

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257743 A1

(51) 国際特許分類:

H01B 13/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021115

(22) 国際出願日: 2024年6月11日(11.06.2024)

(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 2023-096472 2023年6月12日(12.06.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人豊橋技術科学大学(NATIONAL UNIVERSI-

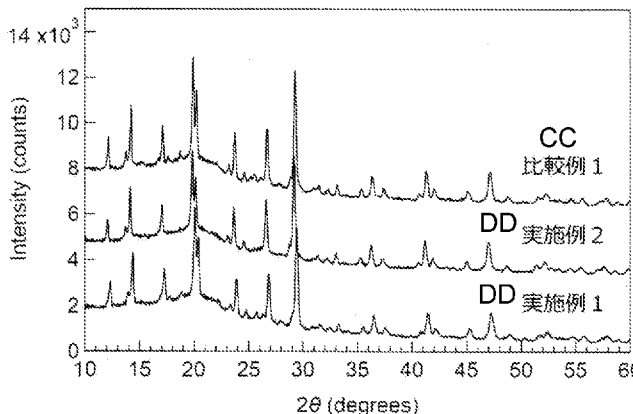
TY CORPORATION TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 Aichi (JP).

(72) 発明者: 玉井 和樹(TAMAI Kazuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 紺谷 昌司(KONYA Masashi); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 松田 厚範(MATSUDA Atsunori); 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 引間 和浩(HIKIMA Kazuhiro); 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 松田 麗子(MATSUDA Reiko);

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LGPS-TYPE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: LGPS系固体電解質の製造方法

[図3]



CC Comparative example
DD Example

(57) Abstract: An embodiment provides a method for manufacturing a LGPS-type solid electrolyte, the method comprising: bringing a first solution, in which a first compound comprising counterions that are ions or ammonium ions of monovalent or a divalent metal atoms M1 that have a larger ionic radius than Li atoms is dissolved in a solvent, into contact with a cation exchange resin that comprises Li ions, to exchange the M1 ions or the ammonium ions contained in the first compound with Li ions, whereby a second solution in which a Li-containing compound is dissolved in the solvent is obtained; removing the solvent from the second solution to obtain a Li-containing crystal; mixing the Li-containing crystal with a Li₃PS₄ crystal to obtain a precursor; and heat-treating the precursor, wherein the first compound comprises the M1 ions or the ammonium ions and an anion containing an S element and a Sn element.

〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1 - 1
国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 小 林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1006612 東京都千代田区丸の内 1 丁目 9 番 2 号 グラントウキョウサウスタワー 1 2 階
阿部・井窪・片山法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 一実施形態によると、 $L i$ 原子よりイオン半径が大きい 1 価もしくは 2 価の金属原子 $M 1$ のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第 1 化合物が、溶媒に溶解されてなる第 1 溶液を、 $L i$ イオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、前記第 1 化合物に含まれる前記 $M 1$ イオンまたは前記アンモニウムイオンを $L i$ イオンに交換し、 $L i$ 含有化合物が前記溶媒に溶解されてなる第 2 溶液を得ることと、前記第 2 溶液から前記溶媒を除去して、 $L i$ 含有結晶を得ることと、前記 $L i$ 含有結晶を $L i_3 P S_4$ 結晶と混合して前駆体を得ることと、前記前駆体を加熱処理することとを含み、前記第 1 化合物は、前記 $M 1$ イオンまたは前記アンモニウムイオンと、 S 元素および $S n$ 元素を含む陰イオンとからなる、 $L G P S$ 系固体電解質の製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称： L G P S系固体電解質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特に、S n元素を含有するL G P S系固体電解質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯情報端末、携帯電子機器、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、更には定置型蓄電システムなどの用途において、リチウムイオン二次電池の需要が増加している。しかしながら、現状のリチウムイオン二次電池は、電解液として可燃性の有機溶媒を使用しており、有機溶媒が漏れないように強固な外装を必要とする。また、携帯型のパソコン等においては、万が一電解液が漏れ出した時のリスクに備えた構造を取る必要があるなど、機器の構造に対する制約も出ている。

[0003] 更には、自動車や飛行機等の移動体にまでその用途が広がり、定置型のリチウムイオン二次電池においては大きな容量が求められている。このような状況の下、安全性が従来よりも重視される傾向にあり、有機溶媒等の有害な物質を使用しない全固体リチウムイオン二次電池の開発に力が注がれている。

[0004] 全固体リチウムイオン二次電池における固体電解質としては、例えば、酸化物、リン酸化合物、有機高分子、硫化物等を使用することが検討されている。

これらの固体電解質の中で、硫化物はイオン伝導度が高く、比較的やわらかいため固体－固体間の界面を形成しやすいという特徴がある。また、活物質に対しても安定であり、実用的な固体電解質として開発が進んでいる。

[0005] 有用な硫化物系固体電解質として、特定の結晶構造を有するL G P S系固体電解質が挙げられる（特許文献1）。L G P S系固体電解質は、硫化物系固体電解質の中でも極めてイオン伝導度が高く、 -30°C の低温から 100

℃の高温まで安定に動作することができ、実用化への期待が高い。特に、S n元素を含むL G P S系固体電解質は、良好なイオン伝導度および耐水性を有し、さらには低コストであるため、近年特に注目されている（非特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第6 9 9 6 5 5 3号公報

特許文献2：特許第6 9 9 8 5 8 8号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Journal of Power Sources 396, 2018, p.824-830

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記のような背景のもと、優れた特性を有するS n含有L G P S系固体電解質を効率よく製造することが求められている。

課題を解決するための手段

[0009] そこで、本発明者らは鋭意研究した結果、優れた特性（例えば、イオン伝導度、活性化エネルギー等）を有する固体電解質を効率よく製造できる方法を見出した。

本発明は、例えば以下のとおりである。

[1] L i原子よりイオン半径が大きい1価もしくは2価の金属原子M 1のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第1化合物が、溶媒に溶解されてなる第1溶液を、L iイオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、前記第1化合物に含まれる前記M 1イオンまたは前記アンモニウムイオンをL iイオンに交換し、L i含有化合物が前記溶媒に溶解されてなる第2溶液を得ることと、

前記第2溶液から前記溶媒を除去して、L i含有結晶を得ることと、

前記L i含有結晶をL i₃P S₄結晶と混合して前駆体を得ることと、

前記前駆体を加熱処理することと
を含み、

前記第1化合物は、前記M1イオンまたは前記アンモニウムイオンと、S元素およびSn元素を含む陰イオンとからなる、
LGPS系固体電解質の製造方法。

[1-2] 前記金属原子M1は、Na原子、K原子、Rb原子、Cs原子、Ca原子、Sr原子およびBa原子からなる群より選択される、[1]に記載の方法。

[1-3] 前記S元素およびSn元素を含む陰イオンは、 SnS_4^{4-} 、 $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$ 、 $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ 、 SnS_3^{2-} および $\text{SnP}_2\text{S}_{12}^{10-}$ からなる群より選択される、[1]または[1-2]に記載の方法。

[1-4] 前記第1化合物は、 Na_4SnS_4 、 $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 Na_2SnS_3 、 $\text{Na}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Na}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 、 $\text{Na}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Na}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Na}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{SnS}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ および $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ からなる群より選択される、[1]～[1-3]のいずれかに記載の方法。

[2] 前記溶媒は水またはメタノールである、[1]～[1-4]のいずれかに記載の方法。

[3] 前記溶媒はメタノールである、[2]に記載の方法。

[3-1] 前記Li含有結晶は、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 Li_2SnS_3 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.8}\text{Sn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ および $\text{Li}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ からなる群より選択される、[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[4] 前記加熱処理は300～700℃の温度で行われる、[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5] 前記加熱処理は不活性ガス雰囲気下で行われる、[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6] 前記LGP S系固体電解質は、X線回折($\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)において、少なくとも、 $2\theta = 20.18^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ \pm 0.50^\circ$ および $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ にピークを有する、[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7] 前記LGP S系固体電解質は、Li元素およびS元素から構成される八面体Oと、P及びSnからなる群より選ばれる一種以上の元素およびS元素から構成される四面体 T_1 と、P元素およびS元素から構成される四面体 T_2 とを有し、前記四面体 T_1 および前記八面体Oは稜を共有し、前記四面体 T_2 および前記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有する、[1]～[6]のいずれかに記載の方法。

[8] 前記 Li_3PS_4 結晶は $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ である、[1]～[7]のいずれかに記載の方法。

[9] 前記Li含有結晶は、 Li_4SnS_4 の組成を有する結晶である、[1]～[8]のいずれかに記載の方法。

[9-1] 前記LGP S系固体電解質の組成は、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.33}\text{Sn}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ および $\text{Li}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ からなる群より選択される、[1]～[9]のいずれかに記載の方法。

[9-2] 前記Li含有結晶を Li_3PS_4 結晶と混合する工程において、 $\text{Li}_4\text{SnS}_4 : \text{Li}_3\text{PS}_4 = 1 : x$ ($x = 1 \sim 3$) のモル比で混合される、[1]～[9-1]のいずれかに記載の方法。

[9-3] 前記第2溶液から前記溶媒を除去する工程の後に、Li含有結晶の微粒化工程をさらに含む、[1]～[9-2]のいずれかに記載の方法。

[9-4] 微粒化されたLi含有結晶の平均粒径(D_{50})は $0.1 \sim 1$

0 μm である、[9-3]に記載の方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた特性を有するS n含有L G P S系固体電解質を効率よく製造することが可能な方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係るS n含有L G P S系固体電解質の結晶構造を示す模式図。

[図2]本発明の一実施形態に係る全固体電池の概略断面図。

[図3]実施例1、2、および比較例1で得られた固体電解質粉末のX線回折測定結果を示す図。

[図4]実施例1、2、および比較例1で得られた固体電解質粉末のラマン分光測定結果を示す図。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下に説明する材料、構成等は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨の範囲内で種々変更することができるものである。

[0013] 本発明の一実施形態に係るL G P S系固体電解質の製造方法は、

L i 原子よりイオン半径が大きい1価もしくは2価の金属原子M 1のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第1化合物が、溶媒に溶解されてなる第1溶液を、L i イオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、前記第1化合物に含まれる前記M 1イオン又は前記アンモニウムイオンをL i イオンに交換し、L i 含有化合物が前記溶媒に溶解されてなる第2溶液を得ることと、

前記第2溶液から前記溶媒を除去して、L i 含有結晶を得ることと、

前記L i 含有結晶をL i ₃ P S ₄結晶と混合して前駆体を得ることと、

前記前駆体を加熱処理することと

を含む。ここで、上記方法における第1化合物は、M 1イオンまたはアンモニウムイオンと、S元素およびS n元素を含む陰イオンとからなる。

[0014] 上記方法によると、特に全固体電池において使用する場合に好ましい特性（イオン伝導度、活性化エネルギー等）を備えたL G P S系固体電解質を得ることができる。その理由は定かではないが、イオン交換工程によって得られたL i 含有結晶を、さらにL i ₃ P S₄結晶と反応させることがイオン伝導度向上の一因であると推測される。L i ₃ P S₄結晶と反応させて、高イオン伝導材料であるL G P S相を生成することで、優れたイオン伝導度を示す。また、イオン交換法で純度の高いL i 含有結晶が得られることが、優れたイオン伝導度をもたらすと考えられる。

[0015] 固体電解質の材料として従来使用されているS n S₂やL i₂Sなどの硫化物は、大気中の酸素や水分と反応して材料の劣化（酸化物の副生）や有毒な硫化水素の発生をもたらすため、低露点環境での保管や取り扱いが必要であった。一方、本発明の実施形態に係る方法においては、S n S₂やL i₂Sのような高価で取り扱いが難しい材料ではなく、N a₂S、S n C l₄、L i O Hのような安価で取り扱いが容易な材料を原料として使用することができる。よって、上記方法は、L G P S系固体電解質を安価で簡便に製造することができるという利点も有する。さらには、上記方法は、大規模生産には向かない遊星型ボールミルを使用せず、反応釜およびイオン交換塔を使用して実施できるため、大型装置を用いてL G P S系固体電解質を大量生産することができる。したがって、上記方法によると、より効率的にL G P S系固体電解質を製造することが可能である。

[0016] また、S nを含有する硫化物固体電解質は、高い耐水性を有することが確認されており、硫化水素発生が抑えられるため安全性の高い材料である。そのため、本発明の実施形態に係るS n含有L G P S系固体電解質の製造においては、特にL i 含有結晶を得るまでの段階において低露点環境を準備する必要がなく、この点に関しても低コストでL G P S系固体電解質を製造できると言える。

[0017] 以下、本発明の構成要素について順に説明する。

1. S n含有L G P S系固体電解質の製造方法

本発明の一実施形態によると、

L i 原子よりイオン半径が大きい 1 価もしくは 2 価の金属原子 M 1 のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第 1 化合物が、溶媒に溶解されてなる第 1 溶液を、L i イオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、前記第 1 化合物に含まれる前記 M 1 イオン又は前記アンモニウムイオンを L i イオンに交換し、L i 含有化合物が前記溶媒に溶解されてなる第 2 溶液を得ることと（イオン交換工程）、

前記第 2 溶液から前記溶媒を除去して、L i 含有結晶を得ることと（溶媒除去工程）、

前記 L i 含有結晶を L i₃P S₄ 結晶と混合して前駆体を得ることと（混合工程）、

前記前駆体を加熱処理することと（加熱工程）
を含み、

前記第 1 化合物は、前記 M 1 イオンまたは前記アンモニウムイオンと、S 元素および S_n 元素を含む陰イオンとからなる、
L G P S 系固体電解質の製造方法が提供される。

本明細書において、L G P S 系固体電解質とは、L i 元素、P 元素および S 元素を含む固体電解質をいい、本発明は特に S_n 元素をさらに含有する L G P S 系固体電解質の製造方法に関する。

[0018] （1）イオン交換工程

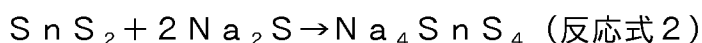
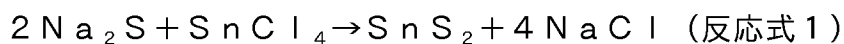
イオン交換工程においては、まず、L i 原子よりイオン半径が大きい 1 価もしくは 2 価の金属原子 M 1 のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第 1 化合物が、溶媒に溶解されてなる第 1 溶液を調製する。M 1 原子が L i 原子よりも大きいイオン半径を有することにより、M 1 イオンと L i イオンとの間でイオン交換が首尾よく行われる。

[0019] イオン交換工程で使用される第 1 溶液は、すなわち、M 1 原子含有化合物またはアンモニウム塩である第 1 化合物が溶媒に溶解されてなる溶液である。M 1 原子としては、N a 原子、K 原子、R b 原子、C s 原子、C a 原子、

S r 原子、B a 原子等が挙げられる。これらのうち、汎用性の観点から、N a 原子が好ましい。第 1 化合物は、M 1 イオンまたはアンモニウムイオンと、S 元素およびS n 元素を含む陰イオンとで主に構成されるが、第 1 化合物は、さらに他の元素を含んでもよい。当該他の元素としては、ケイ素（S i）元素、ゲルマニウム（G e）元素、リン（P）元素、アンチモン（S b）元素、ハロゲン元素（フッ素（F）元素、塩素（C l）元素、臭素（B r）元素、ヨウ素（I）元素）、酸素（O）元素等が挙げられる。なお、これら他の元素は、単独で含まれても、2 種以上が含まれていてもよい。S 元素およびS n 元素を含む陰イオンとしては、 $S n S_4^{4-}$ 、 $S n_2 S_7^{6-}$ 、 $S n_2 S_6^{4-}$ 、 $S n S_3^{2-}$ 、 $S n P_2 S_{12}^{10-}$ 等が挙げられ、好ましくは $S n S_4^{4-}$ または $S n_2 S_6^{4-}$ 、より好ましくは $S n S_4^{4-}$ である。このような陰イオンを含む第 1 化合物の具体例としては、 $N a_4 S n S_4$ 、 $N a_6 S n_2 S_7$ 、 $N a_4 S n_2 S_6$ 、 $N a_2 S n S_3$ 、 $N a_{10} S n P_2 S_{12}$ 、 $N a_{9.81} S n_{0.81} P_{2.19} S_{12}$ 、 $N a_{10} (G e_{0.5} S n_{0.5}) P_2 S_{12}$ 、 $N a_{10} (S i_{0.5} S n_{0.5}) P_2 S_{12}$ 、 $N a_{3.45} [S n_{0.09} S i_{0.36}] P_{0.55} S_4$ 、 $(N H_4)_4 S n S_4$ 、 $(N H_4)_4 S n_2 S_6$ 、 $(N H_4)_2 S n S_3$ 等が挙げられる。これらのうち、 $N a_4 S n S_4$ および $N a_4 S n_2 S_6$ が好ましく、 $N a_4 S n S_4$ がより好ましい。

[0020] 例えば、第 1 化合物が $N a_4 S n S_4$ である場合、 $N a_4 S n S_4$ は以下の反応で製造して使用することが可能である。

（ $N a_4 S n S_4$ の合成）



このように、 $N a_4 S n S_4$ は、 $N a_2 S$ 、 $S n C l_4$ といった安価で取り扱いが容易な原料を使用して製造することができるため、これを第 1 化合物として使用することは有利である。

[0021] 第 1 化合物を製造するための原料は、上記に限定されるものではなく、他には、硫化マグネシウム（M g S）、硫化ストロンチウム（S r S）、単体硫黄、硫化スズ（S n S）、スズ（S n）等が挙げられる。第 1 化合物が、

M1 イオンまたはアンモニウムイオン、S 元素および S n 元素以外の元素を含む場合には、当該他の元素を含む原料を用いることができ、具体的には、硫化ケイ素 (SiS_2)、ケイ素 (Si)、二酸化ケイ素 (SiO_2) 等の Si 元素含有原料；硫化ゲルマニウム (GeS_2)、ゲルマニウム (Ge)、二酸化ゲルマニウム (GeO_2) 等の Ge 元素含有原料；硫化アンチモン (Sb_2S_3)、アンチモン (Sb)、酸化アンチモン (Sb_2O_3) 等の Sb 元素含有原料；単体リン (P)、三硫化二リン (P_2S_3)、五硫化二リン (P_2S_5)、五塩化リン (PCl_5)、三臭化リン (PBr_3)、五臭化リン (PBr_5) 等の P 元素含有原料；臭化リチウム (LiBr)、臭化ナトリウム (NaBr)、ヨウ化リチウム (LiI)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化マグネシウム (MgI_2)、五塩化リン (PCl_5)、三臭化リン (PBr_3)、五臭化リン (PBr_5) 等のハロゲン元素含有原料；酸化リチウム (Li_2O)、酸化リチウム (Na_2O) 五酸化リン (P_2O_5)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、二酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化スズ (II) (SnO)、酸化スズ (IV) (SnO_2)、酸化スズ (IV) (SnO_3) 等の O 元素含有原料等が挙げられる。

これらの原料は単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 上記第 1 溶液における溶媒は、第 1 化合物が溶解する限り特に限定されるものではないが、水、アルコール類、チオール類、アセトン等が挙げられ、好ましくは水またはアルコール類であり、より好ましくはアルコール類である。アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられる。これらのうち、水、メタノールまたはエタノールを使用することが好ましく、より好ましくは水またはメタノールであり、特に好ましくはメタノールである。

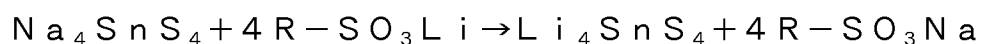
[0023] 第 1 溶液における第 1 化合物の含量は、特に限定されないが、イオン交換工程が効率よく進行することから、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ である。

[0024] 次に、上記のように調製した第1溶液を、Liイオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、第1化合物に含まれるM1イオンまたはアンモニウムイオンをLiイオンに交換し、Li含有化合物が上述した溶媒に溶解されてなる第2溶液を得る。

陽イオン交換樹脂は、強酸性陽イオン交換樹脂および弱酸性陽イオン交換樹脂のいずれを用いてもよいが、H型の残存量あるいは体積変化が少なく、ハンドリングしやすいことから、強酸性陽イオン交換樹脂を用いることが好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、交換基に $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\left[(\text{SO}_3)_2\text{Li}_2\right]$ を有するものが好ましい。また、場合によってはキレート樹脂も使用できる。陽イオン交換樹脂の母体構造は、特に限定されないが、スチレン系、メタクリル系等とすることができる。陽イオン交換樹脂の平均細孔径及び比表面積も、特に限定されない。

[0025] イオン交換工程の具体的操作は、特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。すなわち、陽イオン交換樹脂が装填されたイオン交換塔に第1溶液を供給および通液することにより、第1化合物におけるM1イオンまたはアンモニウムイオンが、Liイオンに交換されて、留出液としてLi含有化合物を含む第2溶液を得ることができる。イオン交換工程を行う温度は、特に限定されず、好ましくは 10°C ～ 50°C である。また、SV値（空間速度：第1溶液の通液量を陽イオン交換樹脂の体積で除した値）は、交換効率の観点から、好ましくは15以下、より好ましくは10以下である。

[0026] 上述したとおり、イオン交換工程により、第1化合物におけるM1イオンまたはアンモニウムイオンとイオン交換樹脂上のLiイオンとが交換される。第1化合物として Na_4SnS_4 を、イオン交換樹脂として交換基 $-\text{SO}_3\text{Li}$ を有する樹脂を使用した場合、以下のような反応によりイオン交換が生じる。



上記イオン交換工程により、Li含有化合物が第1溶液の溶媒に溶解されてなる第2溶液が得られる。

[0027] (2) 溶媒除去工程

イオン交換工程に次いで、溶媒除去工程を行う。イオン交換工程と溶媒除去工程との間には、任意に他の工程を含んでいてもよい。溶媒除去工程により、第2溶液から溶媒を除去して、Li含有結晶を得る。溶媒除去工程の具体的操作は、特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。例えば、凍結乾燥（初めに第2溶液を凍結させ、次いで、真空中で凍結した乾燥物の沸点を下げて、乾燥物の水分を昇華させる方法）、減圧乾燥（加熱装置内を減圧して沸点を下げることで、第2溶液からの溶媒除去を促進させる方法）、噴霧乾燥（第2溶液を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を得る方法）等により溶媒を除去することができる。また、加熱乾燥によって溶媒を除去してもよく、その場合の加熱温度は、溶媒の種類によって適宜設定することが可能であるが、例えば50～300℃、より好ましくは100℃～180℃である。また、加熱乾燥とともに減圧乾燥を行ってもよい。いずれの方法を採用する場合も、第2溶液に含まれる溶媒の種類に応じて、適切な条件を設定することが好ましい。

[0028] 上記工程によって得られるLi含有結晶の構成元素は、原料である第1化合物の組成によって変化するが、例えば、Li元素、Sn元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Si元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Sb元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、P元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、F元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Cl元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Br元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、O元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Si元素、P元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Ge元素、Sn元素、P元素およびS元素からなる結晶が挙げられる。これらのうち、Li元素、Sn元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、P元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Sn元素、Si元素、P元素およびS元素からなる結晶、Li元素、Ge元素、Sn元素、P元素およびS元素からなる結晶、

る結晶が好ましく、 Li 元素、 Sn 元素および S 元素からなる結晶であることがより好ましい。

[0029] Li 含有結晶の組成は、特に限定されないが、 Li_4SnS_4 、 $\text{Li}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 Li_2SnS_3 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.8}\text{Sn}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ 等が挙げられる。これらのうち、 Li_4SnS_4 および $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ が好ましく、 Li_4SnS_4 がより好ましい。

[0030] Li 含有結晶は、第 1 溶液をイオン交換工程に供することにより得られた、 Li 含有化合物を主とするものであるが、イオン交換工程における処理条件によっては、第 1 溶液に含まれた第 1 化合物に由来する M1 原子含有成分またはアンモニウム塩が混在することがある。 Li 含有結晶におけるこれら不純物の含有量は、好ましくは 3 質量%以下、より好ましくは 1 質量%以下である。

[0031] (3) 微粒化工程

溶媒除去工程の後、任意に Li 含有結晶の微粒化工程を行ってもよい。全固体電池においては、固体電解質の結晶粒子が細かいほど、固体電解質層と電極層との間の界面抵抗が低減され、全固体電池の高エネルギー密度化、高出力化等が期待される。また、粒子が小さいことで、この後の加熱工程において反応が起こりやすくなり、副生成物の生成が抑制できる。

例えば、微粒化工程により得られる微粒化 Li 含有結晶の平均粒径 (D_{50}) は、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。微粒化の方法は、特に限定されないが、例えば、 Li 含有結晶を良溶媒に溶解させて得られる良溶媒溶液を、貧溶媒に接触させて微粒化する方法が挙げられる。この方法は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

[0032] 良溶媒としては、特に限定されないが、アルコール溶媒、カルボン酸溶媒、ラクタム系溶媒、水等が挙げられる。アルコール溶媒としては、例えば、

メタノール（沸点：64.7℃）、エタノール（沸点：78.4℃）、プロパノール（沸点：97℃）、イソプロピルアルコール（沸点：82.5℃）、1-ブタノール（沸点：117.7℃）等が挙げられる。カルボン酸溶媒としては、例えば、ギ酸（沸点：100.8℃）、酢酸（沸点：118℃）等が挙げられる。ラクタム系溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）（沸点：202℃）等が挙げられる。これらのうち、良溶媒は、アルコール溶媒であることが好ましく、特にメタノールであることが好ましい。これらの良溶媒は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 良溶媒溶液中のLi含有結晶の含有量は、良溶媒の全質量に対して、1～30質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましく、15～30質量%であることがさらに好ましい。Li含有結晶の含有量が1質量%以上であると、溶媒の使用量を削減できる、より微粒化した結晶が得られる等の観点から好ましい。一方、Li含有結晶の含有量が30質量%以下であると、結晶の溶け残りを少なくできることから好ましい。

[0034] 貧溶媒としては、特に限定されないが、脂肪族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、ケトン溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、ニトリル溶媒、ハロゲン溶媒、アミド溶媒、スルホキシド溶媒等が挙げられる。脂肪族炭化水素溶媒としては、ヘキサン（沸点：69℃）、ヘプタン（沸点：98.4℃）、オクタン（沸点：125.6℃）等が挙げられる。芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン（沸点：80.1℃）、トルエン（沸点：110.6℃）、キシレン（沸点：139℃）等が挙げられる。ケトン溶媒としては、アセトン（沸点：56℃）、メチルエチルケトン（MEK）（沸点：79.6℃）等が挙げられる。エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル（沸点：34.6℃）、テトラヒドロフラン（THF）（沸点：66℃）、1,4-ジオキサン（沸点：101℃）等が挙げられる。エステル溶媒としては、酢酸メチル（沸点：57.1℃）、酢酸エチル（沸点：77.1℃）、酢酸プロピル（沸点：102℃）、プロピオン酸メチル（沸点：79.8℃）、プロピ

オン酸エチル（沸点：99℃）等が挙げられる。ニトリル溶媒としては、アセトニトリル（沸点：82℃）、イソブチロニトリル（沸点：108℃）、ベンゾニトリル（沸点：191℃）等が挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、塩化メチレン（沸点：39.6℃）、クロロホルム（沸点：61.2℃）等が挙げられる。アミド溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）（沸点：153℃）等が挙げられる。スルホキシド溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）（沸点：189℃）等が挙げられる。

[0035] 上述のうち、貧溶媒は、ニトリル溶媒およびエステル溶媒の少なくとも1つを含むことが好ましく、ニトリル溶媒であることがより好ましく、アセトニトリルであることがさらに好ましい。なお、貧溶媒は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 貧溶媒の沸点は、良溶媒の沸点よりも高いことが好ましい。後述するように、貧溶媒の沸点が良溶媒の沸点よりも高いと、接触時の貧溶媒の温度を良溶媒の沸点よりも高くすることができる。これにより良溶媒溶液が貧溶媒に接触するとすぐに良溶媒の一部または全部が揮発し、結晶と貧溶媒との接触機会がさらに高くなることで結晶の析出速度をさらに大きくすることができる。これによって、平均粒径がさらに小さく、より微粒化した結晶が得られる。

[0037] 良溶媒溶液を貧溶媒に接触させることで、微粒化Li含有結晶を析出させる。接触方法としては、特に限定されないが、良溶媒溶液中に貧溶媒を添加する方法、貧溶媒中に良溶媒溶液を添加する方法が挙げられる。添加方法は特に制限されず、滴下であっても一度にまとめて添加してもよい。

最後に乾燥工程を行うことにより、残存する貧溶媒および良溶媒を除去して、微粒化Li含有結晶を得る。乾燥温度は、残存する溶媒を除去できる温度であれば特に制限されないが、100℃以上であることが好ましく、120～300℃であることがより好ましく、150～250℃であることがさらに好ましい。乾燥時の圧力は、特に限定されないが、500hPa以下であることが好ましく、0.1～200hPaであることがより好ましく、1

～50hPaであることがさらに好ましい。

[0038] 溶媒除去工程に続いて微粒化工程を行う場合であって、第2溶液における溶媒が微粒化工程で使用する溶媒と同じである場合には、第2溶液から溶媒を除去することなくそのまま微粒化工程に供することができる。すなわち、上述した溶媒除去工程を省略することができる。例えば、第2溶液における溶媒がメタノールであり、続く微粒化工程においてLi含有結晶を良溶媒としてのメタノールに溶解する場合、溶媒除去工程を行う必要はない。両工程において同じ溶媒を使用することは、製造方法の簡略化の観点で好ましい。

[0039] (4) 混合工程

続いて、上記のように得られたLi含有結晶を、 Li_3PS_4 結晶と混合して、前駆体を得る。 Li 含有結晶と Li_3PS_4 結晶の混合モル比は、目的とするLGPSS系固体電解質が得られるような元素比となるように調整すればよい。例えば、 $\text{Li}_4\text{SnS}_4 : \text{Li}_3\text{PS}_4 = 1 : x$ （モル比）とした場合、 $x = 1 \sim 3$ であることが好ましく、 $x = 2 \sim 2.8$ であることがより好ましい。 $\text{Li}_4\text{SnS}_4 : \text{Li}_3\text{PS}_4 = \text{約} 1 : 2$ である場合に、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ のLGPSS系固体電解質が得られ、 $\text{Li}_4\text{SnS}_4 : \text{Li}_3\text{PS}_4 = \text{約} 1 : 2.7$ である場合に、最もイオン伝導度の高い $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ が得られる。

[0040] Li_3PS_4 結晶としては、 α 、 β 、 γ のいずれでも使用することができるが、より好ましくは β - Li_3PS_4 である。 β - Li_3PS_4 は、LGPSS合成系において、比較的安定に存在するためである。 Li_3PS_4 結晶は、市販品を用いてもよいが、後述する実施例に記載するように、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、 Li_2S および P_2S_5 から合成することもできる。

[0041] Li含有結晶と Li_3PS_4 結晶の混合方法は限定されず、固相もしくは溶媒存在下で混合することができる。なお、溶媒を用いた混合方法は、均一に混合できることから大量に合成する場合に適している。溶媒を使用する場合は、原料や得られる前駆体と反応しない溶媒を用いることが好ましい。例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒、ニトリル系溶媒な

どが挙げられる。具体的には、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトニトリルなどが挙げられる。原料組成物が劣化することを防止するため、溶媒中の酸素と水分は除去しておくことが好ましく、特に水分については、100ppm以下が好ましく、より好ましくは50ppm以下である。混合は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどを使用することができ、不活性ガス中の酸素および水分も除去することで原料組成物の劣化を抑制できる。不活性ガス中の酸素および水分は、どちらの濃度も1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは100ppm以下、特に好ましくは10ppm以下である。

[0042] 混合の際には基質が均一に分散されたスラリー状態であってもよいが、より好ましくは、原料の一部（種類を問わず）が溶けていることである。スラリーの場合は凝集した粒子を砕くことを目的に、攪拌によって解砕させることが好ましい。更には、ビーズミル、ホモジナイザーまたは超音波分散機を用いてもよい。

固相で混合する場合は、乳鉢混合、ライカイ機、ボールミル等を使用することができる。これらの方法の場合は、通常は結晶がアモルファス化されることは無い。混合は、真空もしくは不活性ガス雰囲気下で合成することが好ましく、その条件は溶媒を用いた場合と同様である。

混合における温度は、加熱する必要もないが、溶媒を用いた場合は基質の溶解度や溶解速度を上げるために加熱することもできる。加熱する場合には、溶媒の沸点以下で行うことで十分である。しかし、オートクレーブ等を用いて加圧状態で行うことも可能である。なお、高い温度で混合を行うと、原料がよく混じり合う前に反応が進行し、副生成物が生成しやすくなることから、室温付近で行うことが好ましい。

[0043] 混合時間としては、混合物が均一となる時間が確保できれば十分である。その時間は製造規模に左右されることが多いが、例えば0.1～24時間行

うことで均一にすることができる。

[0044] 溶媒を用いた場合は、溶媒を除去することによって前駆体を得る。溶媒除去は加熱乾燥や真空乾燥で行い、その最適な温度は溶媒の種類によって違いがある。沸点よりも十分に高い温度をかけることで溶媒除去時間を短くすることが可能である。溶媒を除去する際の温度は、60～280℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは100～250℃である。なお、真空乾燥等のように減圧下で溶媒を除去することで、溶媒を除去する際の温度を下げると共に所要時間を短くすることができる。また、十分に水分の少ない窒素やアルゴン等の不活性ガスを流すことでも、溶媒除去に要する時間を短くすることができる。なお、後段の加熱処理工程と溶媒除去を同時に行うことも可能である。

[0045] (5) 加熱工程

上記混合工程で得られた前駆体を加熱処理することによって、粒径の小さなLGPS系固体電解質を得る。加熱温度は、300～700℃の範囲であり、好ましくは350～650℃の範囲であり、特に好ましくは450～600℃の範囲である。上記範囲の温度で加熱することにより、目的とする結晶を高純度で得ることができる。

[0046] 加熱時間は、加熱温度との関係で若干変化するものの、通常は0.1～24時間の範囲で十分に結晶化される。短時間で加熱を行う方が、LGPS系固体電解質の変質が生じにくいので好ましい。

加熱は、真空もしくは不活性ガス雰囲気下で行うことができるが、好ましくは不活性ガス雰囲気下である。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンなどを使用することができるが、中でもアルゴンが好ましい。酸素や水分の濃度が低いことが好ましく、その条件は前駆体合成のための混合工程と同じである。

[0047] 2. Sn含有LGPS系固体電解質

上述した方法で得られるLGPS系固体電解質は、X線回折(CuK α : $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)において、少なくとも、 $2\theta = 20.18^\circ \pm 0.5$

0° 、 $20.44^{\circ} \pm 0.50^{\circ}$ 、 $26.96^{\circ} \pm 0.50^{\circ}$ および $29.58^{\circ} \pm 0.50^{\circ}$ にピークを有する。好ましくは、L G P S系固体電解質は、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) において、少なくとも、 $2\theta = 20.18^{\circ} \pm 0.40^{\circ}$ 、 $20.44^{\circ} \pm 0.40^{\circ}$ 、 $26.96^{\circ} \pm 0.40^{\circ}$ および $29.58^{\circ} \pm 0.40^{\circ}$ にピークを有する。より好ましくは、L G P S系固体電解質は、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) において、少なくとも、 $2\theta = 20.18^{\circ} \pm 0.30^{\circ}$ 、 $20.44^{\circ} \pm 0.30^{\circ}$ 、 $26.96^{\circ} \pm 0.30^{\circ}$ および $29.58^{\circ} \pm 0.30^{\circ}$ にピークを有する。

[0048] 実施形態に係る方法で得られるL G P S系固体電解質は、好ましくは、図1に示されるように、L i元素およびS元素から構成される八面体Oと、P及びS nからなる群より選ばれる一種以上の元素およびS元素から構成される四面体T₁と、P元素およびS元素から構成される四面体T₂とを有し、前記四面体T₁および前記八面体Oは稜を共有し、前記四面体T₂および前記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有する。結晶がこのような構造を有することにより、より高いイオン伝導度が得られると推測される。

[0049] 実施形態に係る方法で得られるL G P S系固体電解質は、例えばリチウムイオン二次電池の固体電解質材料として好適に使用することができる。当該L G P S系固体電解質は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上（例えば、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）、好ましくは $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上（例えば、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $1.6 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）、より好ましくは $2.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上（例えば、 $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、 $2.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）のリチウムイオン伝導度（ 25°C ）を有する。また、L G P S系固体電解質の活性化エネルギーは、好ましくは 35.0 kJ/mol 以下、より好ましくは 30.0 kJ/mol 以下である。ここで、活性化エネ

ルギーとは、各測定温度におけるリチウムイオン伝導度からアレニウス式によって算出したリチウムイオン拡散に要するエネルギーであり、リチウムイオンの拡散し易さの指標となる。

[0050] 実施形態に係る方法によって得られるL G P S系固体電解質の組成は特に限定されないが、例えば $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.33}\text{Sn}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{10}(\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.45}[\text{Sn}_{0.09}\text{Si}_{0.36}]\text{P}_{0.55}\text{S}_4$ が挙げられ、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.33}\text{Sn}_{0.33}\text{P}_{0.67}\text{S}_4$ が好ましく、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ が特に好ましい。

[0051] 実施形態に係る方法によって得られるL G P S系固体電解質は、各種手段によって所望の成形体とし、以下に記載する全固体電池をはじめとする各種用途に使用することができる。成形方法は特に限定されない。例えば、後述する全固体電池において述べた全固体電池を構成する各層の成形方法と同様の方法を使用することができる。

[0052] 3. 全固体電池

実施形態に係る方法によって得られるL G P S系固体電解質は、例えばリチウムイオン二次電池、特に全固体リチウムイオン二次電池において使用することができる。ここで「全固体電池」とは、全固体リチウムイオン二次電池である。図2は、本発明の一実施形態に係る全固体電池の概略断面図である。全固体電池10は、正極層1と負極層3との間に固体電解質層2が配置された構造を有する。全固体電池10は、携帯電話、パソコン、自動車等をはじめとする各種機器において使用することができる。

[0053] 実施形態に係る方法によって得られるL G P S系固体電解質は、正極層1、負極層3および固体電解質層2のいずれか一層以上に、固体電解質として含まれてよい。正極層1または負極層3に実施形態に係るL G P S系固体電解質が含まれる場合、当該L G P S系固体電解質と公知のリチウムイオン二次電池用正極活物質または負極活物質とを組み合わせ使用して使用する。正極層1

または負極層 3 に含まれる L G P S 系固体電解質とその他の材料との量比は、特に限定されない。

[0054] 固体電解質層 2 に実施形態に係る方法によって得られる L G P S 系固体電解質が含まれる場合、固体電解質層 2 は、実施形態に係る L G P S 系固体電解質のみで構成されていてもよいし、必要に応じて、酸化物固体電解質（例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ）、硫化物系固体電解質（例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ）やその他の錯体水素化物固体電解質（例えば、 LiBH_4 、 $3\text{LiBH}_4-\text{LiI}$ ）などを適宜組み合わせて使用してもよい。

[0055] 全固体電池は、上述した各層を成形して積層することによって作製されるが、各層の成形方法および積層方法については、特に制限されない。

例えば、固体電解質および／または電極活物質を溶媒に分散させてスラリー状としたものをドクターブレードまたはスピコート等により塗布し、それを圧延することにより製膜する方法；真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等を用いて製膜および積層を行う気相法；ホットプレスまたは温度をかけないコールドプレスによって粉末を成形し、それを積層していく加圧成形法等がある。

[0056] 実施形態に係る方法によって得られる L G P S 系固体電解質は比較的柔らかいことから、加圧成形法によって各層を成形および積層して全固体電池を作製することが特に好ましい。加圧成形法としては、加温して行うホットプレスと加温しないコールドプレスとがあるが、コールドプレスでも十分に成形することができる。

実施例

[0057] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

（実施例 1）

（1） Li_4SnS_4 の合成

9 mmol の $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （シグマ・アルドリッチ社製）と、18 mmol の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （富士フィルム和光純薬株式会社製）とを、そ

れぞれイオン交換水 10 mL に溶解させた。上記 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を徐々に滴下して SnS_2 を生成させた。滴下終了後、直ちにスラリーを遠心分離して、上澄み液を除去した。イオン交換水による洗浄を 3 回以上繰り返し、副生した NaCl を取り除き、 SnS_2 ペーストを得た。

[0058] 得られた 9 mmol の SnS_2 ペーストに、18 mmol の $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とイオン交換水 10 mL を加えた後、室温で攪拌することで 9 mmol の Na_4SnS_4 が含まれる均一水溶液を得た。少量の沈殿はメンブレンフィルター（PTFE、孔径 1.0 μm ）で取り除いた。続いて、この Na_4SnS_4 水溶液にイオン交換水を加えて 200 mL とした。本水溶液を、あらかじめ LiOH 水溶液により Li イオンに交換した陽イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製 強酸性陽イオン交換樹脂）を充填したイオン交換樹脂塔に通液し、留出部より Li_4SnS_4 水溶液を得た。これにより得られた Li_4SnS_4 水溶液から、エバポレーターにて水を 40°C で除去したのち、ガラスチューブオープンを用いて 240°C にて 1 時間乾燥させることで Li_4SnS_4 粉末を得た。これをバルク Li_4SnS_4 と称する。

[0059] (2) Li_4SnS_4 の微粒化

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記操作で得られたバルク Li_4SnS_4 (400 mg) に、5 mL の良溶媒としてのメタノール（超脱水グレード、富士フィルム和光純薬株式会社製）を加えて、室温（25°C）で 24 時間混合した。粉末は徐々に溶解した。得られた溶液に含まれる不溶物をメンブレンフィルターを用いてろ過し、 Li_4SnS_4 が均一に溶解したメタノール溶液を得た。本溶液に、貧溶媒である 100 mL のアセトニトリル（超脱水グレード、富士フィルム和光純薬株式会社製）を加えた後、エバポレーターを用いて減圧しながら、40°C で溶媒を除去した。その後、180°C、4 時間、真空乾燥を行うことにより、微粒化された Li_4SnS_4 粉末を得た。これを、微粒化 Li_4SnS_4 と称する。

[0060] (3) $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ の合成

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 Li_2S (シグマ・アルドリッチ社製、純度 99.8%) および P_2S_5 (シグマ・アルドリッチ社製、純度 99%) を、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 1.5 : 1$ のモル比となるように量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ の濃度が 10 wt % となるようにテトラヒドロフラン (超脱水グレード、富士フィルム和光純薬株式会社製) に対して、 Li_2S 、 P_2S_5 の順に加え、室温で 12 時間混合した。混合物は徐々に溶解し、わずかな不溶物を含むほぼ均一な溶液を得た。

[0061] 得られた溶液に、上記を含めた全原料組成が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 3 : 1$ のモル比となるように、 Li_2S をさらに加え、室温で 12 時間混合して懸濁液を得た。得られた懸濁液を減圧下、50℃で溶媒を除去した。その後、180℃で 4 時間、真空乾燥を行うことにより、 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ を得た。 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ を濃度が 6 wt % となるようにアセトニトリル (和光純薬工業社製、超脱水グレード) に対して加え、室温で混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを減圧下、50℃に供してアセトニトリルを除去した後、得られた粉末を真空下、180℃で 4 時間乾燥させることで、溶媒を除去し、微粒化 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 粉末を得た。一連の操作は、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で実施した。

[0062] (4) L G P S 系固体電解質の合成

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記で得られた微粒化 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ および微粒化 Li_4SnS_4 を $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4 : \text{Li}_4\text{SnS}_4 = 2.7 : 1$ のモル比となるように量り取り、メノウ乳鉢にて混合した。これをアルゴン雰囲気下で焼成して (550℃、2 時間)、 $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 結晶 (L G P S 系固体電解質) を得た。

[0063] (実施例 2)

(1) Li_4SnS_4 の合成

イオン交換水で洗浄後に、さらにメタノールで 3 回洗浄したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で SnS_2 ペーストを得た。

得られた 9 mmol の SnS_2 ペーストに、18 mmol の無水 Na_2S と

超脱水メタノール20 mLを加えた後、室温で攪拌することで9 mmolの Na_4SnS_4 を含む均一メタノール溶液を得た。少量の水和物に由来する沈殿はメンブレンフィルターで取り除いた。続いて、約50 mLの Na_4SnS_4 メタノール溶液を、あらかじめ LiOH 水溶液により Li イオンに交換したのち、メタノールで置換した陽イオン交換樹脂（実施例1と同じもの）を充填したイオン交換樹脂塔に通液し、留出部より Li_4SnS_4 メタノール溶液を得た。得られた Li_4SnS_4 メタノール溶液の濃度は約1.7 wt %であった。

[0064] (2) Li_4SnS_4 の微粒化

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記操作で得られた Li_4SnS_4 メタノール溶液5 mLに、貧溶媒である100 mLのアセトニトリル（超脱水グレード、富士フィルム和光純薬株式会社製）を加えた。その後、エバポレーターを用いて減圧しながら、40°Cで溶媒を除去した。さらに、180°Cで4時間、真空乾燥を行うことにより、微粒化 Li_4SnS_4 粉末を得た。

[0065] (3) L G P S系固体電解質の合成

上記で得られた微粒化 Li_4SnS_4 粉末および実施例1で合成した $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ を用いて、実施例1と同様に $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 結晶（L G P S系固体電解質）を得た。

[0066] (比較例1)

(1) Li_4SnS_4 の合成

Li_2S （シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%）および SnS_2 （高純度化学社製、99.9%）を原料として用いた。これらを、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で Li_4SnS_4 の化学量論比となるように秤量し、15分間メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた粉体1.0 gと $\phi 10\text{ mm}$ のジルコニアボール15個を45 mLのジルコニアポットに入れて密閉した。このジルコニアポットを遊星型ボールミル装置（フリッチュジャパン社製）に固定し、500 rpmにて10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によって得られた前駆体粉末を 450°C で8時間焼成することで、 Li_4SnS_4 を得た。

[0067] (2) Li_4SnS_4 の微粒化

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、上記操作で得られた Li_4SnS_4 を 1 g 秤量した。次に、秤量した Li_4SnS_4 を 10 mL のメタノール(和光純薬工業社製、超脱水グレード)に加え、室温で6時間混合した。混合物は徐々に溶解し、不溶物を含むスラリーを得た。得られたスラリーを、メンブレンフィルターを用いて濾過することで Li_4SnS_4 の均一溶液を得た。

上記で得られた Li_4SnS_4 溶液と 200 mL のアセトニトリル(和光純薬工業社製、超脱水グレード)とを混合し、メタノールーアセトニトリル均一溶液を得た。

得られた均一溶液を、減圧下、 50°C でメタノールを除去することで、アセトニトリル中に Li_4SnS_4 を析出させた。その後、減圧下、 50°C の状態を保ち、アセトニトリルを除去して粉末を得た。溶媒の除去は均一溶液を攪拌しながら行った。

上記で得られた粉末を真空下、 180°C で4時間乾燥させることで、微粒化 Li_4SnS_4 粉末を得た。

[0068] (3) L G P S 系固体電解質の合成

上記で得られた微粒化 Li_4SnS_4 粉末および実施例1で合成した $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ を用いて、実施例1と同様に $\text{Li}_{3.27}\text{Sn}_{0.27}\text{P}_{0.73}\text{S}_4$ 結晶(L G P S 系固体電解質)を得た。

[0069] <リチウムイオン伝導度測定>

実施例1および2で得られたL G P S 系固体電解質を一軸成型(380 MPa)に供し、厚さ約 1 mm 、直径 10 mm のディスクを得た。全固体電池評価セル(宝泉株式会社製)を用い、室温(25°C)において、四端子法による交流インピーダンス測定(Solartron社製「SI1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYZER」)を行い、リチウムイオン伝導度を算出した。

具体的には、サンプルを25℃に設定した恒温槽に入れて30分間保持した後に、リチウムイオン伝導度を測定した。測定周波数範囲は0.1Hz～1MHz、振幅は50mVとした。

[0070] <活性化エネルギー測定>

上述したとおり25℃でのイオン伝導度を測定した後、続いて30℃～90℃まで10℃ずつ恒温槽を昇温し、各温度で25分間保持した後にイオン伝導度を測定した。得られたイオン伝導度の自然対数を絶対温度の逆数に対してプロットした際の傾きから、アレニウス式を用いてリチウムイオン伝導の活性化エネルギーを得た。

イオン伝導度および活性化エネルギーの結果を表1に示す。

[表1]

	イオン伝導度@25℃ (mS/cm)	活性化エネルギー (kJ/mol)
実施例 1	1.6	27.4
実施例 2	2.5	27.2

[0071] <X線回折測定>

実施例1、2、および比較例1で得られた固体電解質粉末について、Ar雰囲気下、室温(25℃)にて、X線回折測定(PANalytical社製「X'Pert3 Powder」、CuK α : $\lambda=1.5405\text{\AA}$)を実施した。X線回折測定の結果を図3に示す。

[0072] <ラマン分光測定>

実施例1、2、および比較例1で得られた固体電解質粉末、ならびに上部に石英ガラス($\phi 60\text{mm}$ 、厚さ1mm)を光学窓として有する密閉容器を用いて、ラマン分光測定のための試料を調製した。アルゴン雰囲気のグローブボックス内にて、固体電解質粉末を石英ガラスに密着させた後、容器を密閉してグローブボックス外に取り出し、ラマン分光測定を行った。

レーザーラマン分光光度計NRS-5100(日本分光株式会社製)を使

用し、励起波長 532.15 nm、露光時間 60 秒（実施例 1）、30 秒（実施例 2）、50 秒（比較例 1）にて測定を行った。

ラマン分光測定の結果を図 4 に示す。

[0073] X線回折測定およびラマン分光測定のいずれについても、実施例 1 および 2 の結晶は、メカニカルミリング処理にて製造した Li_4SnS_4 を用いた比較例 1 の結晶と同様の位置にピークが見られた。

実施例の方法によると、特に全固体電池において使用する場合に好ましい特性（イオン伝導度、活性化エネルギー等）を備えた L G P S 系固体電解質を得ることができた。また、遊星型ボールミルを使用せずに上記のような優れた L G P S 系固体電解質が得られるため、大型装置を用いて優れた L G P S 系固体電解質を大量生産することができる。

[0074] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0075] 1…正極層、2…固体電解質層、3…負極層、10…全固体電池。

請求の範囲

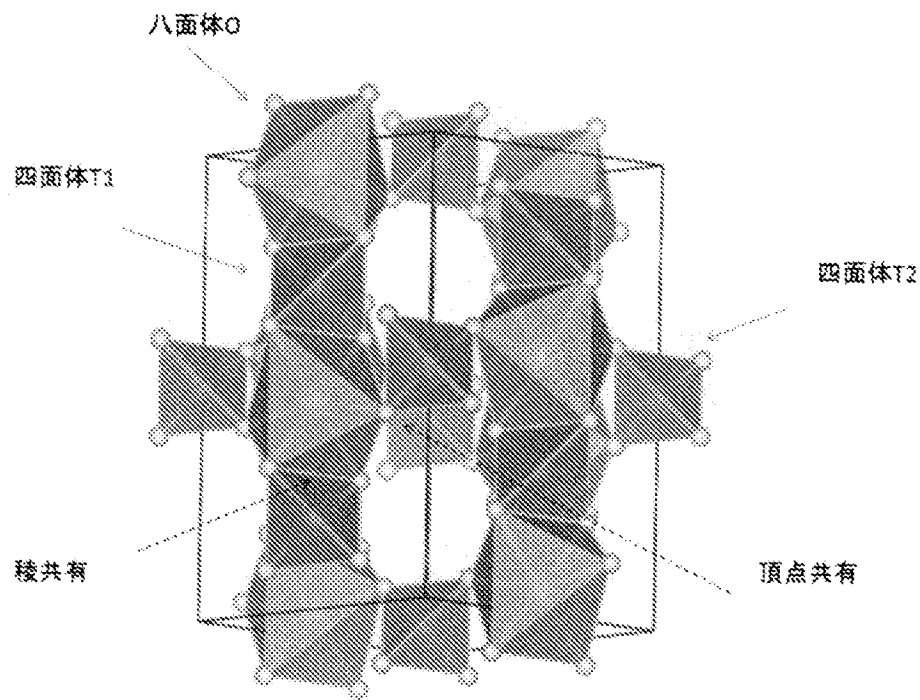
- [請求項1] Li 原子よりイオン半径が大きい 1 価もしくは 2 価の金属原子 $\text{M}1$ のイオンまたはアンモニウムイオンを対イオンに備える第 1 化合物が、溶媒に溶解されてなる第 1 溶液を、 Li イオンを備える陽イオン交換樹脂に接触させて、前記第 1 化合物に含まれる前記 $\text{M}1$ イオンまたは前記アンモニウムイオンを Li イオンに交換し、 Li 含有化合物が前記溶媒に溶解されてなる第 2 溶液を得ることと、
- 前記第 2 溶液から前記溶媒を除去して、 Li 含有結晶を得ることと、
- 前記 Li 含有結晶を Li_3PS_4 結晶と混合して前駆体を得ることと、
- 前記前駆体を加熱処理することと
- を含み、
- 前記第 1 化合物は、前記 $\text{M}1$ イオンまたは前記アンモニウムイオンと、 S 元素および S_n 元素を含む陰イオンとからなる、 LGPS 系固体電解質の製造方法。
- [請求項2] 前記溶媒は水またはメタノールである、請求項 1 に記載の方法。
- [請求項3] 前記溶媒はメタノールである、請求項 2 に記載の方法。
- [請求項4] 前記加熱処理は $300 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で行われる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項5] 前記加熱処理は不活性ガス雰囲気下で行われる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項6] 前記 LGPS 系固体電解質は、X線回折 ($\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) において、少なくとも、 $2\theta = 20.18^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $20.44^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.96^\circ \pm 0.50^\circ$ および $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ にピークを有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項7] 前記 LGPS 系固体電解質は、 Li 元素および S 元素から構成され

る八面体 O と、 P 及び S_n からなる群より選ばれる一種以上の元素および S 元素から構成される四面体 T_1 と、 P 元素および S 元素から構成される四面体 T_2 とを有し、前記四面体 T_1 および前記八面体 O は稜を共有し、前記四面体 T_2 および前記八面体 O は頂点を共有する結晶構造を主体として含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

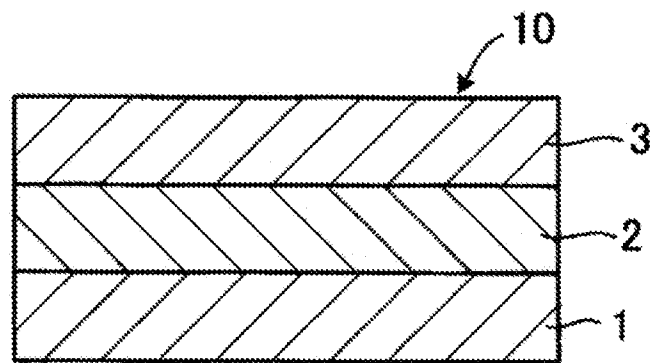
[請求項8] 前記 Li_3PS_4 結晶は $\beta-Li_3PS_4$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

[請求項9] 前記 Li 含有結晶は、 Li_4SnS_4 の組成を有する結晶である、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

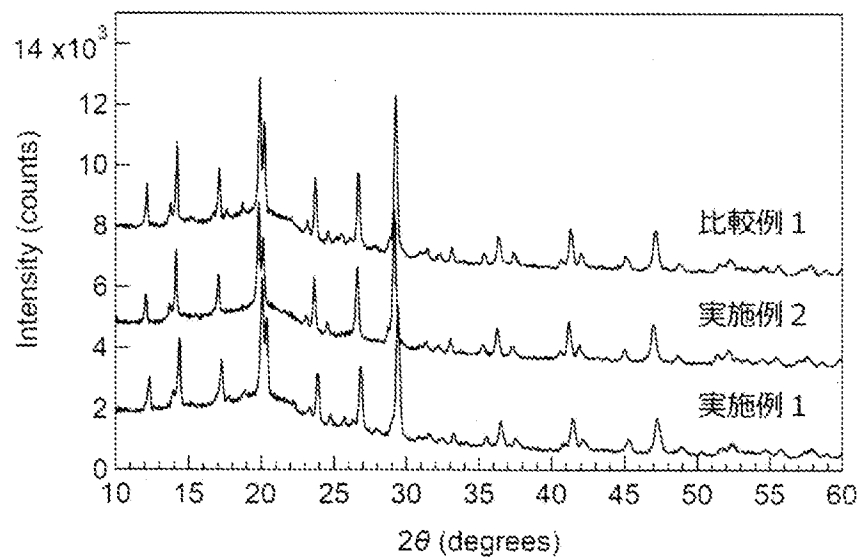
[図1]



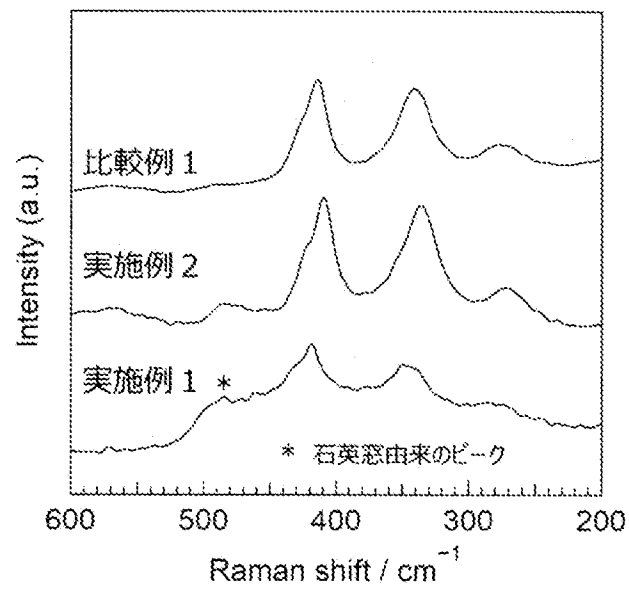
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B 13/00 (2006.01)i; H01B 1/10 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i FI: H01B13/00 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/10 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; H01B1/10; H01M10/052; H01M10/0562 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2022/215518 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraphs [0017], [0038], fig. 1	1, 2, 4-9 3
Y A	JP 2019-102355 A (TOYOHASHI UNIV OF TECHNOLOGY) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraph [0026]	1, 2, 4-9 3
A	JP 2020-35676 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 05 March 2020 (2020-03-05) entire text, all drawings	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 02 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2024/021115

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/215518	A1	13 October 2022	EP 4321481 A1 paragraphs [0023]-[0025], [0070], fig. 1	
JP	2019-102355	A	24 June 2019	(Family: none)	
JP	2020-35676	A	05 March 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/10(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/10

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））
H01B13/00; H01B1/10; H01M10/052; 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

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2022/215518 A1（三菱瓦斯化学株式会社）13.10.2022（2022 - 10 - 13） [0017],[0038], 図1	1, 2, 4-9
A		3
Y	JP 2019-102355 A（国立大学法人豊橋技術科学大学）24.06.2019（2019 - 06 - 24） [0026]	1, 2, 4-9
A		3
A	JP 2020-35676 A（トヨタ自動車株式会社）05.03.2020（2020 - 03 - 05） 全文, 全図	1-9

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

02.08.2024

国際調査報告の発送日

20.08.2024

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）

中嶋 久雄 5G 1790

電話番号 03-3581-1101 内線 3524

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/021115

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/215518	A1	13.10.2022	EP 4321481 A1 [0023]-[0025], [0070], 図1	
JP	2019-102355	A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-35676	A	05.03.2020	(ファミリーなし)	