

(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7月22日(22.07.2021)



(10) 国際公開番号

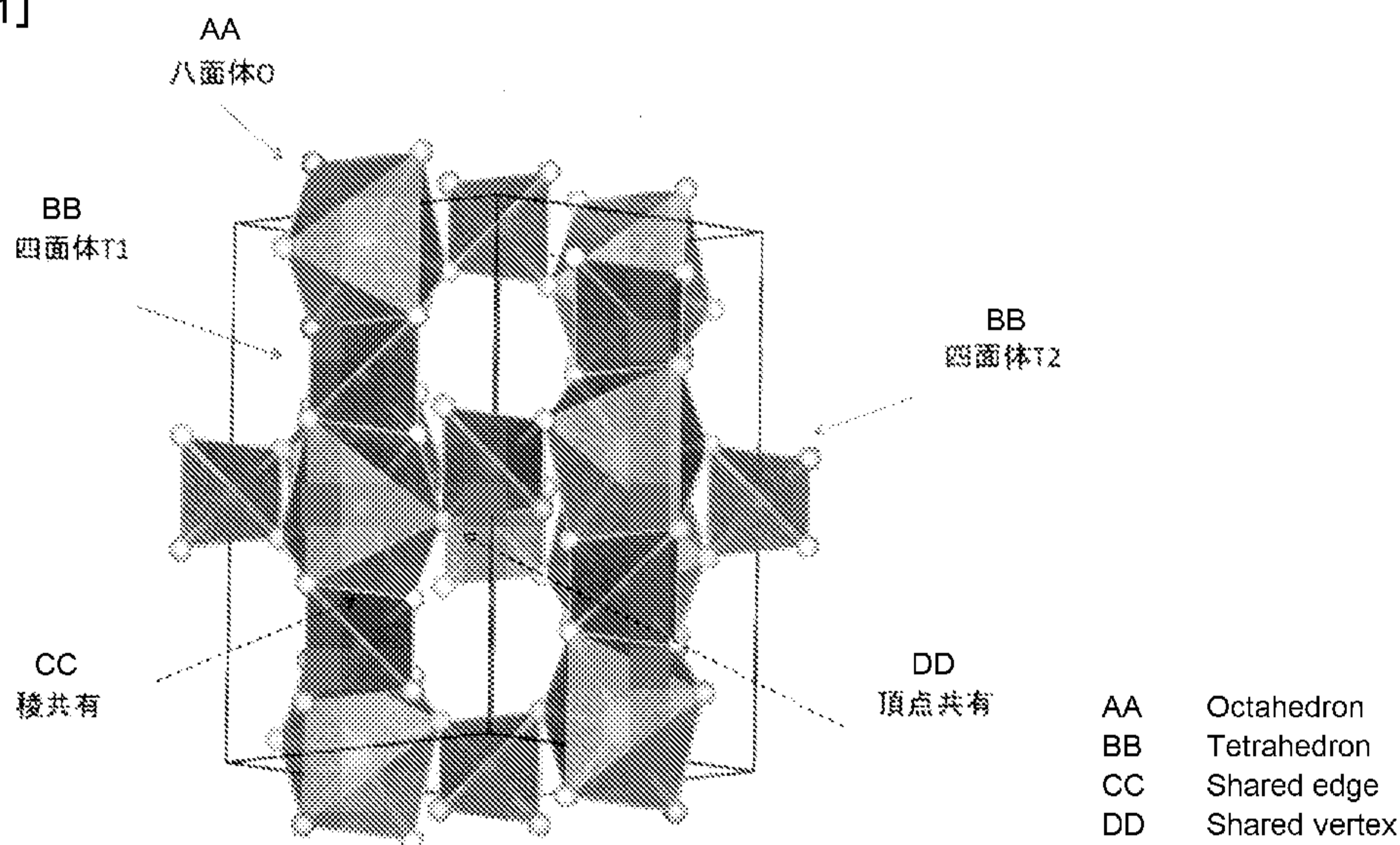
WO 2021/145248 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01B 13/00* (2006.01)    *H01M 10/052* (2010.01)  
*C01B 25/14* (2006.01)    *H01M 10/0562* (2010.01)  
*C01B 33/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/000182
- (22) 国際出願日: 2021年1月6日(06.01.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2020-005850 2020年1月17日(17.01.2020) 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).
- (72) 発明者: 伊藤 智裕 (ITO Tomohiro); 〒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).
- (74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9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, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SULFIDE SOLID ELECTROLYTE INCLUDING Sn

(54) 発明の名称: Snを含む硫化物系固体電解質の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention can provide a method for producing a sulfide solid electrolyte, the method characterized by including: a solution preparation step for preparing a uniform solution that includes at least elemental lithium (Li), elemental tin (Sn), elemental phosphorus (P), and elemental sulfur (S) in an organic solvent; a drying step for removing the organic solvent from the uniform solution to obtain a precursor; and a heat treatment step for heat-treating the precursor to obtain a sulfide solid electrolyte.

(57) 要約: 本発明によれば、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含む均一溶液を調製する溶液化工程と、前記均一溶液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法を提供することができる。

WO 2021/145248 A1

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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称： S n を含む硫化物系固体電解質の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、S n を含む硫化物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] 例えば、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、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、比較的やわらかく固体－固体間の界面を形成しやすい特徴がある。活物質にも安定であり、実用的な固体電解質として開発が進んでいる。

硫化物系固体電解質の中でも、S n が含まれる硫化物系固体電解質は良好なイオン伝導度と高い耐水性が得られることが分かっており、実用化への期待が高い（非特許文献1）。

[0005] 固体電解質を製造する方法として、ボールミル、振動ミル等を用いて、原

料を粉砕しながら反応させる方法が知られている。また、最近では固体電解質を溶媒中で合成する方法が開発されている(特許文献1)。溶媒中での合成は生産性に優れており、期待されている。

従来の $S_n$ を含んだ硫化物系固体電解質は、原料に $S_n$ の硫化物である $S_n S_2$ を用いていることが多い。しかし、 $S_n S_2$ は溶媒への溶解性に乏しい。そのため、溶媒中での合成において、合成時に $S_n$ を固体電解質中に均一に分散させることが困難であり、安定した性能を示す固体電解質が得られにくいという課題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2019-169459

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 15694-15697

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] このような状況の下、生産性に優れ、不純物が少なく安定した性能を示す硫化物系固体電解質の製造法を提供することが望まれている。

### 課題を解決するための手段

[0009] そこで、本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意研究を行ったところ、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含むLi-Sn-S均一溶液を調製し、これを原料に用いることで、安定して不純物の少ない硫化物系固体電解質を製造できるという予想外の知見を得た。

[0010] すなわち、本発明は、以下の通りである。

<1> 有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含む均一溶液を調製する溶液化工

程と、

前記均一溶液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法である。

<2> 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによって $Li-P-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含む $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程2とを含み、

前記 $Li-P-S$ 均一溶液、及び前記 $Li-Sn-S$ 均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含む、上記<1>に記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<3> 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによって $Li-P-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含む $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程2と、 $Li_2S$ とSとを前記有機溶媒中で混合することによって $Li-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程3とを含み、

前記 $Li-P-S$ 均一溶液、前記 $Li-Sn-S$ 均一溶液、及び前記 $Li-S$ 均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含む、上記<1>に記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<4> 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによって $Li-P-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含む $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程2と、 $Li_2S$ とSとを前記有機溶媒中で混合することによって $Li-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程3と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、ケイ素(Si)元素、及び硫黄(S)元素を含む $Li-Si-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程4とを含み、

前記  $Li-P-S$  均一溶液、前記  $Li-Sn-S$  均一溶液、前記  $Li-S$  均一溶液、及び前記  $Li-Si-S$  均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含む、上記<1>に記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<5> 前記溶液化工程2が、 $Li_2S$ 、 $SnS$ 、及び $S$ を前記有機溶媒中で混合することによって、 $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製することを含む、上記<2>から<4>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<6> 前記溶液化工程4が、 $Li_2S$ 、 $SiS_2$ 、及び $S$ を前記有機溶媒中で混合することによって、 $Li-Si-S$ 均一溶液を調製することを含む、上記<4>に記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<7>  $Li_3PS_4$ 含有スラリー液を調製するスラリー化工程1と、

有機溶媒中に少なくともリチウム ( $Li$ ) 元素、スズ ( $Sn$ ) 元素、及び硫黄 ( $S$ ) 元素を含む  $Li-Sn-S$  均一溶液を調製する溶液化工程と、

前記  $Li_3PS_4$  含有スラリー液、及び前記  $Li-Sn-S$  均一溶液を混合し、混合スラリー液を調製するスラリー化工程2と、

前記混合スラリー液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法である。

<8> 前記溶液化工程が、前記有機溶媒中に  $Li_2S$ 、 $SnS$ 、及び $S$ を添加して混合し、 $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製することを含む、上記<7>に記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<9> 前記有機溶媒が、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒、及びエステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種である、上記<1>から<8>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

<10> 前記有機溶媒が、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、及び酢酸メチルからなる群より選ばれる少なくとも1種である、上記<1>から<9>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である

- 。
- <11> 前記乾燥工程における温度が、60～280℃である、上記<1>から<10>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。
- <12> 前記加熱処理工程における温度が、200℃～700℃である、上記<1>から<11>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。
- <13> 前記硫化物系固体電解質が、LGP S系固体電解質を含有し、X線回折(CuK $\alpha$ : $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ )において、少なくとも、 $2\theta=19.90^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ\pm0.50^\circ$ 、及び $29.20^\circ\pm0.50^\circ$ の位置にピークを有する、上記<1>から<12>のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法である。

### 発明の効果

- [0011] 本発明によれば、生産性に優れ、不純物が少なく安定した性能を示す硫化物系固体電解質の製造法を提供することができる。特に、溶解しない原料であるSnS<sub>2</sub>を用いた場合に比べ、Li-Sn-S均一溶液を用いて合成すると、高いイオン伝導度を示す硫化物系固体電解質を製造することができる。また、本発明によれば、該硫化物系固体電解質を加熱成形してなる成形体、該硫化物系固体電解質を含む全固体電池を提供することができる。しかも、この製造方法であれば、大量製造にも応用可能である。

### 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の一実施形態に係る硫化物系固体電解質の結晶構造を示す概略図である。
- [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である。
- [図3]実施例1～4および比較例1～2で得られた硫化物系固体電解のX線回折測定の結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下に説明する材料及び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改変すること

ができるものである。

本発明の第1実施形態は、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含む均一溶液を調製する溶液化工程と、

前記均一溶液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法である。

本発明において、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含む均一溶液とは、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含み、未溶解の沈殿がない溶液と定義される。

[0014] 本発明の第1実施形態は、前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによってLi-P-S均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含むLi-Sn-S均一溶液を調製する溶液化工程2とを含み、前記Li-P-S均一溶液、及び前記Li-Sn-S均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含むことが好ましい。

また、本発明の第1実施形態は、前記溶液化工程が、上記溶液化工程1及び2に加えて、 $Li_2S$ とSとを前記有機溶媒中で混合することによってLi-S均一溶液を調製する溶液化工程3を含み、前記Li-P-S均一溶液、前記Li-Sn-S均一溶液、及び前記Li-S均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含むことも好ましい。

更に、本発明の第1実施形態は、前記溶液化工程が、上記溶液化工程1～3に加えて、前記有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、ケイ素(Si)元素、及び硫黄(S)元素を含むLi-Si-S均一溶液を調製する溶液化工程4を含み、前記Li-P-S均一溶液、前記Li-Sn-S均一溶液、前記Li-S均一溶液、及び前記Li-Si-S均一溶液を混合して

均一溶液を調製することを含むことも好ましい。

[0015] 以下、溶液化工程 1～4、乾燥工程、加熱処理工程について詳細に説明する。

本発明において、「Li-P-S均一溶液」とは、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、リン(P)元素、及び硫黄(S)元素を含み、未溶解の沈殿がない溶液と定義される。同様に、「Li-Sn-S均一溶液」とは、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含み、未溶解の沈殿がない溶液と定義される。また、「Li-S均一溶液」とは、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、及び硫黄(S)元素を含み、未溶解の沈殿がない溶液と定義される。更に、「Li-Si-S均一溶液」とは、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、ケイ素(Si)元素、及び硫黄(S)元素を含み、未溶解の沈殿がない溶液と定義される。

[0016] <溶液化工程 1>

溶液化工程 1 は、 $Li_2S$  と  $P_2S_5$  とを有機溶媒中で混合することによって Li-P-S 均一溶液を調製する工程である。好ましくは、 $Li_2S$  と  $P_2S_5$  とを  $Li_2S/P_2S_5 = 0.7 \sim 1.5$  のモル比となるように有機溶媒中で混合することによって Li-P-S 均一溶液を調製する。

溶液化工程 1 における混合の際には基質が分散されたスラリー状態であるが、やがて反応する。粒子を砕く特別な攪拌操作は不要であり、スラリーが懸濁分散できるだけの攪拌動力を与えれば十分である。

溶液化工程 1 における反応温度は、室温下においても反応が緩やかに進行するが、反応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、有機溶媒の沸点以下で行うことで十分であり、使用する有機溶媒によって異なるものの、通常は  $120^{\circ}C$  未満である。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が、 $120^{\circ}C$  以上の高い温度で混合を行うと、副反応が進行することが懸念される。

[0017] 溶液化工程 1 における反応時間としては、有機溶媒の種類や原料の粒子径

、濃度によって異なるものの、例えば0.1～24時間行うことで反応が完結し、溶液化することができる。

[0018] Li-P-S均一溶液は、 $Li_2S$ および $P_2S_5$ を $Li_2S/P_2S_5=0.7\sim 1.5$ のモル比となるように有機溶媒中で混合して反応させることによって生成させることが好ましく、より好ましくは $Li_2S/P_2S_5=0.75\sim 1.4$ であり、特に好ましくは $Li_2S/P_2S_5=0.8\sim 1.35$ である。  $Li_2S/P_2S_5=0.7\sim 1.5$ のモル比の範囲であると、室温において $Li_2S$ および $P_2S_5$ を溶液化することができる。上記モル比の範囲を外れると、沈殿が生じる場合がある。

この溶液には、未反応の $Li_2S$ や $P_2S_5$ が含まれてもよい。また、 $Li_2S$ や $P_2S_5$ から混入した不純物が含まれていてもよい。不純物は溶媒中にほとんど溶解せず、多くは沈殿するため、得られた溶液に対し濾過や遠心分離を行い沈殿を除去し、溶液を分離することによって、高純度なLi-P-Sの均一溶液を得ることが好ましい。

[0019]  $Li_2S$ は合成品でも、市販品でも使用することができる。水分の混入は、他の原料や前駆体を劣化させることから、水分は低い方が好ましく、より好ましくは300ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下である。 $Li_2S$ の粒子径は小さい方が反応速度が速くなるため好ましい。好ましくは粒子の直径として10nm～100 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは100nm～30 $\mu$ mであり、特に好ましくは300nm～10 $\mu$ mの範囲である。粒子径はSEMによる測定やレーザー散乱による粒度分布測定装置等で測定できる。なお、後述する溶液化工程2～4で使用される $Li_2S$ も上記と同様のものを好ましく使用することができる。

[0020]  $P_2S_5$ は合成品でも、市販品でも使用することができる。 $P_2S_5$ の純度が高い方が、固体電解質中に混入する不純物が少なくなることから好ましい。 $P_2S_5$ の粒子径は小さい方が反応速度が速くなるため好ましい。好ましくは粒子の直径として10nm～100 $\mu$ mの範囲であり、より好ましくは100nm～30 $\mu$ mであり、特に好ましくは300nm～10 $\mu$ mの範囲であ

る。水分の混入は、他の原料や前駆体を劣化させることから、低い方が好ましく、より好ましくは300 ppm以下であり、特に好ましくは50 ppm以下である。

[0021] 有機溶媒は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 及び $\text{P}_2\text{S}_5$ と反応しない有機溶媒であれば、特に制限はない。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。これらの中でも、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、及び酢酸メチルからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特に好ましくはアセトニトリルである。アセトニトリルは構造中に酸素原子を含んでいないことから、原料組成物に酸素が導入されにくく、変質が抑えられる。また、原料組成物が劣化することを防止するために、有機溶媒中の酸素と水を除去しておくことが好ましく、特に水分については、100 ppm以下が好ましく、より好ましくは50 ppm以下である。なお、後述する溶液化工程2～4で使用される有機溶媒も上記と同様のものを好ましく使用することができる。

[0022] <溶液化工程2>

溶液化工程2は、有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含む $\text{Li-Sn-S}$ 均一溶液を調製する工程である。好ましくは、溶液化工程2は、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、及びS(単体硫黄)を有機溶媒中で混合することによって、 $\text{Li-Sn-S}$ 均一溶液を調製する。

従来のSnを含んだ硫化物系固体電解質は、原料にSnの硫化物である $\text{SnS}_2$ を用いていることが多い。しかし、 $\text{SnS}_2$ は溶媒への溶解性に乏しい。そのため、溶媒中での合成において、合成時にSnを固体電解質中に均一に分散させることが困難であり、安定した性能を示す固体電解質が得られにくいという課題があった。本発明者らは、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、及びSの組み合

わせを用いることにより、これらが有機溶媒に溶解した $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製することができることを見出した。

[0023] 溶液化工程2は、より好ましくは、 $Li_2S$ と $SnS$ と $S$ とを $Li_2S : SnS : S = 2 : 1 : 12 \sim 6 : 1 : 36$ のモル比となるように、特に好ましくは、 $Li_2S$ と $SnS$ と $S$ とを $Li_2S : SnS : S = 3 : 1 : 18 \sim 5 : 1 : 30$ のモル比となるように、有機溶媒中で混合することによって $Li-Sn-S$ 均一溶液を調製する。

溶液化工程2における混合の際には基質が分散されたスラリー状態であるが、やがて反応する。粒子を砕く特別な攪拌操作は不要であり、スラリーが懸濁分散できるだけの攪拌動力を与えれば十分である。

溶液化工程2における反応温度は、有機溶媒の沸点以下で行うことで十分であり、使用する有機溶媒によって異なるものの、通常は $120^\circ\text{C}$ 未満である。好ましい反応温度は、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $60 \sim 90^\circ\text{C}$ である。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が、 $120^\circ\text{C}$ 以上の高い温度で混合を行うと、副反応が進行することが懸念される。

[0024] 溶液化工程2における反応時間としては、有機溶媒の種類や原料の粒子径、濃度によって異なるものの、例えば $0.1 \sim 24$ 時間行うことで反応が完結し、溶液化することができる。

この溶液には、未反応の $Li_2S$ や $SnS$ や $S$ が含まれてもよい。また、 $Li_2S$ や $SnS$ や $S$ から混入した不純物が含まれていてもよい。不純物は溶媒中にほとんど溶解せず、多くは沈殿するため、得られた溶液に対し濾過や遠心分離を行い沈殿を除去し、溶液を分離することによって、高純度な $Li-Sn-S$ の均一溶液を得ることが好ましい。

得られた均一溶液の各元素の濃度はICPにより分析されるが、 $Li : Sn : S = 4 : 1 : 15 \sim 12 : 1 : 43$ のモル比であることが好ましく、より好ましくは $Li : Sn : S = 5 : 1 : 18 \sim 11 : 1 : 40$ であり、特に好ましくは $Li : Sn : S = 6 : 1 : 22 \sim 10 : 1 : 36$ である。

[0025] SnSは合成品でも、市販品でも使用することができる。SnSの純度が高い方が、固体電解質中に混入する不純物が少なくなることから好ましい。SnSの粒子径は小さい方が反応速度が速くなるため好ましい。好ましくは粒子の直径として10nm~100μmの範囲であり、より好ましくは100nm~30μmであり、特に好ましくは300nm~10μmの範囲である。粒子径はSEMによる測定やレーザー散乱による粒度分布測定装置等で測定できる。なお、上記の原料の一部はアモルファスであっても問題なく使用することができる。水分の混入は、他の原料や前駆体を劣化させることから、低い方が好ましく、より好ましくは300ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下である。

[0026] 単体硫黄は合成品でも、市販品でも使用することができるが、一般的には、環状のS<sub>8</sub>硫黄が用いられる。水分の混入は、他の原料や前駆体を劣化させることから、水分は低い方が好ましく、より好ましくは300ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下である。単体硫黄の粒子径は小さい方が反応速度が速くなるため好ましい。好ましくは粒子の直径として10nm~100μmの範囲であり、より好ましくは100nm~30μmであり、特に好ましくは300nm~10μmの範囲である。なお、後述する溶液化工程3及び4で使用されるS（単体硫黄）も上記と同様のものを好ましく使用することができる。

[0027] <溶液化工程3>

溶液化工程3は、Li<sub>2</sub>SとS（単体硫黄）とを有機溶媒中で混合することによって、Li-S均一溶液を調製する工程である。

溶液化工程3は、好ましくは、Li<sub>2</sub>SとSとをLi<sub>2</sub>S : S = 1 : 4 ~ 1 : 10のモル比となるように、より好ましくは、Li<sub>2</sub>SとSとをLi<sub>2</sub>S : S = 1 : 5 ~ 1 : 8のモル比となるように、有機溶媒中で混合することによってLi-S均一溶液を調製する。

溶液化工程3における混合の際には基質が分散されたスラリー状態であるが、やがて反応する。粒子を砕く特別な攪拌操作は不要であり、スラリーが

懸濁分散できるだけの攪拌動力を与えれば十分である。

溶液化工程3における反応温度は、有機溶媒の沸点以下で行うことで十分であり、使用する有機溶媒によって異なるものの、通常は120℃未満である。好ましい反応温度は、50～100℃であり、より好ましくは60～90℃である。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が、120℃以上の高い温度で混合を行うと、副反応が進行することが懸念される。

[0028] 溶液化工程3における反応時間としては、有機溶媒の種類や原料の粒子径、濃度によって異なるものの、例えば0.1～24時間行うことで反応が完結し、溶液化することができる。

この溶液には、未反応の $Li_2S$ や $S$ が含まれてもよい。また、 $Li_2S$ や $S$ から混入した不純物が含まれていてもよい。不純物は溶媒中にほとんど溶解せず、多くは沈殿するため、得られた溶液に対し濾過や遠心分離を行い沈殿を除去し、溶液を分離することによって、高純度な $Li-S$ の均一溶液を得ることが好ましい。

[0029] <溶液化工程4>

溶液化工程4は、有機溶媒中に少なくともリチウム( $Li$ )元素、ケイ素( $Si$ )元素、及び硫黄( $S$ )元素を含む $Li-Si-S$ 均一溶液を調製する工程である。 $Li-Si-S$ 均一溶液を使用することにより、不純物が少なく、高いイオン伝導度を有する硫化物系固体電解質を安定して得ることができる。 $SiS_2$ を出発物質に用いる場合、合成時に $Si$ を固体電解質中に均一に分散させることは困難である。また、 $SiS_2$ は大気との反応性が高く含酸素化合物が含まれていたり、未反応の原料である $Si$ が含まれていることが多いなど、不純物が含まれていない $SiS_2$ を用意することが難しい。そして、 $SiS_2$ 中からこれらの不純物を除去することは困難である。

一方、 $Li-Si-S$ 均一溶液は、合成時に固体電解質中に $Si$ が均一に分散しやすく、後の沈殿除去の操作を経て不純物が低減されることから副反応が生じにくいため、安定して高いイオン伝導度を有する硫化物系固体電解

質を製造できると考えられる。

[0030]  $Li-Si-S$  均一溶液は、 $Li_2S$ 、 $SiS_2$  及び  $S$ （単体硫黄）を有機溶媒中で混合して反応させることによって、 $Li$ 、 $Si$  及び  $S$  が溶解した溶液とすることが好ましい。この溶液には、未反応の  $Li_2S$  や  $SiS_2$  や  $S$  が含まれていてもよい。また、 $Li_2S$  や  $SiS_2$  や  $S$  から混入した不純物が含まれていてもよい。

より好ましくは、得られた溶液を、濾過や遠心分離によって沈殿を除去し、溶液を分離することで、 $Li-Si-S$  の均一溶液が得られる。得られた均一溶液の各元素の濃度は ICP により分析されるが、 $Li/Si = 0.6 \sim 2.0$  のモル比であることが好ましい。ここで、上記モル比は、より好ましくは  $Li/Si = 0.7 \sim 1.6$  であり、特に好ましくは  $Li/Si = 0.8 \sim 1.4$  である。

[0031] 沈殿の除去は、濾過や遠心分離により行うことができる。フィルターを用いた濾過を行う場合、フィルターの孔径は  $10 \mu m$  以下であることが望ましい。より好ましくは  $5 \mu m$  以下であり、特に好ましくは  $2 \mu m$  以下である。

[0032] 沈殿として得られるのは未反応の  $Li_2S$ 、 $SiS_2$  といった原料や、 $SiS_2$  から混入した不純物である。不純物としては  $Si$  や  $SiS_2$  の含酸素化合物、 $SiO_2$  などが挙げられる。

[0033]  $SiS_2$  は合成品でも、市販品でも使用することができる。 $SiS_2$  の純度が高い方が、固体電解質中に混入する不純物が少なくなることから好ましい。 $SiS_2$  の粒子径は小さい方が反応速度が速くなるため好ましい。好ましくは粒子の直径として  $10 nm \sim 100 \mu m$  の範囲であり、より好ましくは  $100 nm \sim 30 \mu m$  であり、特に好ましくは  $300 nm \sim 10 \mu m$  の範囲である。粒子径は SEM による測定やレーザー散乱による粒度分布測定装置等で測定できる。なお、上記の原料の一部はアモルファスであっても問題なく使用することができる。水分の混入は、他の原料や前駆体を劣化させることから、低い方が好ましく、より好ましくは  $300 ppm$  以下であり、特に好ましくは  $50 ppm$  以下である。

[0034] 有機溶媒中における $L_i$ 、 $S_i$ 及び $S$ の合計の濃度は、0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、2～10質量%が特に好ましい。有機溶媒中における $L_i$ 、 $S_i$ 及び $S$ の合計の濃度が20質量%より高いと、固体の析出により均一溶液化が困難になる。一方、有機溶媒中における $L_i$ 、 $S_i$ 及び $S$ の合計の濃度が0.5質量%より低い場合には、大量の有機溶媒を使用することになり、溶媒回収の負荷が増大すると共に、反応器の大きさが過度に大きくなる要因となる。

[0035] <均一混合溶液の調製>

本発明の第1実施形態では、(i)溶液化工程1で得られた $L_i-P-S$ 均一溶液と、溶液化工程2で得られた $L_i-S_n-S$ 均一溶液とを混合するか、あるいは、(ii)溶液化工程1で得られた $L_i-P-S$ 均一溶液と、溶液化工程2で得られた $L_i-S_n-S$ 均一溶液と、溶液化工程3で得られた $L_i-S$ 均一溶液とを混合するか、あるいは、(iii)溶液化工程1で得られた $L_i-P-S$ 均一溶液と、溶液化工程2で得られた $L_i-S_n-S$ 均一溶液と、溶液化工程3で得られた $L_i-S$ 均一溶液と、溶液化工程4で得られた $L_i-S_i-S$ 均一溶液とを混合して、均一混合溶液を調製することが好ましい。

上記(i)で得られた均一混合溶液を構成する元素の濃度は、 $L_i : S_n : P = 8 : 1 : 1 \sim 15 : 1 : 4$ のモル比であることが好ましく、より好ましくは $L_i : S_n : P = 10 : 1 : 2 \sim 13 : 1 : 3$ である。

また、上記(ii)で得られた均一混合溶液を構成する元素の濃度は、 $L_i : S_n : P = 8 : 1 : 1 \sim 15 : 1 : 4$ のモル比であることが好ましく、より好ましくは $L_i : S_n : P = 10 : 1 : 2 \sim 13 : 1 : 3$ である。

更に、上記(iii)で得られた均一混合溶液を構成する元素の濃度は、 $L_i : S_n : S_i : P = 32 : 1 : 2 : 4 \sim 44 : 1 : 6 : 8$ のモル比であることが好ましく、より好ましくは $L_i : S_n : S_i : P = 35 : 1 : 3 : 5 \sim 41 : 1 : 5 : 7$ である。

[0036] 元素の種類、濃度は、例えば、ICP発光分析装置により確認することができる。硫化物系固体電解質は、わずかな組成のずれによって性能が大きく

変わることから、均一溶液に対してICP発光分析を行うことにより、元素組成を精密に制御することが好ましい。

なお、ここに、ハロゲン化合物を加えることもできる。この時、ハロゲン化合物も有機溶媒に溶解することが好ましい。ハロゲン化合物としては、具体的には、LiCl、LiBr、LiI、PCl<sub>5</sub>、PCl<sub>3</sub>、PBr<sub>5</sub>及びPBr<sub>3</sub>が好ましく挙げられ、より好ましくはLiCl、LiBr及びLiIである。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### [0037] <乾燥工程>

乾燥工程は、得られた均一溶液を乾燥して有機溶媒を除去することにより前駆体を得る工程である。乾燥は不活性ガス雰囲気での加熱乾燥や真空乾燥が好ましい。

乾燥温度は、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。最適な範囲は有機溶媒の種類によって多少異なるが、温度の範囲は重要である。有機溶媒が存在する状態で乾燥温度を高くしすぎると、ほとんどの場合で前駆体に変質してしまう。また、乾燥温度が低すぎる場合には残溶媒が多くなり、そのまま次の加熱処理工程を行うと有機溶媒が炭化し、得られる硫化物系固体電解質の電子伝導性が高くなる。固体電解質の使用方法次第では電子伝導性を有することが好ましいが、図2の2部分に使用する固体電解質は電子伝導性が十分に低いことが求められる。このような用途に用いる場合は残溶媒が極力少なくなるようにする必要がある。

[0038] 乾燥時間は有機溶媒の種類と乾燥温度によって多少異なるが、1～24時間実施することで十分に有機溶媒を除去することができる。なお、真空乾燥のように減圧下で有機溶媒を除去することや、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、有機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。

なお、後段の加熱処理工程と乾燥工程とを同時に行うことも可能である。

#### [0039] <加熱処理工程>

加熱処理工程は、乾燥工程で得られた前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る工程である。

加熱温度は、通常200～700℃の範囲が好ましく、より好ましくは350～650℃の範囲であり、特に好ましくは400～600℃の範囲である。上記範囲よりも温度が低いと所望の結晶が生じにくく、一方、上記範囲よりも温度が高くても、目的とする以外の結晶が生成することがある。

[0040] 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することができる。高い温度で上記範囲を超えて長時間加熱することは、硫化物系固体電解質の変質が懸念されることから、好ましくない。

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。酸素や水分が低いことが好ましく、その条件はスラリー化工程の混合時と同じである。

[0041] 本発明の第2実施形態は、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液を調製するスラリー化工程1と、

有機溶媒中に少なくともリチウム(Li)元素、スズ(Sn)元素、及び硫黄(S)元素を含むLi-Sn-S均一溶液を調製する溶液化工程と、

前記 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液、及び前記Li-Sn-S均一溶液を混合し、混合スラリー液を調製するスラリー化工程2と、

前記混合スラリー液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法である。

第2実施形態におけるスラリー化工程1は、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液を調製することができるものであれば特に制限はないが、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とを $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=2\sim4$ のモル比となるように有機溶媒中で混合することに

よって $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液を調製することが好ましい。

第2実施形態におけるその他の工程は、第1実施形態で説明した工程に準じて行うことができる。

[0042] L G P S型結晶構造は、L i 元素およびS元素から構成される八面体Oと、P、G e、S i およびS n からなる群より選択さ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 ( $\text{PS}_4^{3-}$ アニオン) とを有し、四面体T 1 および八面体Oは稜を共有し、四面体T 2 および八面体Oは頂点を共有する結晶構造である。L G P S型結晶構造を有する固体電解質はイオン伝導度が特に高いことから、より好ましい。S i を含むL G P S系固体電解質は、水に触れると硫化水素が出やすいが、S n は水に触れても硫化水素が発生せず、安全性が高く、製造しやすいというメリットがある。

[0043] 本発明の好ましい態様であるL G P S型結晶構造を有する固体電解質は、X線回折測定 ( $\text{CuK}\alpha : \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) において、少なくとも、 $2\theta = 19.90^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ \pm 0.50^\circ$ 、及び $29.20^\circ \pm 0.50^\circ$  の位置にピークを有することが好ましい。

[0044] 上記のようにして得られる本発明の硫化物系固体電解質は、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。

[0045] 〈全固体電池〉

本発明の硫化物系固体電解質は、例えば、全固体電池用の固体電解質として使用され得る。また、本発明の更なる実施形態によれば、上述した全固体電池用固体電解質を含む全固体電池が提供される。

[0046] 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。

本発明の硫化物系固体電解質は、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に本発明の硫化物系固体電解質が含まれる場合、本発明の硫化物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よい。正極層1または負極層3に含まれる本発明の硫化物系固体電解質の量比は、特に制限されない。

本発明の硫化物系固体電解質は単独で構成されてもよいし、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、 $\text{LiBH}_4$ 、 $3\text{LiBH}_4-\text{LiI}$ ）などを適宜組み合わせ使用してもよい。

[0047] 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ン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。

[0048] 本発明の硫化物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。

なお、本発明には、本発明の硫化物系固体電解質を加熱成形してなる成形体が包含される。該成形体は、全固体電池として好適に用いられる。また、

本発明には、本発明の硫化物系固体電解質を加熱成形する工程を含む、全固体電池の製造方法が包含される。

## 実施例

[0049] 以下、実施例により本実施形態を更に詳細に説明するが、本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0050] (実施例1)

### <溶液化工程1>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 := 1 : 1$ のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%) を101mg、および $\text{P}_2\text{S}_5$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度99%) を487mg量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ の濃度が約10質量%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) 6.0gに対して、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ の順に加え、室温下で3時間混合した。混合物は徐々に溶解し、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 均一溶液を得た。

[0051] <溶液化工程2>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SnS} : \text{S} = 3 : 1 : 18$ のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%) を1.0g、 $\text{SnS}$  (高純度化学社製) を1.0g、及び $\text{S}$  (高純度化学社製) を3.7g量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SnS} + \text{S})$ の濃度が約6質量%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) を100g加え、80℃で24時間混合した。混合物は徐々に溶解したが、この段階では不溶物が残存していた。

得られた溶液をメンブランフィルター (PTFE、孔径1.0 $\mu\text{m}$ ) を用いて濾過することで、ろ採として300mg、ろ液 ( $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液) として100g得られた。 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液のICP分析を行った結果、 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 6 : 1 : 26$  (モル比) であった。また、 $\text{Sn}$ の濃度は0.76質量%であった。

[0052] <溶液化工程3>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{S} = 1 : 6$ のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$ （シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%）を1.0g、S（高純度化学社製）を3.7g量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{S})$ の濃度が約6質量%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）を75g加え、80°Cで24時間混合した。混合物は徐々に溶解したが、この段階では不溶物が残存していた。

得られた溶液をメンブランフィルター（PTFE、孔径1.0 $\mu\text{m}$ ）を用いて濾過することで、ろ採として200mg、ろ液（ $\text{Li}-\text{S}$ 均一溶液）として75g得られた。 $\text{Li}-\text{S}$ 均一溶液のICP分析を行った結果、 $\text{Li} : \text{S} = 1 : 3$ （モル比）であった。また、 $\text{Li}$ の濃度は0.5質量%であった。

[0053] <均一混合溶液の調製>

$\text{Li} : \text{Sn} : \text{P} = 12 : 1 : 3$ のモル比となるように、上記で調製した $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 均一溶液を6.6g、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液を25.08g、 $\text{Li}-\text{S}$ 均一溶液を7.97g混合し、3時間攪拌して均一混合溶液を調製した。

[0054] <乾燥工程>

得られた均一混合溶液を、真空下、180°Cで4時間乾燥させることで、溶媒を除去した。溶媒除去は溶液を攪拌しながら行った。その後、室温まで冷却して前駆体を得た。

[0055] <加熱処理工程>

得られた前駆体をグローブボックス内でガラス製反応管に入れて、前駆体が大気に暴露しないように電気管状炉に設置した。反応管にアルゴン（G3グレード）を吹き込み、3時間かけて550°Cまで昇温し、その後8時間550°Cで焼成することにより、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶を合成した。

[0056] （実施例2）

<溶液化工程1>

実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 均一溶液を得た。

#### <溶液化工程2>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SnS} : \text{S} = 4.5 : 1 : 24$ のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$ （シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%）を1.25g、 $\text{SnS}$ （高純度化学社製）を1g、及び $\text{S}$ （高純度化学社製）を5g量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{SnS} + \text{S})$ の濃度が約7質量%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）を100g加え、80°Cで24時間混合した。混合物は徐々に溶解したが、この段階では不溶物が残存していた。

得られた溶液をメンブランフィルター（PTFE、孔径1.0 $\mu\text{m}$ ）を用いて濾過することで、ろ採として300mg、ろ液（ $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液）として100g得られた。 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液のICP分析を行った結果、 $\text{Li} : \text{Sn} : \text{S} = 9 : 1 : 30$ （モル比）であった。また、 $\text{Sn}$ の濃度は0.89質量%であった。

#### <均一混合溶液の調製>

$\text{Li} : \text{Sn} : \text{P} = 12 : 1 : 3$ のモル比となるように、上記で調製した $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 均一溶液を6.6g、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液を33.28g混合し、3時間攪拌して均一混合溶液を調製した。

#### [0057] <乾燥工程>

実施例1と同様の操作を行い、前駆体を得た。

#### <加熱処理工程>

実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶を合成した。

#### [0058]（比較例1）

#### <溶液化工程>

実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}-\text{P}-\text{S}$ 均一溶液を得た。

#### <スラリー化工程>

$\text{Li} : \text{Sn} : \text{P} = 12 : 1 : 3$ のモル比となるように、上記で調製した $\text{Li}$

i - P - S 均一溶液を 6.6 g、粉末の  $\text{SnS}_2$  (高純度化学社製) を 296 mg、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 350 mg 混合し、3 時間攪拌してスラリー溶液を調製した。ここで、 $\text{Sn}$  は有機溶媒に完全に溶解した状態ではなかった。

<乾燥工程>

得られたスラリー溶液を、真空下、 $180^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥させることで、溶媒を除去した。溶媒除去は溶液を攪拌しながら行った。その後、室温まで冷却して前駆体を得た。

<加熱処理工程>

実施例 1 と同様の操作を行い、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$  結晶を合成した。

[0059] (実施例 3)

<溶液化工程 1>

実施例 1 と同様の操作を行い、 $\text{Li} - \text{P} - \text{S}$  均一溶液を得た。

<溶液化工程 2>

実施例 1 と同様の操作を行い、 $\text{Li} - \text{Sn} - \text{S}$  均一溶液を得た。

<溶液化工程 3>

実施例 1 と同様の操作を行い、 $\text{Li} - \text{S}$  均一溶液を得た。

<溶液化工程 4>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{SiS}_2 : \text{S} = 0.5 : 1 : 0.4$  のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度 99.8%) を 4.0 g、 $\text{SiS}_2$  (HANGZHOU 社製) を 16.0 g、および  $\text{S}$  (高純度化学社製) を 2.4 g 量り取った。次に、( $\text{Li}_2\text{S} + \text{SiS}_2 + \text{S}$ ) の濃度が約 3.5 質量% 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) 610 g に対して加え、室温下で 24 時間混合した。混合物は徐々に溶解したが、この段階では原料中の不純物が残存していた。

得られた溶液をメンブランフィルター (PTFE、孔径  $1.0\ \mu\text{m}$ ) を用いて濾過することで、ろ採として 2.0 g、ろ液 ( $\text{Li} - \text{Si} - \text{S}$  均一溶液

)として578g得られた。Li-Si-S均一溶液のICP分析を行った結果、Li:Si:S(モル比)は1:1:3であった。また、(Li<sub>2</sub>S+SiS<sub>2</sub>+S)の濃度は3.43質量%であった。

[0060] <均一混合溶液の調製>

Li:Sn:Si:P=38:1:4:6のモル比となるように、上記で調製したLi-P-S均一溶液を6.6g、Li-Sn-S均一溶液を11.11g、Li-Si-S均一溶液を13.48g、Li-S均一溶液を22.93g混合し、3時間攪拌して均一混合溶液を調製した。

[0061] <乾燥工程>

得られた均一混合溶液を、真空下、180℃で4時間乾燥させることで、溶媒を除去した。溶媒除去は溶液を攪拌しながら行った。その後、室温まで冷却して前駆体を得た。

<加熱処理工程>

得られた前駆体をグローブボックス内でガラス製反応管に入れて、前駆体が大気に暴露しないように電気管状炉に設置した。反応管にアルゴン(G3グレード)を吹き込み、3時間かけて550℃まで昇温し、その後8時間550℃で焼成することにより、Li<sub>10.35</sub>Sn<sub>0.27</sub>Si<sub>1.08</sub>P<sub>1.65</sub>S<sub>12</sub>結晶を合成した。

[0062] (比較例2)

<溶液化工程1>

実施例1と同様の操作を行い、Li-P-S均一溶液を得た。

<溶液化工程2>

実施例3と同様の操作を行い、Li-Si-S均一溶液を得た。

<スラリー混合工程>

Li:Sn:Si:P=38:1:4:6のモル比となるように、上記で調製したLi-P-S均一溶液を6.6g、粉末のSnS<sub>2</sub>を131mg、Li-Si-S均一溶液を13.48g、Li<sub>2</sub>Sを461mg混合し、3時間攪拌してスラリー溶液を調製した。ここで、Snは有機溶媒に完全に溶解し

た状態ではなかった。

[0063] <乾燥工程>

得られたスラリー溶液を、真空下、180℃で4時間乾燥させることで、溶媒を除去した。溶媒除去は溶液を攪拌しながら行った。その後、室温まで冷却して前駆体を得た。

<加熱処理工程>

実施例3と同様の操作を行い、 $\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$ 結晶を合成した。

[0064] (実施例4)

<スラリー化工程1>

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 := 2.4 : 1$ のモル比となるように、 $\text{Li}_2\text{S}$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度99.8%) を236mg、および $\text{P}_2\text{S}_5$  (シグマ・アルドリッチ社製、純度99%) を487mg量り取った。次に、 $(\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5)$ の濃度が約10質量%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) 7.0gに対して、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ の順に加え、室温下で12時間混合した。 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ の沈殿が発生し、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液を得た。

[0065] <溶液化工程>

実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液を得た。

<スラリー化工程2>

$\text{Li} : \text{Sn} : \text{P} = 12 : 1 : 3$ のモル比となるように、上記で調製した $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有スラリー液を7.72g、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{S}$ 均一溶液を20.71g混合し、3時間攪拌してスラリー混合溶液を調製した。

[0066] <乾燥工程>

得られたスラリー混合溶液を、真空下、180℃で4時間乾燥させることで、溶媒を除去した。溶媒除去は溶液を攪拌しながら行った。その後、室温まで冷却して前駆体を得た。

<加熱処理工程>

実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$ 結晶を合成した。

[0067] <X線回折測定>

実施例1～4、比較例1～2で得られた硫化物系固体電解質の粉末について、Ar雰囲気下、室温（25℃）にて、X線回折測定（PANalytical社製「X'Pert3 Powder」、 $\text{CuK}\alpha$ ： $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ ）を実施した。

実施例1～4、比較例1～2で得られた硫化物系固体電解質のX線回折測定の結果を図3に示す。

図3に示したとおり、実施例1～4、比較例1～2では、少なくとも、 $2\theta=19.90^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ\pm0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ\pm0.50^\circ$ 、及び $29.20^\circ\pm0.50^\circ$ に回折ピークが観測され、このパターンはICSDデータベースの $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ と一致し、LGPS型の結晶構造を持つことが確認できた。

また、比較例1では不純物ピークが多く確認された。これらは、原料の $\text{SnS}_2$ が溶媒への溶解性に乏しいため、合成時にSnが固体電解質中に均一に分散しなかったことにより確認された不純物であると考えられる。

[0068] <リチウムイオン伝導度測定>

実施例1～4および比較例1～2で得られた硫化物系固体電解質を一軸成型（420MPa）に供し、厚さ約1mm、直径10mm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℃）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。リチウムイオン伝導度の測定結果を下記表1に示す。

[0069] [表1]

	組成	P成分	Sn成分	Si成分	その他	伝導度
実施例 1	$\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$	Li-P-S 均一溶液	Li-Sn-S 均一溶液	なし	Li-S 均一溶液	2.6mS/cm
実施例 2		Li-P-S 均一溶液	Li-Sn-S 均一溶液	なし	なし	2.8mS/cm
比較例 1		Li-P-S 均一溶液	$\text{SnS}_2$ 粉末	なし	$\text{Li}_2\text{S}$ 粉末	1.4mS/cm
実施例 3	$\text{Li}_{10.35}\text{Sn}_{0.27}\text{Si}_{1.08}$ $\text{P}_{1.65}\text{S}_{12}$	Li-P-S 均一溶液	Li-Sn-S 均一溶液	Li-Si-S 均一溶液	Li-S 均一溶液	4.6mS/cm
比較例 2		Li-P-S 均一溶液	$\text{SnS}_2$ 粉末	Li-Si-S 均一溶液	$\text{Li}_2\text{S}$ 粉末	3.9mS/cm
実施例 4	$\text{Li}_{9.81}\text{Sn}_{0.81}\text{P}_{2.19}\text{S}_{12}$	$\text{Li}_3\text{PS}_4$ 含有 スラリー液	Li-Sn-S 均一溶液	なし	なし	2.0mS/cm

### 符号の説明

- [0070] 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] 有機溶媒中に少なくともリチウム (Li) 元素、スズ (Sn) 元素、リン (P) 元素、及び硫黄 (S) 元素を含む均一溶液を調製する溶液化工程と、

前記均一溶液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項2] 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによってLi-P-S均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム (Li) 元素、スズ (Sn) 元素、及び硫黄 (S) 元素を含むLi-Sn-S均一溶液を調製する溶液化工程2とを含み、

前記Li-P-S均一溶液、及び前記Li-Sn-S均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含み、請求項1に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項3] 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによってLi-P-S均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム (Li) 元素、スズ (Sn) 元素、及び硫黄 (S) 元素を含むLi-Sn-S均一溶液を調製する溶液化工程2と、 $Li_2S$ とSとを前記有機溶媒中で混合することによってLi-S均一溶液を調製する溶液化工程3とを含み、

前記Li-P-S均一溶液、前記Li-Sn-S均一溶液、及び前記Li-S均一溶液を混合して均一溶液を調製することを含み、請求項1に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項4] 前記溶液化工程が、 $Li_2S$ と $P_2S_5$ とを前記有機溶媒中で混合することによってLi-P-S均一溶液を調製する溶液化工程1と、前記有機溶媒中に少なくともリチウム (Li) 元素、スズ (Sn) 元素

、及び硫黄（S）元素を含む $Li-S_n-S$ 均一溶液を調製する溶液  
化工程2と、 $Li_2S$ とSとを前記有機溶媒中で混合することによっ  
て $Li-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程3と、前記有機溶媒中に少  
なくともリチウム（Li）元素、ケイ素（Si）元素、及び硫黄（S  
）元素を含む $Li-Si-S$ 均一溶液を調製する溶液化工程4とを含  
み、

前記 $Li-P-S$ 均一溶液、前記 $Li-S_n-S$ 均一溶液、前記 $Li$   
 $i-S$ 均一溶液、及び前記 $Li-Si-S$ 均一溶液を混合して均一溶  
液を調製することを含む、請求項1に記載の硫化物系固体電解質の製  
造方法。

[請求項5] 前記溶液化工程2が、 $Li_2S$ 、 $SnS$ 、及びSを前記有機溶媒中  
で混合することによって、 $Li-S_n-S$ 均一溶液を調製することを  
含む、請求項2から4のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造  
方法。

[請求項6] 前記溶液化工程4が、 $Li_2S$ 、 $SiS_2$ 、及びSを前記有機溶媒  
中で混合することによって、 $Li-Si-S$ 均一溶液を調製すること  
を含む、請求項4に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項7]  $Li_3PS_4$ 含有スラリー液を調製するスラリー化工程1と、  
有機溶媒中に少なくともリチウム（Li）元素、スズ（Sn）元素  
、及び硫黄（S）元素を含む $Li-S_n-S$ 均一溶液を調製する溶液  
化工程と、

前記 $Li_3PS_4$ 含有スラリー液、及び前記 $Li-S_n-S$ 均一溶  
液を混合し、混合スラリー液を調製するスラリー化工程2と、

前記混合スラリー液から前記有機溶媒を除去して前駆体を得る乾燥  
工程と、

前記前駆体を加熱処理して硫化物系固体電解質を得る加熱処理工程  
と、を含むことを特徴とする硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記溶液化工程が、前記有機溶媒中に $Li_2S$ 、 $SnS$ 、及びSを

添加して混合し、Li-Sn-S均一溶液を調製することを含む、請求項7に記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項9] 前記有機溶媒が、エーテル系溶媒、ニトリル系溶媒、及びエステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1から8のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

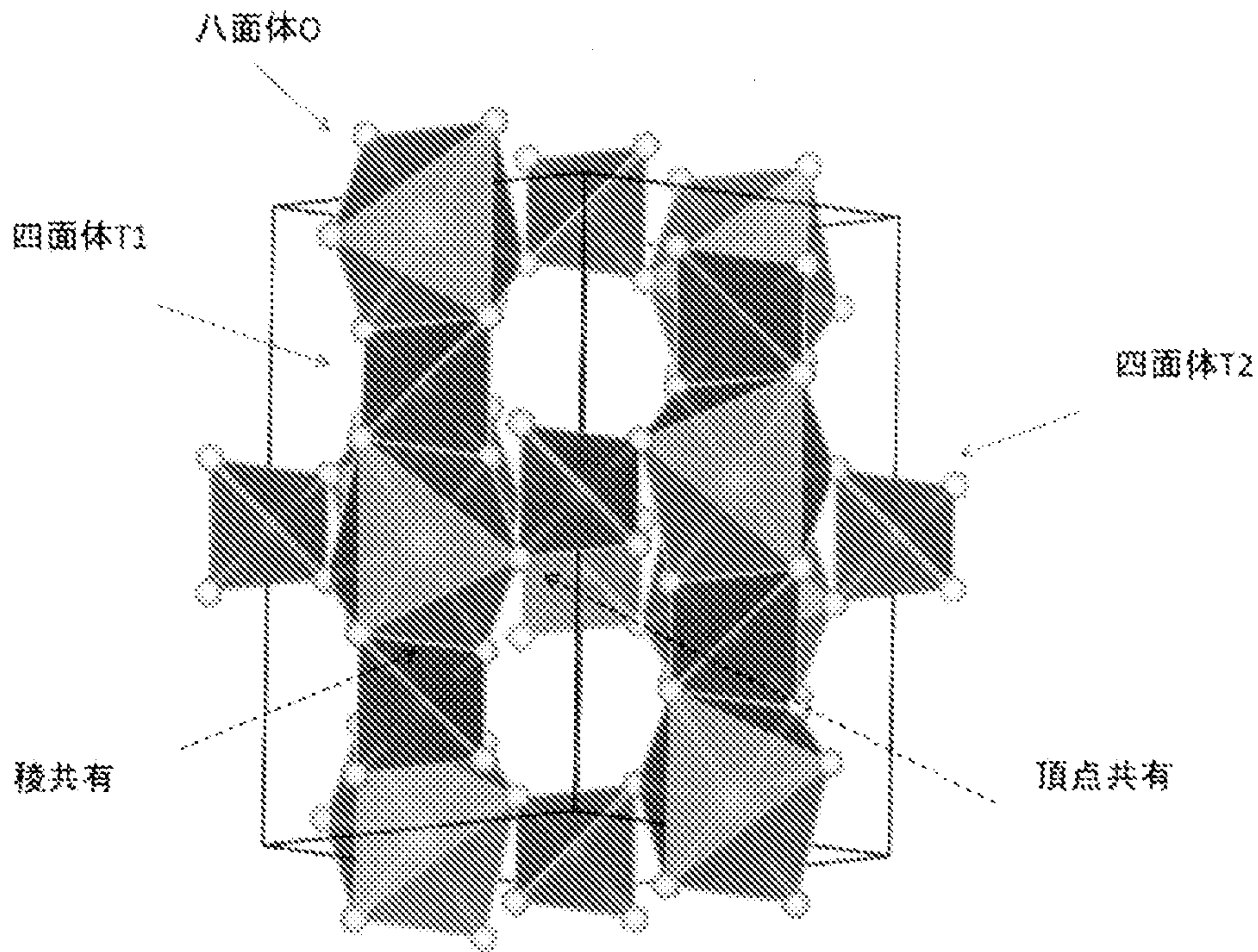
[請求項10] 前記有機溶媒が、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、及び酢酸メチルからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1から9のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項11] 前記乾燥工程における温度が、60～280℃である、請求項1から10のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

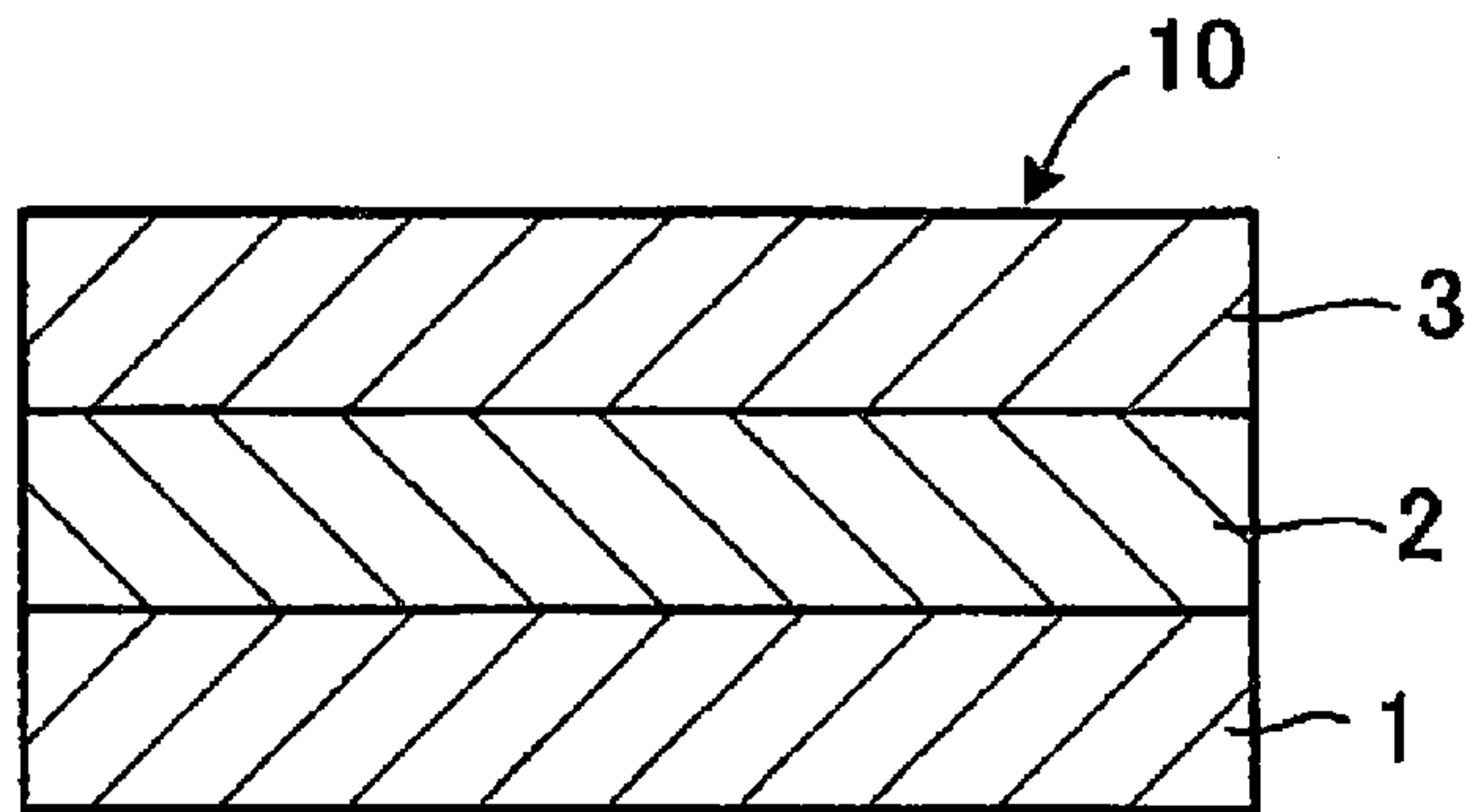
[請求項12] 前記加熱処理工程における温度が、200℃～700℃である、請求項1から11のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

[請求項13] 前記硫化物系固体電解質が、LGP S系固体電解質を含有し、X線回折(CuK $\alpha$ :  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )において、少なくとも、 $2\theta = 19.90^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $20.20^\circ \pm 0.50^\circ$ 、 $26.70^\circ \pm 0.50^\circ$ 、及び $29.20^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する、請求項1から12のいずれかに記載の硫化物系固体電解質の製造方法。

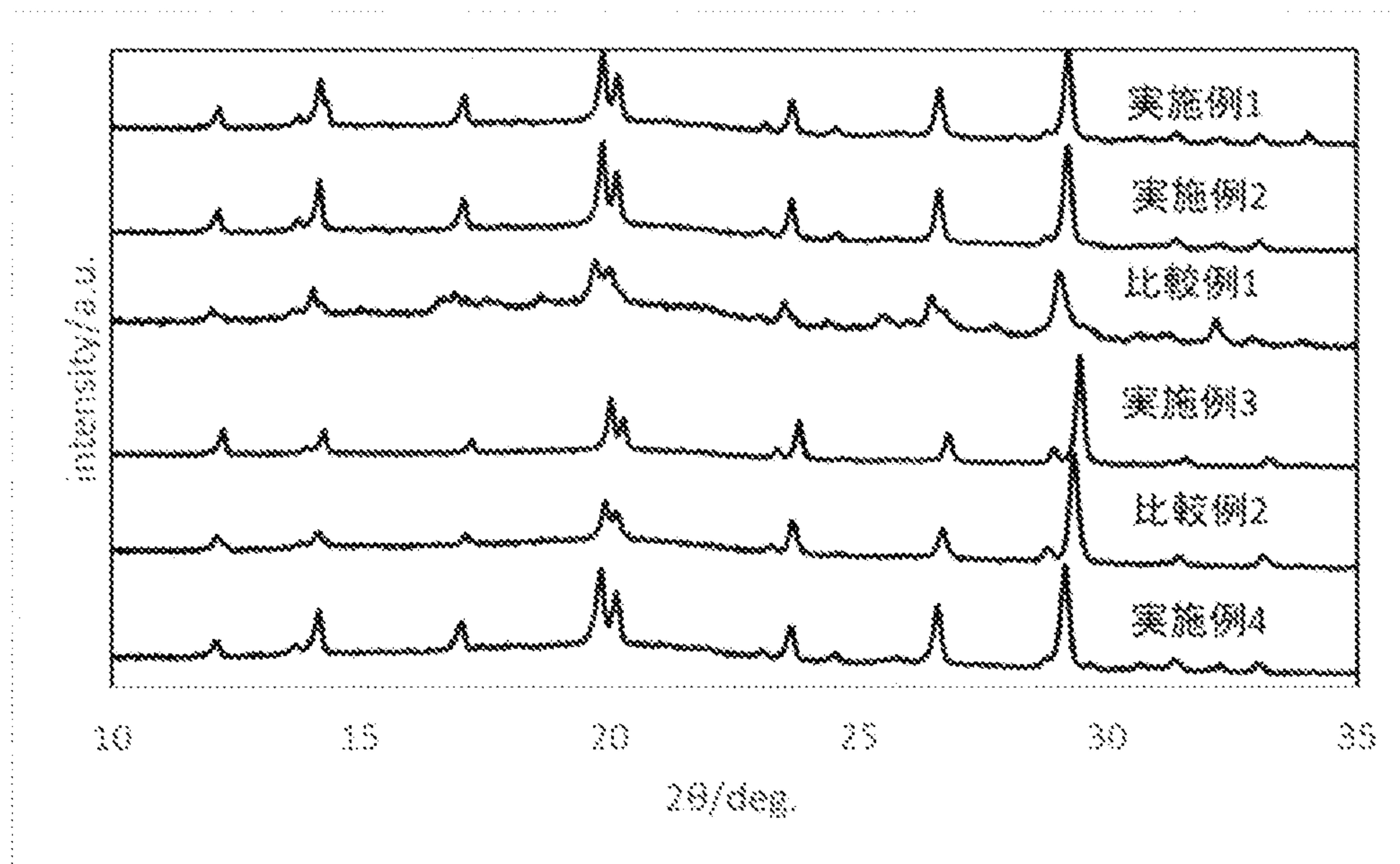
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/000182

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01B 13/00(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; C01B 33/06(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i  
 FI: H01B13/00 Z; C01B25/14; C01B33/06; 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)  
 H01B13/00; C01B25/14; C01B33/06; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2019/044517 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 07 March 2019 (2019-03-07) paragraphs [0015]-[0055], fig. 1-5	1-2, 7, 9-13
A	paragraphs [0015]-[0055], fig. 1-5	3-6, 8
A	WO 2019/239949 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 19 December 2019 (2019-12-19)	3-6, 8
A	WO 2017/155119 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 14 September 2017 (2017-09-14)	3-6, 8
A	WO 2017/002971 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 05 January 2017 (2017-01-05)	3-6, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 22 March 2021 (22.03.2021)

Date of mailing of the international search report  
 30 March 2021 (30.03.2021)

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/JP2021/000182

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/044517 A1	07 Mar. 2019	US 2020/0194825 A1 paragraphs [0034]- [0107], fig. 1-5 EP 3678149 A1 CN 111066103 A KR 10-2020-0047595 A (Family: none)	
WO 2019/239949 A1	19 Dec. 2019	US 2019/0074541 A1	
WO 2017/155119 A1	14 Sep. 2017	EP 3429016 A1 KR 10-2018-0118668 A CN 109314274 A	
WO 2017/002971 A1	05 Jan. 2017	US 2018/0175447 A1 CN 107683510 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01B 13/00(2006.01)i; C01B 25/14(2006.01)i; C01B 33/06(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B13/00 Z; C01B25/14; C01B33/06; H01M10/052; H01M10/0562</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01B13/00; C01B25/14; C01B33/06; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/044517 A1（三菱瓦斯化学株式会社）07.03.2019（2019 - 03 - 07） [0015]-[0055], 図1-5</td> <td>1-2, 7, 9-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>[0015]-[0055], 図1-5</td> <td>3-6, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/239949 A1（三菱瓦斯化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19）</td> <td>3-6, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/155119 A1（国立大学法人東京工業大学）14.09.2017（2017 - 09 - 14）</td> <td>3-6, 8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/002971 A1（国立大学法人東京工業大学）05.01.2017（2017 - 01 - 05）</td> <td>3-6, 8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2019/044517 A1（三菱瓦斯化学株式会社）07.03.2019（2019 - 03 - 07） [0015]-[0055], 図1-5	1-2, 7, 9-13	A	[0015]-[0055], 図1-5	3-6, 8	A	WO 2019/239949 A1（三菱瓦斯化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19）	3-6, 8	A	WO 2017/155119 A1（国立大学法人東京工業大学）14.09.2017（2017 - 09 - 14）	3-6, 8	A	WO 2017/002971 A1（国立大学法人東京工業大学）05.01.2017（2017 - 01 - 05）	3-6, 8
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 2019/044517 A1（三菱瓦斯化学株式会社）07.03.2019（2019 - 03 - 07） [0015]-[0055], 図1-5	1-2, 7, 9-13																		
A	[0015]-[0055], 図1-5	3-6, 8																		
A	WO 2019/239949 A1（三菱瓦斯化学株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19）	3-6, 8																		
A	WO 2017/155119 A1（国立大学法人東京工業大学）14.09.2017（2017 - 09 - 14）	3-6, 8																		
A	WO 2017/002971 A1（国立大学法人東京工業大学）05.01.2017（2017 - 01 - 05）	3-6, 8																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>22.03.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.03.2021</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>木村 励 5G 4092</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3526</p>																			

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/000182

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/044517	A1	07.03.2019	US	2020/0194825	A1	
					[0034]-[0107], Figs. 1-5		
				EP	3678149	A1	
				CN	111066103	A	
				KR	10-2020-0047595	A	
-----							
WO	2019/239949	A1	19.12.2019	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2017/155119	A1	14.09.2017	US	2019/0074541	A1	
				EP	3429016	A1	
				KR	10-2018-0118668	A	
				CN	109314274	A	
-----							
WO	2017/002971	A1	05.01.2017	US	2018/0175447	A1	
				CN	107683510	A	
-----							