

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

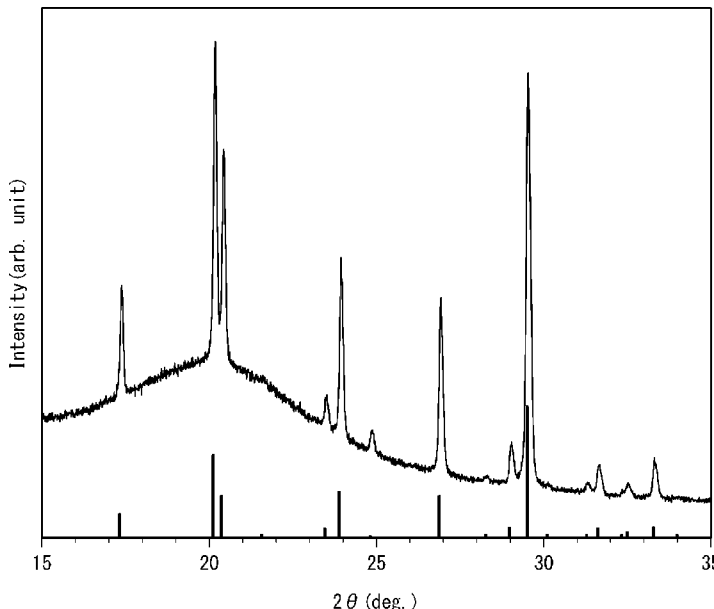
WO 2025/115342 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/10 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C01B 25/14 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/031939
- (22) 国際出願日: 2024年9月5日(05.09.2024)
- (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 2023-201708 2023年11月29日(29.11.2023) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 (JP).
- (72) 発明者: 三橋 和史 (MITSUHASHI Kazushi); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 (JP). 雨内 大樹 (AMAUCHI Daiju); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 (JP). 久芳 完治 (KUBA Kanji); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 (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,

(54) Title: SULFIDE SOLID ELECTROLYTE AND METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質、および、硫化物固体電解質の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a sulfide solid electrolyte that is characterized by having an LGPS type crystal structure belonging to the space group P42/nmc, and is characterized in that the half value width of a peak of $2\theta=29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ is 0.1 or less in an X-ray diffraction measurement using CuK α rays.

(57) 要約: 空間群 P 4 2 / n m c に属する L G P S 型の結晶構造を有し、C u K α 線を用いた X 線回折測定において、 $2\theta=29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が 0.1 以下であることを特徴とする硫化物固体電解質を提供する。

[続葉有]

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, 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))

明 細 書

発明の名称：

硫化物固体電解質、および、硫化物固体電解質の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、例えば全固体電池等に好適に用いられる硫化物固体電解質、および、硫化物固体電解質の製造方法に関するものである。

本願は、2023年11月29日に、日本に出願された特願2023-201708号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池の電解質として、イオン導電率が高く、電解液より安全な、硫化物系の固体電解質が注目されている。

硫化物固体電解質の製造方法としては、まず原料の混合物にメカニカルミリングを行ってガラス化あるいは非晶質化させてから、その後に熱処理を行い、固相反応によって硫化物固体電解質を合成するプロセスが広く採用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、硫化物系固体電解質の1種である硫化物ガラス及びガラスセラミックスを製造する方法として、金属リチウム、単体硫黄および単体リンの混合物をメカニカルミリングでガラス化させてから、その後に熱処理を行うプロセスが記載されている。

また、特許文献2，3には、LGPS型結晶構造の硫化物系固体電解質を製造する方法として、各種硫化物の混合物をメカニカルミリングで非晶質化させ、その後に熱処理し、固相反応によって結晶化させるプロセスが記載されている。

すなわち、電解質原料の混合物にメカニカルミリングを行うことで、含有元素を拡散、混合させ、混合物全体の化学組成を熱処理前に均一化する方法が、十分なイオン導電率を有する固体電解質の製造方法として一般的となっている。

[0004] また、特許文献4には、結晶性硫化物系固体電解質の製造方法として、固体電解質原料に対して単体の硫黄または硫黄化合物を混合させ、その混合物を熱処理する旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2003-208919号公報（A）

特許文献2：日本国特許5527673号公報（B）

特許文献3：日本国特許5888609号公報（B）

特許文献4：日本国特開2023-048303号公報（A）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、硫化物固体電解質を用いた全固体電池等においては、硫化物固体電解質のイオン導電率が低いと抵抗が増加してしまうことになる。特許文献1-4に記載された製造方法で製造された硫化物固体電解質では、イオン導電率が不十分であり、高出力の電池を構成する硫化物固体電解質として用いることができなかった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、イオン導電率に優れ、高出力の固体電池に特に適した硫化物固体電解質、および、この硫化物固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者等が鋭意検討した結果、硫化物固体電解質の結晶性を上げることにより、イオン導電率が大幅に向上するとの知見を得た。

[0009] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の態様1の硫化物固体電解質は、空間群 $P4_2/nmc$ に属するLGPS型の結晶構造を有し、CuK α 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.1以下であることを特徴としている。

[0010] 本発明の態様1の硫化物固体電解質によれば、空間群 $P4_2/nmc$ に属するLGPS型の結晶構造を有し、 $CuK\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.1以下とされており、結晶性が十分に高く、イオン伝導率に優れている。よって、高出力の固体電池を構成することが可能となる。

[0011] 本発明の態様2の硫化物固体電解質の製造方法は、硫化物固体電解質の製造方法であって、前記硫化物固体電解質を構成する各元素を含む原料を混合し、混合原料を得る原料混合工程と、前記混合原料を加熱処理して前記硫化物固体電解質を生成する生成工程と、を有し、前記原料混合工程では、原料として単体硫黄を使用し、前記混合原料を $120^\circ C$ に加熱した際の前記混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が20%以上とされており、前記生成工程では、加熱温度を $T^\circ C$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が1000以上とされていることを特徴としている。

[0012] 本発明の態様2の硫化物固体電解質の製造方法によれば、原料として単体硫黄を使用し、前記混合原料を $120^\circ C$ に加熱した際の前記混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が20%以上とされており、前記生成工程では、加熱温度を $T^\circ C$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が1000以上とされていることから、結晶性が高く、イオン導電率に優れた硫化物固体電解質を製造することができる。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、イオン導電率に優れ、高出力の固体電池に特に適した硫化物固体電解質、および、この硫化物固体電解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

[0014] [図1]本発明の実施形態である硫化物固体電解質の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2]実施例における本発明例1-2の硫化物固体電解質のXRD測定結果である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態について添付した図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0016] 本実施形態に係る硫化物固体電解質は、例えば全固体電池を構成する固体電解質として用いられるものである。硫化物固体電解質は、イオン導電率が比較的高く、且つ、不燃性であって安全性が高いことから、電気自動車等へ適用されている。

ここで、高出力の固体電池を構成するためには、さらにイオン導電率に優れた硫化物固体電解質が求められている。

[0017] そこで、本実施形態に係る硫化物固体電解質は、空間群 $P4_2/nmc$ に属する $LGPS$ 型の結晶構造を有し、 $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折測定において、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が 0.1 以下とされている。

特に限定されないが、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅は 0.096 以下であってもよく、0.094 以下であってもよい。

また、特に限定されないが、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅は 0.001 以上であってもよく、0.010 以上であってもよく、0.050 以上であってもよい。

すなわち、本実施形態である硫化物固体電解質においては、 $LGPS$ 型の結晶構造を有する硫化物固体電解質の X 線回折パターンの最大ピーク ($2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピーク) の強度高さが高く、半値幅が小さい。よって、本実施形態に係る硫化物固体電解質は、十分に結晶化が進行していることになる。

[0018] なお、本実施形態である硫化物固体電解質では、上述のように、空間群 $P4_2/nmc$ に属する $LGPS$ 型の結晶構造を有しており、 $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折測定で測定すると、回折ピークとして以下の式 (A) から式 (

F) のピークが検出され、式 (G) のピークについては、ピークが検出されないか、又は、式 (F) のピークの回折強度を I A とし式 (G) のピークの回折強度を I B とした場合に、I A に対する I B のピーク強度比が 50 % 未満となるような回折強度 I B で式 (G) のピークが検出される。

$$2\theta = 17.38^\circ \pm 1.0^\circ \dots (A)$$

$$2\theta = 20.18^\circ \pm 1.0^\circ \dots (B)$$

$$2\theta = 20.44^\circ \pm 1.0^\circ \dots (C)$$

$$2\theta = 23.96^\circ \pm 1.0^\circ \dots (D)$$

$$2\theta = 26.96^\circ \pm 1.0^\circ \dots (E)$$

$$2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ \dots (F)$$

$$2\theta = 27.33^\circ \pm 1.0^\circ \dots (G)$$

[0019] 次に、本実施形態である硫化物固体電解質の製造方法について、図 1 のフロー図を用いて説明する。

本実施形態においては、図 1 に示すように、原料混合工程 S01 と、生成工程 S02 と、を有している。

[0020] (原料混合工程 S01)

まず、硫化物固体電解質を構成する各元素を含む原料を混合し、混合原料を得る。

ここで、原料として、単体硫黄を用いる。この単体硫黄は、混合原料を 120℃ に加熱した際の混合原料全体に占める単体硫黄の体積比率が 20 % 以上となるように混合する。

特に限定されないが、混合原料を 120℃ に加熱した際の混合原料全体に占める単体硫黄の体積比率は 30 % 以上であってもよく、40 % 以上であってもよい。

また、特に限定されないが、混合原料を 120℃ に加熱した際の混合原料全体に占める単体硫黄の体積比率は 80 % 以下であってもよく、60 % 以下であってもよく、40 % 以下であってもよい。

各原料と、液体硫黄との間の固液反応を硫化物固体電解質の生成に利用す

るために、硫化物固体電解質の化学量論比組成を超える過剰の単体硫黄を混合原料中に添加する。

また、後の生成工程 S O 2 における元素拡散と化学反応の促進のために、各原料および過剰の単体硫黄は、粉粒体（粉末状の粉体、および粒子状の粒体、あるいは粉体と粒体の集合物）であることが好ましく、その中でも粉体であることがより好ましい。

[0021] 単体硫黄は、不可避的不純物を除き硫黄以外の元素が含まれない硫黄を指す。本実施形態の他の記載においても、特に断りがない限り、各原料には、不可避的不純物が含まれていてよい。また、添加する単体硫黄は、 α 硫黄（斜方硫黄）、 β 硫黄（単斜硫黄）、 γ 硫黄（単斜硫黄）、ゴム状硫黄などの硫黄同素体のいずれであってもよいし、複数の同素体を含んでいてもよい。

[0022] 原料混合工程 S O 1 における混合方法は、各原料を均一に混合できる方法であれば、特に限定されるものではないが、既存の各種手法として、一般的なミキサー、ブレンダー、ボールミル、ビーズミル、振動ミル、V 型混合機などを挙げることができる。

また、原料混合工程 S O 1 の混合処理は、原料 1 1 に硫化物などを含む場合には、原料と反応しないガス雰囲気中で実施することが好ましい。したがって、窒素、アルゴンやその他希ガスなどの不活性雰囲気中で実施することが好ましい。

加えて、用いる雰囲気ガス中に水分と酸素ガスを含まないことが好ましく、特に雰囲気ガス中の水分量については、500 ppm 以下とすることが好ましく、100 ppm 以下とすることがより好ましく、10 ppm 以下とすることがさらに好ましい。雰囲気ガス中の水分量をこの範囲とすることで、水分による酸化が抑制され、高品質な硫化物固体電解質の製造が可能である。

[0023] （生成工程 S O 2）

生成工程 S O 2 では、るつぼや匣鉢などの焼成容器に投入された混合原料を加熱し、硫化物固体電解質を生成する。

焼成容器の材質については、容器の内壁が、単体硫黄や硫化物などの前記融解物と反応しにくい材料、言い換えれば、硫化によって腐食しにくい材料を用いることが好ましく、例えば、アルミナ、ジルコニア、カーボン、シリコンカーバイドなどが挙げられる。

[0024] そして、生成工程S O 2では、加熱温度を $T^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ を1000以上とする。

なお、 $T \times h$ は2000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましい。また、 $T \times h$ の上限に特に制限はないが、生産性および経済性の観点から20000以下とすることが好ましく、15000以下とすることがより好ましい。

[0025] また、生成工程S O 2における加熱温度は、 400°C 以上とすることが好ましく、 450°C 以上とすることがより好ましく、 500°C 以上とすることがさらに好ましい。一方、加熱温度は、 1000°C 以下とすることが好ましく、 650°C 以下とすることがより好ましい。

さらに、加熱温度での保持時間は、上述の $T \times h \geq 1000$ を満足するように、適宜設定することが好ましい。

特に限定されないが加熱温度での保持時間は1時間以上であってもよく、1.5時間以上であってもよく、5時間以上であってもよい。

また、特に限定されないが、加熱温度での保持時間は50時間以下であってもよく、44時間以下であってもよく、40時間以下であってもよい。

[0026] また、生成工程S O 2の加熱処理は、混合原料や中間生成物や硫化物固体電解質と反応しないガス雰囲気中で実施することが好ましい。したがって、窒素、アルゴンやその他希ガスなどの不活性雰囲気中で実施することが好ましい。

加えて、用いる雰囲気ガス中に水分と酸素ガスを含まないことが好ましく、特に雰囲気ガス中の水分量については、500ppm以下とすることが好ましく、100ppm以下とすることがより好ましく、10ppm以下とすることがさらに好ましい。雰囲気ガス中の水分量をこの範囲とすることで、

水分との反応が抑制され、高品質な硫化物固体電解質の製造が可能である。

[0027] 以上のような構成とされた本実施形態である硫化物固体電解質によれば、空間群 $P4_2/nmc$ に属する $LGPS$ 型の結晶構造を有し、 $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折測定において、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が 0.1 以下とされており、結晶性が十分に高く、イオン伝導率に優れている。よって、高出力の固体電池を構成することが可能となる。

[0028] また、本実施形態である硫化物固体電解質の製造方法によれば、原料として単体硫黄を使用し、前記混合原料を 120°C に加熱した際の前記混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が 20% 以上とされており、前記生成工程では、加熱温度を $T^\circ\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が 1000 以上としていることから、結晶性が高く、イオン導電率に優れた硫化物固体電解質を製造することができる。

[0029] 以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

実施例

[0030] 本発明の有効性を確認するために行った確認実験について説明する。

[0031] (本発明例 1-1, 1-2)

原料として、 Li_2S 、 Ge 、 P 、 S を準備し、これらを所定の割合となるように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を 120°C に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が 40% とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、 Ar 雰囲気、加熱温度を $T^\circ\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が 3000 となる条件で焼成した。これにより、 $LGPS$ 材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0032] (本発明例 2-1, 2-2)

原料として、 Li_2S 、 Ge 、 P 、 S を準備し、これらを所定の割合となる

ように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を 120°C に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、 Ar 雰囲気、加熱温度を $T^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が1000となる条件で焼成した。これにより、LGPS材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0033] (比較例1)

原料として、 Li_2S 、 Ge 、 P 、 S を準備し、これらを所定の割合となるように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を 120°C に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、 Ar 雰囲気、加熱温度を $T^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が500となる条件で焼成した。これにより、LGPS材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0034] (本発明例3-1, 3-2)

原料として、 Li_2S 、 Si 、 Sn 、 P 、 S を準備し、これらを所定の割合となるように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を 120°C に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、 Ar 雰囲気、加熱温度を $T^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が3000となる条件で焼成した。これにより、LSSPS材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0035] (本発明例4-1, 4-2)

原料として、 Li_2S 、 Si 、 Sn 、 P 、 S を準備し、これらを所定の割合となるように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を1

20℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、Ar雰囲気、加熱温度をT℃とし、保持時間をh時間として、 $T \times h$ が1000となる条件で焼成した。これにより、LSSPS材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0036] (比較例2)

原料として、 Li_2S 、Si、Sn、P、Sを準備し、これらを所定の割合となるように秤量し、乳鉢で混合した。ここで、単体硫黄は、混合原料を120℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とした。

混合原料をアルミナ製の焼成容器に収容し、焼成炉に装入した。そして、Ar雰囲気、加熱温度をT℃とし、保持時間をh時間として、 $T \times h$ が500となる条件で焼成した。これにより、LSSPS材料からなる硫化物固体電解質を生成した。

[0037] 得られた硫化物固体電解質について、CuK α 線を用いたX線回折測定(XRD測定)によって、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅を測定した。さらに、得られた硫化物固体電解質について、イオン導電率を測定した。XRD測定方法、イオン導電率の評価方法について以下に示す。

[0038] <XRD測定>

CuK α 線を用いたX線回折測定(XRD測定)を実施した。XRD測定は、Bruker社製のXRD装置「D8 ADVANCE」を用いて、 $10^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ の範囲で、ステップ幅 0.01° 、積算時間1.2秒/ステップの条件で $\theta - 2\theta$ 測定を行い、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅を評価した。

測定試料はアルゴン雰囲気グローブボックス内で準備し、メノウ乳鉢で粉砕した硫化物固体電解質を、密閉可能な測定セルに封入して、大気に暴露しない状態を保ちながら粉末X線回折測定を行った。

[0039] <イオン導電率>

得られた固体電解質を、アルゴン雰囲気中のグローブボックス内で取り出した後、メノウ乳鉢で粉碎し、0.3 gを秤量して、ステンレス製のイオン導電率測定セル（内径17 mmの円筒型）に充填した。その後、Biologic社製の測定装置「ポテンショ／ガルバナスタットSP-300」を用いて、測定温度25℃、測定周波数1 Hz～1 MHz、測定セルへの印加圧力360 MPaの条件の下で、交流インピーダンス法により、イオン導電率（mS/cm）を測定した。

[0040]

[表1]

	硫化物 固体電解質	混合原料を120℃に加熱した際の 単体硫黄の体積比率 (%)	加熱温度 T (℃)	保持時間 t _h (時間)	T×t _h	半値幅	イオン 導電率 (mS/cm)
本発明例	LGPS材料	40	500	6.00	3000	0.091	9.7
本発明例		40	550	5.50	3000	0.094	9.6
本発明例		40	500	2.00	1000	0.091	9.7
本発明例		40	550	1.80	1000	0.096	9.6
比較例		40	500	1.00	500	0.105	8.0
本発明例	LSSPS材料	40	500	6.00	3000	0.094	8.0
本発明例		40	550	5.50	3000	0.095	7.9
本発明例		40	500	2.00	1000	0.095	7.9
本発明例		40	550	1.80	1000	0.096	7.6
比較例		40	500	1.00	500	0.103	6.1

[0041] 本発明例1-1、1-2、2-1、2-2と比較例1は、LGPS材料である。本発明例1-1、1-2、2-1、2-2においては、混合原料を1

20℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%以上とされ、加熱温度T℃と保持時間h時間との積 $T \times h$ が1000以上とされており、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.096以下となった。一方、比較例1においては、混合原料を120℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とされ、加熱温度T℃と保持時間h時間との積 $T \times h$ が500とされており、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.105となった。本発明例1-1, 1-2, 2-1, 2-2は、比較例1に比べて結晶性が高くなっていることが分かる。

そして、本発明例1-1, 1-2, 2-1, 2-2においては、イオン導電率が9.6 mS/cm以上であり、比較例1においては、イオン導電率が8.0 mS/cmであった。本発明例1, 2は、比較例1に比べてイオン導電性に優れていた。

[0042] 本発明例3-1, 3-2, 4-1, 4-2と比較例2は、LSSPS材料である。本発明例3-1, 3-2, 4-1, 4-2においては、混合原料を120℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%以上とされ、加熱温度T℃と保持時間h時間との積 $T \times h$ が1000以上とされており、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.096以下となった。一方、比較例2においては、混合原料を120℃に加熱した際の混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が40%とされ、加熱温度T℃と保持時間h時間との積 $T \times h$ が500とされており、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が0.103となった。本発明例3-1, 3-2, 4-1, 4-2は、比較例2に比べて結晶性が高くなっていることが分かる。

そして、本発明例3-1, 3-2, 4-1, 4-2においては、イオン導電率が7.6 mS/cm以上であり、比較例2においては、イオン導電率が6.1 mS/cmであった。本発明例3-1, 3-2, 4-1, 4-2は、比較例2に比べてイオン導電性に優れていた。

[0043] 以上の確認実験の結果、本発明例によれば、イオン導電率に優れ、高出力の固体電池に特に適した硫化物固体電解質、および、この硫化物固体電解質の製造方法を提供可能であることが確認された。

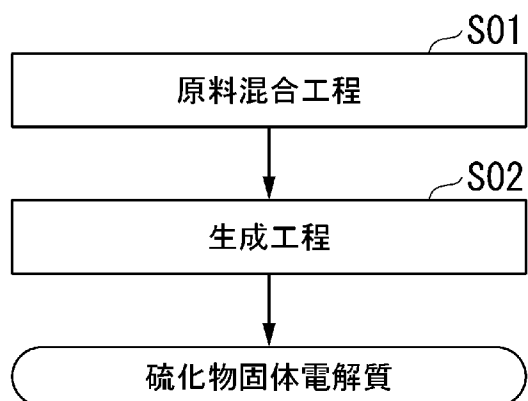
産業上の利用可能性

[0044] 本発明によると、イオン導電率に優れ、高出力の固体電池に特に適した硫化物固体電解質、および、この硫化物固体電解質の製造方法を提供することが可能となる。

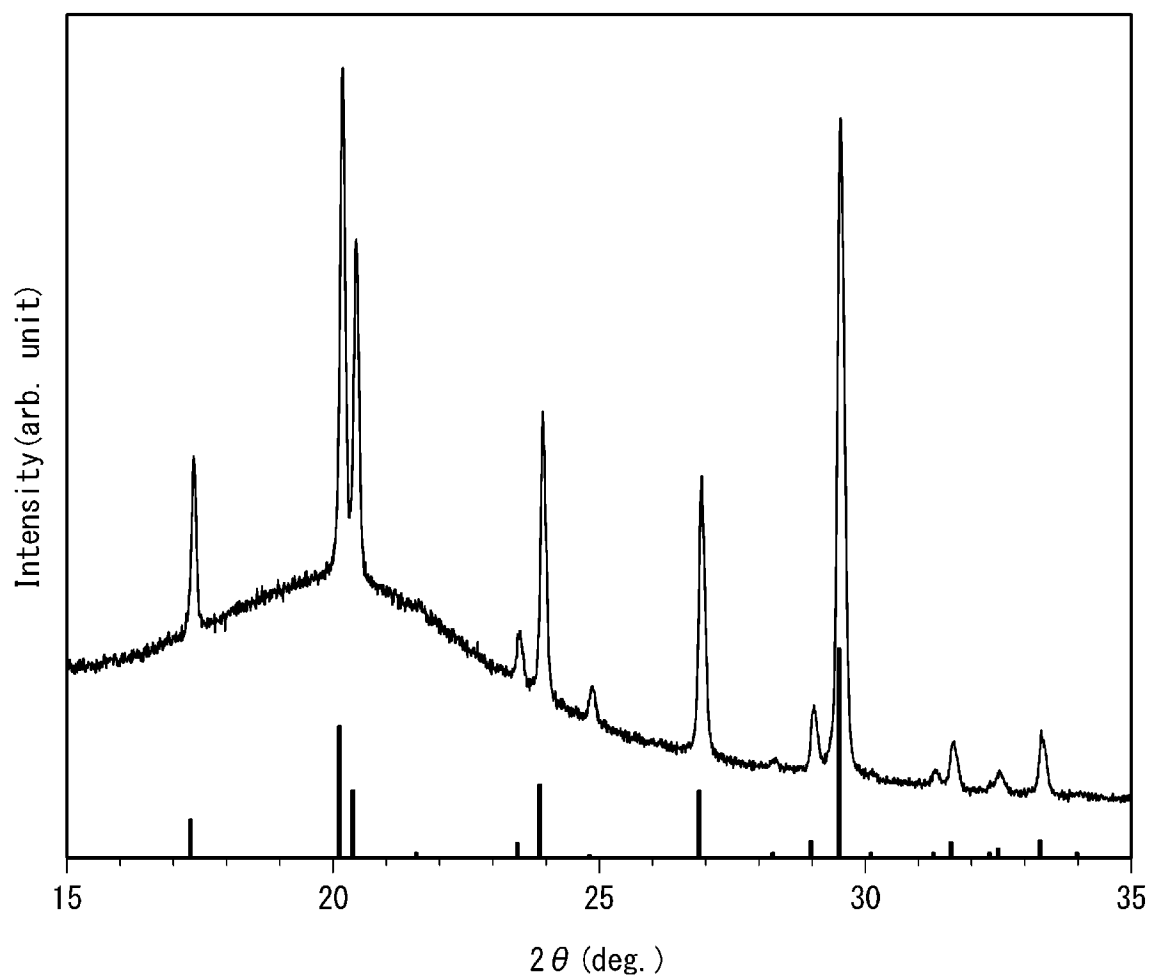
請求の範囲

- [請求項1] 空間群 $P4_2/nmc$ に属する $LGPS$ 型の結晶構造を有し、 $CuK\alpha$ 線を用いた X 線回折測定において、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 1.0^\circ$ のピークの半値幅が 0.1 以下であることを特徴とする硫化物固体電解質。
- [請求項2] 硫化物固体電解質の製造方法であって、
 前記硫化物固体電解質を構成する各元素を含む原料を混合し、混合原料を得る原料混合工程と、前記混合原料を加熱処理して前記硫化物固体電解質を生成する生成工程と、を有し、
 前記原料混合工程では、原料として単体硫黄を使用し、前記混合原料を 120°C に加熱した際の前記混合原料全体に占める前記単体硫黄の体積比率が 20% 以上とされており、
 前記生成工程では、加熱温度を $T^\circ\text{C}$ とし、保持時間を h 時間として、 $T \times h$ が 1000 以上とされていることを特徴とする硫化物固体電解質の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/031939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01B 1/10 (2006.01)i; C01B 25/14 (2006.01)i; H01B 13/00 (2006.01)i; H01B 1/06 (2006.01)n FI: H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00 Z; H01B1/06 A 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) H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00; H01B1/06 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.
X	JP 2023-100539 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 19 July 2023 (2023-07-19) paragraphs [0026]-[0027], [0077], [0082], [0089]	1
A		2
X	JP 2023-048303 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 07 April 2023 (2023-04-07) paragraph [0065]	2
A		1
☐ 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 11 October 2024		Date of mailing of the international search report 29 October 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/JP2024/031939

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2023-100539	A	19 July 2023	(Family: none)	
JP	2023-048303	A	07 April 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01B 1/10(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)n
FI: H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00 Z; H01B1/06 A

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））
H01B1/10; C01B25/14; H01B13/00; H01B1/06

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
X	JP 2023-100539 A（三菱マテリアル株式会社）19.07.2023（2023 - 07 - 19） 段落[0026]-[0027], [0077], [0082], [0089]	1
A		2
X	JP 2023-048303 A（三菱マテリアル株式会社）07.04.2023（2023 - 04 - 07） 段落[0065]	2
A		1

☐ 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

11.10.2024

国際調査報告の発送日

29.10.2024

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）

小林 秀和 5G 3449

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/JP2024/031939

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2023-100539	A	19.07.2023	(ファミリーなし)	
JP	2023-048303	A	07.04.2023	(ファミリーなし)	