化リンの原料組成物の処理量によって適宜決定することができる。

上記硫化リンの原料組成物を真空加熱する際の真空加熱装置内の圧力は、例えば－０．０１ＭＰａ以下であり、－０．０７ＭＰａ以下であることが好ましい。

上記硫化リンの原料組成物を真空加熱する際の加熱温度は、例えば２２０℃以上５００℃以下であり、２５０℃以上３５０℃以下であることが好ましい。

上記硫化リンの原料組成物を真空加熱する時間は、例えば０．５時間以上２４時間以下であり、好ましくは１時間以上５時間以下である。

[0033] ［硫化物系無機固体電解質材料］

以下、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料について説明する。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、本実施形態に係る硫化リン組成物を原料として用いて得ることができる。

[0034] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、構成元素としてＬｉ、ＰおよびＳを含むことが好ましい。

また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性、電気化学的安定性、水分や空気中での安定性および取り扱い性等をより一層向上させる観点から、当該硫化物系無機固体電解質材料中の上記Ｐの含有量に対する上記Ｌｉの含有量のモル比Ｌｉ／Ｐが好ましくは１．０以

上５．０以下であり、より好ましくは２．０以上４．０以下であり、さらに好ましくは２．５以上３．８以下であり、さらにより好ましくは２．８以上３．６以下であり、さらにより好ましくは３．０以上３．５以下であり、さらにより好ましくは３．１以上３．４以下、特に好ましくは３．１以上３．３以下であり、そして上記Ｐの含有量に対する上記Ｓの含有量のモル比Ｓ／Ｐが、好ましくは２．０以上６．０以下であり、より好ましくは３．０以上５．０以下であり、さらに好ましくは３．５以上４．５以下であり、さらにより好ましくは３．８以上４．２以下、さらにより好ましくは３．９以上４．１以下、特に好ましくは４．０である。

ここで、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料中のＬｉ、ＰおよびＳの含有量は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析やＸ線分析により求めることができる。

[0035] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、２７．０℃、印加電圧１０ｍＶ、測定周波数域０．１Ｈｚ～７ＭＨｚの測定条件における交流インピーダンス法による硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度は、好ましくは０．５×１０$^{-3}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、より好ましくは０．６×１０$^{-3}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、さらに好ましくは０．８×１０$^{-3}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、特に好ましくは１．０×１０$^{-3}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上である。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度が上記下限値以上であると、電池特性により一層優れたリチウムイオン電池を得ることができる。さらに、このような硫化物系無機固体電解質材料を用いると、入出力特性により一層優れたリチウムイオン電池を得ることができる。

[0036] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状を挙げることができる。

本実施形態に係る粒子状の硫化物系無機固体電解質材料は特に限定されないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量基準粒度分布における平均粒子径d_{50}が、好ましくは１μｍ以上１００μｍ以下であり、より好ま

しくは３μｍ以上８０μｍ以下、さらに好ましくは５μｍ以上６０μｍ以下である。

硫化物系無機固体電解質材料の平均粒子径d_{50}を上記範囲内とすることにより、良好なハンドリング性を維持すると共にリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。

[0037] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は電気化学的安定性に優れていることが好ましい。ここで、電気化学的安定性とは、例えば、広い電圧範囲で酸化還元されにくい性質をいう。より具体的には、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料において、温度２５℃、掃引電圧範囲０～５Ｖ、電圧掃引速度５ｍＶ／秒の条件で測定される硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値が０．５０μＡ以下であることが好ましく、０．２０μＡ以下であることがより好ましく、０．１０μＡ以下であることがさらに好ましく、０．０５μＡ以下であることがさらにより好ましく、０．０３μＡ以下であることが特に好ましい。

硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値が上記上限値以下であると、リチウムイオン電池内での硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解を抑制することができるため好ましい。

硫化物系無機固体電解質材料の酸化分解電流の最大値の下限値は特に限定されないが、例えば、０．０００１μＡ以上である。

[0038] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン電池に用いられることが好ましい。より具体的には、リチウムイオン電池における正極活物質層、負極活物質層、電解質層等に使用される。さらに、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、全固体型リチウムイオン電池を構成する正極活物質層、負極活物質層、固体電解質層等に好適に用いられ、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に特に好適に用いられる。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を適用した全固体型リチウ

ムイオン電池の例としては、正極と、固体電解質層と、負極とがこの順番に積層されたものが挙げられる。

[0039] ［硫化物系無機固体電解質材料の製造方法］

次に、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法について説明する。

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、例えば、本実施形態に係る硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含む硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理する工程を含む。

より具体的には、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、例えば、以下の工程（Ａ）および（Ｂ）を含む製造方法により得ることができる。また、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、必要に応じて、以下の工程（Ｃ）および工程（Ｄ）をさらに含んでもよい。

工程（Ａ）：本実施形態に係る硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含む硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を準備する工程

工程（Ｂ）：硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理することにより、原料である硫化リン組成物および硫化リチウムを化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程

工程（Ｃ）得られたガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱し、少なくとも一部を結晶化する工程

工程（Ｄ）：得られた硫化物系無機固体電解質材料を粉砕、分級、または造粒する工程

[0040] （硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を準備する工程（Ａ））

はじめに、原料である本実施形態に係る硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含み、必要に応じて窒化リチウムをさらに含む硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を準備する。ここで、原料組成物中の各原料の混合比は、得られる硫化物系無機固体電解質材料が所望の組成比になるように調整する。

各原料を混合する方法としては各原料を均一に混合できる混合方法であれ

ば特に限定されないが、例えば、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、打撃粉砕装置、ミキサー（パグミキサー、リボンミキサー、タンブラーミキサー、ドラムミキサー、Ｖ型混合器等）、ニーダー、２軸ニーダー、気流粉砕機、クラッシャー、回転刃式の粉砕機等を用いて混合することができる。

各原料を混合するときの攪拌速度や処理時間、温度、反応圧力、混合物に加えられる重力加速度等の混合条件は、混合物の処理量によって適宜決定することができる。

[0041] 原料として用いる硫化リチウムとしては特に限定されず、市販されている硫化リチウムを使用してもよいし、例えば、水酸化リチウムと硫化水素との反応により得られる硫化リチウムを使用してもよい。高純度な硫化物系無機固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない硫化リチウムを使用することが好ましい。

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。

[0042] 原料としては窒化リチウムを用いてもよい。ここで、窒化リチウム中の窒素はN_2として系内に排出されるため、原料である無機化合物として窒化リチウムを利用することで、構成元素としてＬｉ、Ｐ、およびＳを含む硫化物系無機固体電解質材料に対し、Ｌｉ組成のみを増加させることが可能となる。

本実施形態に係る窒化リチウムとしては特に限定されず、市販されている窒化リチウム（例えば、Li_3N等）を使用してもよいし、例えば、金属リチウム（例えば、Ｌｉ箔）と窒素ガスとの反応により得られる窒化リチウムを使用してもよい。高純度な固体電解質材料を得る観点および副反応を抑制する観点から、不純物の少ない窒化リチウムを使用することが好ましい。

[0043] （ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る工程（Ｂ））

つづいて、硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理することにより、原料である硫化リン組成物および硫化リチウムを化学反応させながらガラス化して、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を得る。

[0044] ここで、機械的処理は、２種以上の無機化合物を機械的に衝突させること

により、化学反応させながらガラス化させることができるものであり、例えば、メカノケミカル処理等が挙げられる。ここで、メカノケミカル処理とは、対象の組成物にせん断力や衝突力のような機械的エネルギーを加えつつガラス化する方法である。

また、工程（Ｂ）において、メカノケミカル処理は、水分や酸素を高いレベルで除去した環境下を実現しやすい観点から、乾式メカノケミカル処理であることが好ましい。

メカノケミカル処理を用いると、各原料を微粒子状に粉砕しながら混合することができるため、各原料の接触面積を大きくすることができる。それにより、各原料の反応を促進することができるため、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料をより一層効率良く得ることができる。

[0045] ここで、メカノケミカル処理とは、混合対象に、せん断力、衝突力または遠心力のような機械的エネルギーを加えつつガラス化する方法である。メカノケミカル処理によるガラス化をおこなう装置（以下、ガラス化装置と呼ぶ。）としては、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル、ロールミル等の粉砕・分散機；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉砕装置；高圧型グライディングロール；ローラ式竪型ミルやボール式竪型ミル等の竪型ミル等が挙げられる。これらの中でも、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観点から、ボールミルおよびビーズミルが好ましく、ボールミルが特に好ましい。また、連続生産性に優れている観点から、ロールミル；削岩機や振動ドリル、インパクトドライバ等で代表される回転（せん断応力）および打撃（圧縮応力）を組み合わせた機構からなる回転・打撃粉砕装置；高圧型グライディングロール；ローラ式竪型ミルやボール式竪型ミル等の竪型ミル等が好ましい。

[0046] 硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理するときの回転速度や処理時間、温度、反応圧力、原料無機組成物に加えられる重力加速度等

の混合条件は、原料無機組成物の種類や処理量によって適宜決定することができる。一般的には、回転速度が速いほど、ガラスの生成速度は速くなり、処理時間が長いほどガラスへの転化率は高くなる。

通常は、線源としてＣｕＫα線を用いたＸ線回折分析をしたとき、原料由来の回折ピークが消失または低下していたら、硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物はガラス化され、所望の硫化物系無機固体電解質材料が得られていると判断することができる。

[0047] ここで、工程（Ｂ）では、２７．０℃、印加電圧１０ｍＶ、測定周波数域０．１Ｈｚ～７ＭＨｚの測定条件における交流インピーダンス法による硫化物系無機固体電解質材料のリチウムイオン伝導度が、好ましくは１．０×１０$^{-4}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、より好ましくは２．０×１０$^{-4}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、さらに好ましくは３．０×１０$^{-4}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上、特に好ましくは４．０×１０$^{-4}$Ｓ・ｃｍ$^{-1}$以上となるまでガラス化処理をおこなうことが好ましい。これにより、リチウムイオン伝導性により一層優れた硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

[0048]（硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化する工程（Ｃ））

つづいて、得られたガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱することにより、硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化して、ガラスセラミックス状態（結晶化ガラスとも呼ばれる。）の硫化物系無機固体電解質材料を生成する。こうすることにより、より一層リチウムイオン伝導性に優れた硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

すなわち、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料は、リチウムイオン伝導性に優れる点から、ガラスセラミックス状態（結晶化ガラス状態）が好ましい。

[0049] ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱する際の温度としては、２２０℃以上５００℃以下の範囲内であることが好ましく、２５０℃以上３５０℃以下の範囲内であることがより好ましい。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱する時間は、所望のガラ

スセラミックス状態の硫化物系無機固体電解質材料が得られる時間であれば特に限定されるものではないが、例えば、０．５時間以上２４時間以下の範囲内であり、好ましくは１時間以上３時間以下である。加熱の方法は特に限定されるものではないが、例えば、焼成炉を用いる方法を挙げることができる。なお、このような加熱する際の温度、時間等の条件は、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

[0050] また、ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料の加熱は、例えば、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、硫化物系無機固体電解質材料の劣化（例えば、酸化）を防止することができる。

ガラス状態の硫化物系無機固体電解質材料を加熱するときの不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等が挙げられる。これらの不活性ガスは、製品への不純物の混入を防止するために、高純度である程好ましく、また、水分の接触を避けるために、露点が－３０℃以下であることが好ましく、－７０℃以下であることがより好ましく、－８０℃以下であることが特に好ましい。混合系への不活性ガスの導入方法としては、混合系内が不活性ガス雰囲気で満たされる方法であれば特に限定されないが、不活性ガスをパージする方法、不活性ガスを一定量導入し続ける方法等が挙げられる。

[0051] （粉砕、分級、または造粒する工程（Ｄ））

本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法では、必要に応じて、得られた硫化物系無機固体電解質材料を粉砕、分級、または造粒する工程をさらにおこなってもよい。例えば、粉砕により微粒子化し、その後、分級操作や造粒操作によって粒子径を調整することにより、所望の粒子径を有する硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。上記粉砕方法としては特に限定されず、ミキサー、気流粉砕、乳鉢、回転ミル、コーヒーミル等公知の粉砕方法を用いることができる。また、上記分級方法としては特に限定されず、篩等公知の方法を用いることができる。

これらの粉砕または分級は、空気中の水分との接触を防ぐことができる点から、不活性ガス雰囲気下または真空雰囲気下で行うことが好ましい。

[0052] 本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を得るためには、上記の各工程を適切に調整することが重要である。ただし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の製造方法は、上記のような方法には限定されず、種々の条件を適切に調整することにより、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を得ることができる。

[0053] ［固体電解質］

つぎに、本実施形態に係る固体電解質について説明する。本実施形態に係る固体電解質は、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む。

そして、本実施形態に係る固体電解質は特に限定されないが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料以外の成分として、例えば、本発明の目的を損なわない範囲内で、上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含んでもよい。

[0054] 本実施形態に係る固体電解質は上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含んでいてもよい。本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料としては、イオン伝導性および絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。例えば、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の硫化物系無機固体電解質材料、酸化物系無機固体電解質材料、その他のリチウム系無機固体電解質材料等の無機固体電解質材料；ポリマー電解質等の有機固体電解質材料を挙げることができる。

[0055] 前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる硫化物系無機固体電解質材料としては、例えば、$Li_2S-P_4S_{10}$材料、Li_2S-SiS_2材料、Li_2S-GeS_2材料、$Li_2S-Al_2S_3$材料、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$材料、$Li_2S-P_4S_{10}-GeS_2$材料、$Li_2S-Li_2O-P_4S_{10}-SiS_2$材料、$Li_2S-GeS_2-P_4S_{10}-SiS_2$材料

、$Li_2S-SnS_2-P_4S_{10}-SiS_2$材料、$Li_2S-P_4S_{10}-Li_3N$材料、$Li_2S_{2+X}-P_4S_3$材料、$Li_2S-P_4S_{10}-P_4S_3$材料等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

これらの中でも、リチウムイオン伝導性に優れ、かつ広い電圧範囲で分解等を起こさない安定性を有する点から、$Li_2S-P_4S_{10}$材料が好ましい。ここで、例えば、$Li_2S-P_4S_{10}$材料とは、少なくともLi_2S（硫化リチウム）とP_4S_{10}とを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得られる固体電解質材料を意味する。

ここで、本実施形態において、硫化リチウムには多硫化リチウムも含まれる。

[0056] 上記酸化物系無機固体電解質材料としては、例えば、$LiTi_2(PO_4)_3$、$LiZr_2(PO_4)_3$、$LiGe_2(PO_4)_3$等のＮＡＳＩＣＯＮ型、$(La_{0.5+x}Li_{0.5-3x})TiO_3$等のペロブスカイト型、$Li_2O-P_2O_5$材料、$Li_2O-P_2O_5-Li_3N$材料等が挙げられる。

その他のリチウム系無機固体電解質材料としては、例えば、ＬｉＰＯＮ、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$、Li_3PO_4、$LiPO_{4-x}N_x$（ｘは０＜ｘ≦１）、ＬｉＮ、ＬｉＩ、ＬＩＳＩＣＯＮ等が挙げられる。

さらに、これらの無機固体電解質の結晶を析出させて得られるガラスセラミックスも無機固体電解質材料として用いることができる。

[0057] 上記有機固体電解質材料としては、例えば、ドライポリマー電解質、ゲル電解質等のポリマー電解質を用いることができる。

ポリマー電解質としては、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。

[0058] ［固体電解質膜］

次に、本実施形態に係る固体電解質膜について説明する。

本実施形態に係る固体電解質膜は、前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質を主成分として含む。

[0059] 本実施形態に係る固体電解質膜は、例えば、全固体型リチウムイオン電池を構成する固体電解質層に用いられる。

本実施形態に係る固体電解質膜を適用した全固体型リチウムイオン電池の例としては、正極と、固体電解質層と、負極とがこの順番に積層されたものが挙げられる。この場合、固体電解質層が固体電解質膜により構成されたものである。

[0060] 本実施形態に係る固体電解質膜の平均厚みは、好ましくは５μｍ以上５００μｍ以下であり、より好ましくは１０μｍ以上２００μｍ以下であり、さらに好ましくは２０μｍ以上１００μｍ以下である。上記固体電解質膜の平均厚みが上記下限値以上であると、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。また、上記固体電解質膜の平均厚みが上記上限値以下であると、固体電解質膜のインピーダンスをより一層低下させることができる。その結果、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性をより一層向上できる。

[0061] 本実施形態に係る固体電解質膜は、前述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む粒子状の固体電解質の加圧成形体であることが好ましい。すなわち、粒子状の固体電解質を加圧し、固体電解質材料同士のアンカー効果で一定の強度を有する固体電解質膜とすることが好ましい。

加圧成形体とすることにより、固体電解質同士の結合が起こり、得られる固体電解質膜の強度はより一層高くなる。その結果、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。

[0062] 本実施形態に係る固体電解質膜中の上記した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の含有量は、固体電解質膜の全体を１００質量％としたとき、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、さらに好ましくは７０質量％以上、さらにより好ましくは８０質量％以上、特に好ましくは９０質量％以上である。これにより、固体電解質間の接触性が改善され、固体電解質膜の界面接触抵抗を低下させることができる。その結果、固体電解質膜のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。そ

して、このようなリチウムイオン伝導性に優れた固体電解質膜を用いることにより、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性をより一層向上できる。

本実施形態に係る固体電解質膜中の上記した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料の含有量の上限は特に限定されないが、例えば、１００質量％以下である。

[0063] 固体電解質膜の平面形状は、特に限定されず、電極や集電体の形状に合わせて適宜選択することが可能であるが、例えば、矩形とすることができる。

[0064] また、本実施形態に係る固体電解質膜にはバインダー樹脂が含まれてもよいが、バインダー樹脂の含有量は、固体電解質膜の全体を１００質量％としたとき、好ましくは０．５質量％未満、より好ましくは０．１質量％以下、さらに好ましくは０．０５質量％以下、さらにより好ましくは０．０１質量％以下である。また、本実施形態に係る固体電解質膜は、バインダー樹脂を実質的に含まないことがさらにより好ましく、バインダー樹脂を含まないことが最も好ましい。

これにより、固体電解質間の接触性が改善され、固体電解質膜の界面接触抵抗を低下させることができる。その結果、固体電解質膜のリチウムイオン伝導性をより一層向上させることができる。そして、このようなリチウムイオン伝導性に優れた固体電解質膜を用いることにより、得られる全固体型リチウムイオン電池の電池特性を向上できる。

なお、「バインダー樹脂を実質的に含まない」とは、本実施形態の効果が損なわれない程度には含有してもよいことを意味する。また、固体電解質層と正極または負極との間に粘着性樹脂層を設ける場合、固体電解質層と粘着性樹脂層との界面近傍に存在する粘着性樹脂層由来の粘着性樹脂は、「固体電解質膜中のバインダー樹脂」から除かれる。

[0065] 上記バインダー樹脂とは無機固体電解質材料間を結着させるために、リチウムイオン電池に一般的に使用される結着剤のことをいい、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテト

ラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリイミド等が挙げられる。

[0066] 本実施形態に係る固体電解質膜は、例えば、粒子状の固体電解質を金型のキャビティ表面上または基材表面上に膜状に堆積させ、次いで、膜状に堆積した固体電解質を加圧することにより得ることができる。

上記固体電解質を加圧する方法は特に限定されず、例えば、金型のキャビティ表面上に粒子状の固体電解質を堆積させた場合は金型と押し型によるプレス、粒子状の固体電解質を基材表面上に堆積させた場合は金型と押し型によるプレスやロールプレス、平板プレス等を用いることができる。

固体電解質を加圧する圧力は、例えば、１０ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下である。

[0067] また、必要に応じて、膜状に堆積した無機固体電解質を加圧するとともに加熱してもよい。加熱加圧を行えば固体電解質同士の融着・結合が起こり、得られる固体電解質膜の強度はより一層高くなる。その結果、固体電解質の欠落や、固体電解質膜表面のクラックの発生をより一層抑制できる。

固体電解質を加熱する温度は、例えば、４０℃以上５００℃以下である。

[0068] ［リチウムイオン電池］

図１は、本発明に係る実施形態のリチウムイオン電池１００の構造の一例を示す断面図である。

本実施形態に係るリチウムイオン電池１００は、例えば、正極活物質層１０１を含む正極１１０と、電解質層１２０と、負極活物質層１０３を含む負極１３０とを備えている。そして、正極活物質層１０１、負極活物質層１０３および電解質層１２０の少なくとも一つが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含有する。また、正極活物質層１０１、負極活物質層１０３および電解質層１２０のすべてが、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含有していることが好ましい。なお、本実施形態では特に断りがなければ、正極活物質を含む層を正極活物質層１０１と呼ぶ。正極１１０は、必要に応じて、正極活物質層１０１に加えて集電体１０５をさらに含ん

でもよいし、集電体１０５を含まなくてもよい。また、本実施形態では特に断りがなければ、負極活物質を含む層を負極活物質層１０３と呼ぶ。負極１３０は、必要に応じて、負極活物質層１０３に加えて集電体１０５をさらに含んでもよいし、集電体１０５を含まなくてもよい。

本実施形態に係るリチウムイオン電池１００の形状は特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状が挙げられる。

[0069] 本実施形態に係るリチウムイオン電池１００は、一般的に公知の方法に準じて製造される。例えば、正極１１０、電解質層１２０および負極１３０を重ねたものを、円筒型、コイン型、角型、フィルム型その他任意の形状に形成し、必要に応じて、非水電解液を封入することにより作製される。

[0070] （正極）

正極１１０は特に限定されず、リチウムイオン電池に一般的に用いられているものを使用することができる。正極１１０は特に限定されないが、一般的に公知の方法に準じて製造することができる。例えば、正極活物質を含む正極活物質層１０１をアルミ箔等の集電体１０５の表面に形成することにより得ることができる。

正極活物質層１０１の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0071] 正極活物質層１０１は正極活物質を含む。

正極活物質としては特に限定されず一般的に公知のものを使用することができる。例えば、リチウムコバルト酸化物（$LiCoO_2$）、リチウムニッケル酸化物（$LiNiO_2$）、リチウムマンガン酸化物（$LiMn_2O_4$）、固溶体酸化物（Li_2MnO_3－$LiMO_2$（M＝Co、Ni等））、リチウム－マンガン－ニッケル酸化物（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）、オリビン型リチウムリン酸化物（$LiFePO_4$）等の複合酸化物；ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子；Li_2S、CuS、Li－Cu－S化合物、TiS_2、FeS、MoS_2、Li－Mo－S化合物、Li－Ti－S化合物、Li

－Ｖ－Ｓ化合物、Ｌｉ－Ｆｅ－Ｓ化合物等の硫化物系正極活物質；硫黄を含浸したアセチレンブラック、硫黄を含浸した多孔質炭素、硫黄と炭素の混合粉等の硫黄を活物質とした材料；等を用いることができる。これらの正極活物質は１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

これらの中でも、より高い放電容量密度を有し、かつ、サイクル特性により優れる観点から、硫化物系正極活物質が好ましく、Ｌｉ－Ｍｏ－Ｓ化合物、Ｌｉ－Ｔｉ－Ｓ化合物、Ｌｉ－Ｖ－Ｓ化合物から選択される一種または二種以上がより好ましい。

[0072] ここで、Ｌｉ－Ｍｏ－Ｓ化合物は構成元素としてＬｉ、Ｍｏ、およびＳを含んでいるものであり、通常は原料であるモリブデン硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

また、Ｌｉ－Ｔｉ－Ｓ化合物は構成元素としてＬｉ、Ｔｉ、およびＳを含んでいるものであり、通常は原料であるチタン硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

Ｌｉ－Ｖ－Ｓ化合物は構成元素としてＬｉ、Ｖ、およびＳを含んでいるものであり、通常は原料であるバナジウム硫化物および硫化リチウムを含む無機組成物を機械的処理により互いに化学反応させることにより得ることができる。

[0073] 正極活物質層１０１は特に限定されないが、上記正極活物質以外の成分として、例えば、バインダー樹脂、増粘剤、導電助剤、固体電解質材料等から選択される１種以上の材料を含んでもよい。以下、各材料について説明する。

[0074] 正極活物質層１０１は、正極活物質同士および正極活物質と集電体１０５とを結着させる役割をもつバインダー樹脂を含んでもよい。

本実施形態に係るバインダー樹脂はリチウムイオン電池に使用可能な通常

のバインダー樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン・ブタジエン系ゴム、ポリイミド等が挙げられる。これらのバインダーは一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0075] 正極活物質層１０１は、塗布に適したスラリーの流動性を確保する点から、増粘剤を含んでもよい。増粘剤としてはリチウムイオン電池に使用可能な通常の増粘剤であれば特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリカルボン酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマー等が挙げられる。これらの増粘剤は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0076] 正極活物質層１０１は、正極１１０の導電性を向上させる観点から、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としてはリチウムイオン電池に使用可能な通常の導電助剤であれば特に限定されないが、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、気相法炭素繊維等の炭素材料が挙げられる。

[0077] 本実施形態に係る正極は上述した本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質を含んでいてもよいし、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料を含む固体電解質を含んでいてもよい。本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料とは異なる種類の固体電解質材料としては、イオン伝導性および絶縁性を有するものであれば特に限定されないが、一般的にリチウムイオン電池に用いられるものを用いることができる。例えば、硫化物系無機固体電解質材料、酸化物系無機固体電解質材料、その他のリチウム系無機固体電解質材料等の無機固体電解質材料；ポリマー電解質等の有機固体電解質材料を挙げることができる。より具体的には、本実施形態に係る固体電解質の説明で挙げた無機固体電解

質材料を用いることができる。

[0078] 正極活物質層１０１中の各種材料の配合割合は、電池の使用用途等に応じて、適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0079] （負極）

負極１３０は特に限定されず、リチウムイオン電池に一般的に用いられているものを使用することができる。負極１３０は特に限定されないが、一般的に公知の方法に準じて製造することができる。例えば、負極活物質を含む負極活物質層１０３を銅等の集電体１０５の表面に形成することにより得ることができる。

負極活物質層１０３の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0080] 負極活物質層１０３は負極活物質を含む。

上記負極活物質としては、リチウムイオン電池の負極に使用可能な通常の負極活物質であれば特に限定されないが、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；リチウム、リチウム合金、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金属系材料；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；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。これらの負極活物質は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0081] 負極活物質層１０３は特に限定されないが、上記負極活物質以外の成分として、例えば、バインダー樹脂、増粘剤、導電助剤、固体電解質材料等から選択される１種以上の材料を含んでもよい。これらの材料としては、特に限定はされないが、例えば、上述した正極１１０に用いる材料と同様のものを挙げることができる。

負極活物質層１０３中の各種材料の配合割合は、電池の使用用途等に応じて、適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0082]（電解質層）

次に、電解質層１２０について説明する。電解質層１２０は、正極活物質層１０１および負極活物質層１０３の間に形成される層である。

電解質層１２０とは、セパレーターに非水電解液を含浸させたものや、固体電解質を含む固体電解質層が挙げられる。

[0083] 本実施形態に係るセパレーターとしては正極１１０と負極１３０を電気的に絶縁させ、リチウムイオンを透過する機能を有するものであれば特に限定されないが、例えば、多孔性膜を用いることができる。

[0084] 多孔性膜としては微多孔性高分子フィルムが好適に使用され、材質としてポリオレフィン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル等が挙げられる。特に、多孔性ポリオレフィンフィルムが好ましく、具体的には多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

[0085] 上記非水電解液とは、電解質を溶媒に溶解させたものである。

上記電解質としては、公知のリチウム塩がいずれも使用でき、活物質の種類に応じて選択すればよい。例えば、$LiClO_4$、$LiBF_6$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、$LiAlCl_4$、LiCl、LiBr、$LiB(C_2H_5)_4$、CF_3SO_3Li、CH_3SO_3Li、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、低級脂肪酸カルボン酸リチウム等が挙げられる。

[0086] 上記電解質を溶解する溶媒としては、電解質を溶解させる液体として通常用いられるものであれば特に限定されず、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）等のカーボネー

ト類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等のラクトン類；トリメトキシメタン、１，２－ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、２－エトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン等のオキソラン類；アセトニトリル、ニトロメタン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の有機酸エステル類；リン酸トリエステルやジグライム類；トリグライム類；スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類；３－メチル－２－オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類；１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類；等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0087] 本実施形態に係る固体電解質層は、正極活物質層１０１および負極活物質層１０３の間に形成される層であり、固体電解質材料を含む固体電解質により形成される層である。固体電解質層に含まれる固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、本実施形態においては、本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質であることが好ましい。

本実施形態に係る固体電解質層における固体電解質の含有量は、所望の絶縁性が得られる割合であれば特に限定されるものではないが、例えば、１０体積％以上１００体積％以下の範囲内、中でも、５０体積％以上１００体積％以下の範囲内であることが好ましい。特に、本実施形態においては、固体電解質層が本実施形態に係る硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質のみから構成されていることが好ましい。

[0088] また、本実施形態に係る固体電解質層は、バインダー樹脂を含有していてもよい。バインダー樹脂を含有することにより、可撓性を有する固体電解質層を得ることができる。バインダー樹脂としては、例えば、ポリテトラフル

オロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素含有結着材を挙げることができる。固体電解質層の厚さは、例えば、０．１μｍ以上１０００μｍ以下の範囲内、中でも、０．１μｍ以上３００μｍ以下の範囲内であることが好ましい。

[0089] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0091] ［１］測定方法

はじめに、以下の実施例および比較例における測定方法を説明する。

[0092] （１）粒度分布

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（マルバーン社製、マスターサイザー３０００）を用いて、レーザー回折法により、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料の粒度分布を測定した。測定結果から、硫化物系無機固体電解質材料について、重量基準の累積分布における５０％累積時の粒径（d_{50}、平均粒子径）を求めた。

[0093] （２）固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定

実施例および比較例で得られた硫化リン組成物に対して、次のようにして固体^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定をそれぞれ行った。

はじめに、N_2ガスでパージしたグローボックス内で３．２ｍｍ径の測定用試料管に試験試料を充填し、外部磁場に対してマジック角（５４．７度）傾斜した状態で回転（Ｍａｇｉｃ　Ａｎｇｌｅ　Ｓｐｉｎｉｎｇ：ＭＡＳ）させ、以下の条件で測定をおこなった。

装置：（株）ＪＥＯＬ　ＲＥＳＯＮＡＮＣＥ製ＪＮＭ－ＥＣＡ－６００

観測周波数：２４２．９５ＭＨｚ

パルス幅：９０°パルス

パルス待ち時間：２８００秒

積算回数：６４回

測定モード：シングルパルス法

ＭＡＳ速度：１２ｋＨｚ

標準物質：（NH_4）$_2HPO_4$・１．３３ｐｐｍ

試験試料の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルにおいて検出されたピークについて、参考文献１「Hellmut Eckert, Cheryl S. Liang and Galen D. Stucky：^{31}P magic angle spinning NMR of crystalline phosphorous sulfides. Correlation of ^{31}P chemical shielding tensors with local environments, J. Phys. Chem, 1989, 93, 452-457」を参照し、下記のピーク帰属に基づいてガウス関数を用いた波形分離を実施し、各ピークの積分値を算出した。得られた積分値と各成分の分子量より含有比率を算出した。

P_4S_{10}の化学シフトは４０～５２ｐｐｍ、P_4S_9の化学シフトは５２～７０ｐｐｍ、P_4S_7の化学シフトは８０～９０ｐｐｍ、９０～１００ｐｐｍ、１１０～１１５ｐｐｍ、P_4S_3の化学シフトは８０～９０ｐｐｍ、９０～１００ｐｐｍである。

[0094] （３）硫化物系無機固体電解質材料の組成比率の測定

ＩＣＰ発光分光分析装置（セイコーインスツルメント社製、ＳＰＳ３０００）を用いて、ＩＣＰ発光分光分析法により測定し、実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料中のＬｉ、ＰおよびＳの質量％をそれぞれ求め、それに基づいて、各元素のモル比をそれぞれ計算した。

[0095] （４）リチウムイオン伝導度の測定

実施例および比較例で得られた硫化物系無機固体電解質材料に対して、交流インピーダンス法によるリチウムイオン伝導度の測定をおこなった。

リチウムイオン伝導度の測定はバイオロジック社製、ポテンショスタット／ガルバノスタットＳＰ－３００を用いた。試料の大きさは直径９．５ｍｍ、厚さ１．２～２．０ｍｍ、測定条件は、印加電圧１０ｍＶ、測定温度２７

．０℃、測定周波数域０．１Ｈｚ～７ＭＨｚ、電極はＬｉ箔とした。

ここで、リチウムイオン伝導度測定用の試料としては、プレス装置を用いて、実施例および比較例で得られた粉末状の硫化物系無機固体電解質材料１５０ｍｇを２７０ＭＰａ、１０分間プレスして得られる直径９．５ｍｍ、厚さ１．２～２．０ｍｍの板状の硫化物系無機固体電解質材料を用いた。

[0096] ［２］固体電解質材料の製造

硫化物系無機固体電解質材料を以下の手順で作製した。

原料には、Li_2S（古河機械金属社製、純度９９．９％）およびLi_3N（古河機械金属社製）を使用し、硫化リンとしては実施例および比較例で得られた硫化リン組成物をそれぞれ使用した。

はじめに、グローブボックス内に回転刃式の粉砕機およびアルミナ製のポット（内容積４００ｍＬ）を配置し、次いで、グローブボックス内に対して、ガス精製装置を通じて得られた高純度のドライアルゴンガス（H_2O＜１ｐｐｍ、O_2＜１ｐｐｍ）の注入および真空脱気を３回おこなった。

次いで、グローブボックス内で、回転刃式の粉砕機（回転数１８０００ｒｐｍ）を用いて、Li_2S粉末と硫化リン組成物とLi_3N粉末（Li_2S：硫化リン組成物：Li_3N＝７１．１：２３．７：５．３（モル％））の合計５ｇの混合（混合１０秒および静置１０秒の操作を１０回（累計混合時間：１００秒））をおこなうことにより、原料無機組成物を調製した。

[0097] つづいて、グローブボックス内のアルミナ製のポット（内容積４００ｍＬ）の内部に、原料無機組成物と直径１０ｍｍのZrO_2ボール５００ｇとを投入し、ポットを密閉した。

次いで、グローブボックス内から、アルミナ製のポットを取り出し、メンブレンエアドライヤーを通して導入した乾燥したドライエアーの雰囲気下に設置したボールミル機にアルミナ製のポットを取り付け、１２０ｒｐｍで５００時間メカノケミカル処理し、原料無機組成物のガラス化をおこなった。４８時間混合する毎にグローブボックス内でポットの内壁についた粉末を掻き落とし、密封後、乾燥した大気雰囲気下でミリングを継続した。

次いで、グローブボックス内にアルミナ製のポットを入れ、得られた粉末をアルミナ製のポットからカーボンるつぼに移し、グローブボックス内に設置した加熱炉で２９０℃、２時間のアニール処理をおこなった。

得られた硫化物系無機固体電解質材料について各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0098] ［３］硫化リン組成物の製造

＜実施例１＞

硫化リンの原料組成物１として、ＬＩＡＯＮＩＮＧ　ＲＵＩＸＩＮＧ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＧＲＯＵＰ社製の五硫化二リン（製品名：ＳＵＰＥＲＩＯＲ　ＧＲＡＤＥ　Ｐｏｗｄｅｒ）を用いた。

次いで、硫化リンの原料組成物１を石英容器に入れて真空加熱装置（古河機械金属社製）にセットした。次いで、－０．０９４ＭＰａの減圧下で、３００℃、２時間真空加熱した。次いで、石英容器の底部に溜まった成分を採取し、硫化リン組成物１を得た。得られた硫化リン組成物１に対して各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0099] ＜実施例２＞

硫化リンの原料組成物２として、Ｐｅｒｉｍｅｔｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ社製の五硫化二リン（製品名：Ｎｏｒｍａｌ　Ｓ）を用いた。

次いで、硫化リンの原料組成物２を石英容器に入れて真空加熱装置（古河機械金属社製）にセットした。次いで、－０．０９４ＭＰａの減圧下で、３００℃、２時間真空加熱した。次いで、石英容器の底部に溜まった成分を採取し、硫化リン組成物２を得た。得られた硫化リン組成物２に対して各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0100] ＜実施例３＞

硫化リンの原料組成物３として、Ｐｅｒｉｍｅｔｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ社製の五硫化二リン（製品名：Ｓｐｅｃｉａｌ　Ｓ）を用いた。

次いで、硫化リンの原料組成物を石英容器に入れて真空加熱装置（古河機械金属社製）にセットした。次いで、－０．０９４ＭＰａの減圧下で、３０

０℃、２時間真空加熱した。次いで、石英容器の底部に溜まった成分を採取し、硫化リン組成物３を得た。得られた硫化リン組成物３に対して各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0101] ＜比較例１＞

硫化リン組成物４として、ＬＩＡＯＮＩＮＧ　ＲＵＩＸＩＮＧ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＧＲＯＵＰ社製の五硫化二リン（製品名：ＳＵＰＥＲＩＯＲ　ＧＲＡＤＥ　Ｐｏｗｄｅｒ）をそのまま用いた。硫化リン組成物４に対して各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0102] ＜比較例２＞

硫化リン組成物５として、Ｐｅｒｉｍｅｔｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ社製の五硫化二リン（製品名：Ｓｐｅｃｉａｌ　Ｓ）をそのまま用いた。硫化リン組成物５に対して各評価をおこなった。得られた結果を表１に示す。

[0103] ここで、実施例および比較例で使用した、ＬＩＡＯＮＩＮＧ　ＲＵＩＸＩＮＧ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＧＲＯＵＰ社製の硫化リンの原料組成物、Ｐｅｒｉｍｅｔｅｒ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ　社製の硫化リンの原料組成物は、それぞれ高純度グレードとして販売されているものである。

[0104]

[表1]

表1

	硫化リン組成物の特性					硫化物系無機固体電解質材料の特性			
	P_4S_{10}の含有量 [質量%]	P_4S_9の含有量 [質量%]	P_4S_7の含有量 [質量%]	P_4S_3の含有量 [質量%]	80-90ppmのピークの有無	組成比率 Li/P [-]	組成比率 S/P [-]	d_{50} [μm]	リチウムイオン伝導度 [S・cm^{-1}]
実施例1	80	20	0	0	無し	3.3	4.0	4.3	1.40×10^{-3}
実施例2	80	20	0	0	無し	3.3	4.0	4.5	1.40×10^{-3}
実施例3	90	10	0	0	無し	3.3	4.0	4.5	1.40×10^{-3}
比較例1	30	70	0	0	無し	3.3	4.0	4.8	0.27×10^{-3}
比較例2	40	60	0	0	無し	3.3	4.0	4.8	0.47×10^{-3}

[0105] 実施例の硫化リン組成物を原料として用いて得られた硫化物系無機固体電

解質材料は、比較例の硫化リン組成物を原料として用いて得られた硫化物系無機固体電解質材料よりもリチウムイオン伝導性に優れていた。

[0106] この出願は、２０１９年１０月２日に出願された日本出願特願２０１９－１８２３０５号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0107] １００ リチウムイオン電池

１０１ 正極活物質層

１０３ 負極活物質層

１０５ 集電体

１１０ 正極

１２０ 電解質層

１３０ 負極

請求の範囲

[請求項1] 硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物であって、

P_4S_{10}およびP_4S_9を含み、

当該硫化リン組成物中のP_4S_{10}、P_4S_9、P_4S_7およびP_4S_3の含有量の合計を１００質量％としたとき、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される前記P_4S_{10}の含有量が７０質量％以上９９質量％以下である硫化リン組成物。

[請求項2] 請求項１に記載の硫化リン組成物において、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される前記P_4S_9の含有量が１質量％以上３０質量％以下である硫化リン組成物。

[請求項3] 請求項１に記載の硫化リン組成物において、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルを測定したとき、８０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下の範囲にピークが観察されない硫化リン組成物。

[請求項4] 請求項１乃至３のいずれか一項に記載の硫化リン組成物において、

P_4S_{10}およびP_4S_9の合計含有量が９５質量％以上である硫化リン組成物。

[請求項5] 請求項１乃至４のいずれか一項に記載の硫化リン組成物において、

粉末状である硫化リン組成物。

[請求項6] 請求項１乃至５のいずれか一項に記載の硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含む、硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物。

[請求項7] 請求項６に記載の硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理する工程を含む硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

[請求項8] 請求項１乃至５のいずれか一項に記載の硫化リン組成物を原料として用いて得られる硫化物系無機固体電解質材料。

[請求項9] 請求項８に記載の硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質。

[請求項10] 請求項９に記載の固体電解質を主成分として含む固体電解質膜。

[請求項11] 正極活物質層を含む正極と、電解質層と、負極活物質層を含む負極とを備えたリチウムイオン電池であって、

前記正極活物質層、前記電解質層および前記負極活物質層のうち少なくとも一つが、請求項８に記載の硫化物系無機固体電解質材料を含むリチウムイオン電池。

補正された請求の範囲
[2021年1月29日 (29.01.2021) 国際事務局受理]

[請求項1] （補正後）

硫化物系無機固体電解質材料用の硫化リン組成物であって、

P_4S_{10}およびP_4S_9を含み、

当該硫化リン組成物中のP_4S_{10}、P_4S_9、P_4S_7およびP_4S_3の含有量の合計を１００質量％としたとき、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される前記P_4S_{10}の含有量が７０質量％以上９９質量％以下であり、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルを測定したとき、８０ｐｐｍ以上９０ｐｐｍ以下の範囲にピークが観察されない硫化リン組成物。

[請求項2] 請求項１に記載の硫化リン組成物において、

固体^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルから算出される前記P_4S_9の含有量が１質量％以上３０質量％以下である硫化リン組成物。

[請求項3] （削除）

[請求項4] （補正後）

請求項１または２に記載の硫化リン組成物において、

P_4S_{10}およびP_4S_9の合計含有量が９５質量％以上である硫化リン組成物。

[請求項5] （補正後）

請求項１、２または４に記載の硫化リン組成物において、

粉末状である硫化リン組成物。

[請求項6] （補正後）

請求項１、２、４または５に記載の硫化リン組成物と、硫化リチウムと、を含む、硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物。

[請求項7] 請求項６に記載の硫化物系無機固体電解質材料の原料組成物を機械的処理する工程を含む硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

[請求項8] （追加）

請求項７に記載の硫化物系無機固体電解質材料の製造方法であって

、

前記機械的処理する工程の後に、不活性ガス中で２２０～３５０℃で加熱することで前記硫化物系無機固体電解質材料の少なくとも一部を結晶化する工程を含む、硫化物系無機固体電解質材料の製造方法。

[請求項9] （補正後）

請求項１、２、４または５に記載の硫化リン組成物を原料として用いて得られる硫化物系無機固体電解質材料。

[請求項10] （補正後）

請求項９に記載の硫化物系無機固体電解質材料を含む固体電解質。

[請求項11] （補正後）

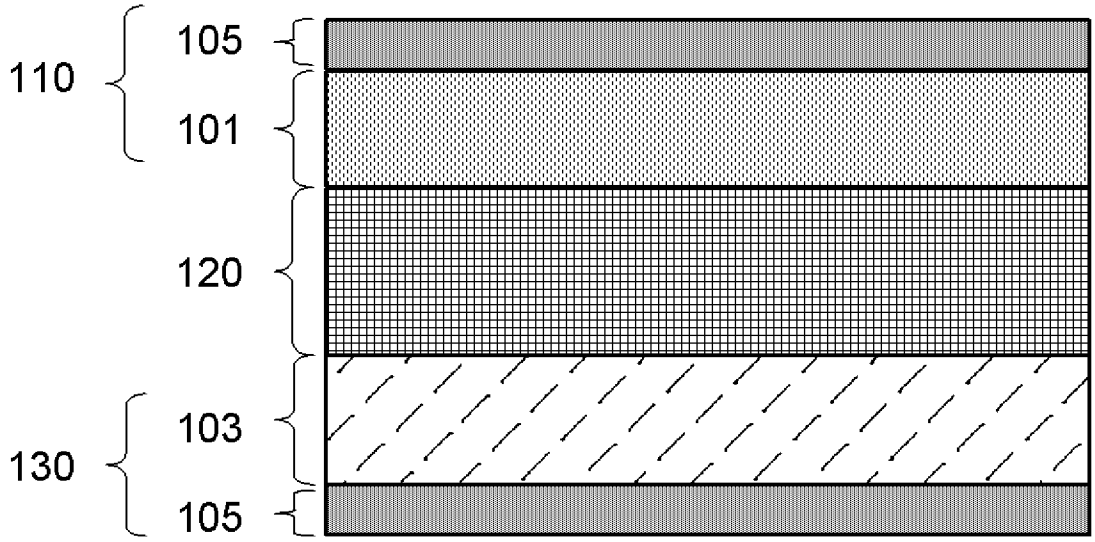
請求項１０に記載の固体電解質を主成分として含む固体電解質膜。

[請求項12] （補正後）

正極活物質層を含む正極と、電解質層と、負極活物質層を含む負極とを備えたリチウムイオン電池であって、

前記正極活物質層、前記電解質層および前記負極活物質層のうち少なくとも一つが、請求項９に記載の硫化物系無機固体電解質材料を含むリチウムイオン電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/031132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C01B25/14(2006.01)i, C03C10/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/10(2006.01)i
FI: C01B25/14, C03C10/00, H01B1/06 A, H01B1/10, H01M4/62 Z, H01M10/052, H01M10/0562

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)
Int. Cl. G01B25/14, C03C10/00, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562, H01B1/06, H01B1/10

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII);JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/225526 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 13 December 2018, table 2, paragraphs [0002]-[0005], [0012]-[0017], [0055]	1-11

☐ 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
06.10.2020	20.10.2020
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/031132

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/225526 A1	13.12.2018	CN 110709950 A table 2, paragraphs [0002]-[0005], [0030]-[0042]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/031132

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 25/14(2006.01)i; C03C 10/00(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i
FI: C01B25/14; C03C10/00; H01B1/06 A; H01B1/10; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562

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））

C01B25/14; C03C10/00; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; H01B1/10

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2018/225526 A1 (出光興産株式会社) 13.12.2018 (2018-12-13) 表２、段落0002-0005,0012-0017,0055	1-11

☐ 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
06.10.2020	20.10.2020

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）
山口　俊樹 4G 1584
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2020/031132

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/225526 A1	13.12.2018	CN 110709950 A 表２、段落 0002-0005,0030-0042	