

(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12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253009 A1

(51) 国際特許分類:  
*H01B 1/10* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*C03C 10/16* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01B 1/06* (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01B 1/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019793

(22) 国際出願日: 2024年5月29日(29.05.2024)

(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 2023-095879 2023年6月9日(09.06.2023) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺井 恒太(TERAI Kota); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP). 門田 祥悟(KADOTA Shogo); 〒1008321 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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))

(54) Title: CRYSTALLINE-SULFIDE SOLID ELECTROLYTE

(54) 発明の名称: 結晶性硫化物固体電解質

(57) Abstract: Provided is a crystalline-sulfide solid electrolyte having a high ionic conductivity with reduced raw-material cost. The crystalline-sulfide solid electrolyte comprises lithium, phosphorus, sulfur, oxygen, and halogen atoms and has a composition represented by the empirical formula  $(100-y)(0.5)(Li_{3+2z}P(S_{1-x}O_x)_{4+z})+(y)LiX$  (wherein x, y, and z respectively satisfy  $0.00060 \leq x \leq 0.25$ ,  $0.50 \leq y \leq 14.0$ , and  $-0.17 \leq z \leq 1.5$  and X represents a halogen atom).

(57) 要約: 原料コストを低減しつつ、高いイオン伝導度を有する、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、組成式  $(100-y)(0.5)(Li_{3+2z}P(S_{1-x}O_x)_{4+z})+(y)LiX$  (組成式において、x、y及びzは、各々  $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び  $-0.17 \leq z \leq 1.5$  を満たす。また、Xはハロゲン原子を示す。) で表される組成を有する結晶性硫化物固体電解質を提供する。

WO 2024/253009 A1

## 明 細 書

発明の名称：結晶性硫化物固体電解質

### 技術分野

[0001] 本発明は、結晶性硫化物固体電解質に関する。

### 背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。中でもエネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン電池が注目を浴びている。

従来、このような用途に用いられる電池において可燃性の有機溶媒を含む電解液が用いられていたため、短絡時の温度上昇を抑制する安全装置の取付、短絡防止のための構造、材料面での改善が必要となる。これに対して、電解液を固体電解質にかえて、電池を全固体化することで、電池内に可燃性の有機溶媒を用いず、安全装置の簡素化が図れ、製造コスト、生産性に優れることから、電解液を固体電解質層に換えた電池の開発が行われている。

[0003] 固体電解質層に用いられる固体電解質としては、様々な種類のものが開発されており、例えば特許文献1には、リチウム(Li)元素、リン(P)元素、硫黄(S)元素、酸素(O)元素、及びハロゲン元素を含み、硫黄元素／酸素元素のモル比が0.2～100である固体電解質が開示されている。特許文献2には、 $L_a M_b P_c S_d X_e O_f$  (1') (Lはアルカリ金属を示し、MはB、Al、Si、Ge等から選択される1以上のハロゲン元素を示し、XはI、Cl、Br及びFから選択される1以上のハロゲン元素を示し、かつXは少なくともBrを含む。)で表される固体電解質ガラス及びその製造方法が開示されている。また特許文献3には、オルト組成を有するイオン伝導体と、LiIとを有し、前記イオン伝導体が酸素を含有する硫化物固体電解質材料が開示されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2014-93263号公報  
特許文献2：特開2014-93261号公報  
特許文献3：特開2014-89986号公報

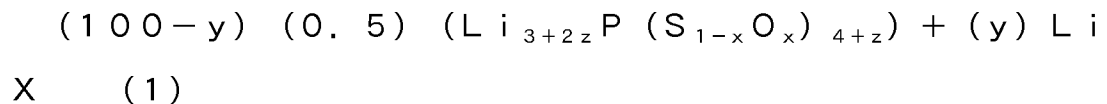
## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、原料コストを低減しつつ、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質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

- [0006] 本発明に係る結晶性硫化物固体電解質は、  
リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、  
下記の組成式(1)で表される組成を有する結晶性硫化物固体電解質、  
である。



(組成式(1)において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、各々 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たす。また、 $X$ はハロゲン原子を示す。)

### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、原料コストを低減しつつ、高いイオン伝導度を有する硫化物固体電解質を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0008] [図1]実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。  
[図2]実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。  
[図3]実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。  
[図4]実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。

[図5]比較例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。

[図6]比較例で得られた結晶性硫化物固体電解質のX線回折パターンである。

[図7]実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質の固体 $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトルである。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」と称することがある。）について説明する。なお、本明細書において、「以上」、「以下」、「～」の数値範囲に係る上限及び下限の数値は任意に組合せできる数値であり、また実施例の数値を上限及び下限の数値として用いることもできる。

[0010] （本発明に至るために本発明者が得た知見）

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記の事項を見出し、本発明を完成するに至った。

これまで、固体電解質の開発は、上記特許文献1～3にも開示されるように、主にイオン伝導度、また耐加水分解性等といった固体電解質の性能の向上に着目して行われてきた。しかし、近年の全固体電池の実用化に向けた開発においては、これらの各種性能の向上はもちろんのこと、原料コストの低減にも着目するようになってきている。

[0011] 特許文献1に開示される固体電解質は、リチウム（Li）元素、リン（P）元素、硫黄（S）元素、酸素（O）元素、及びハロゲン元素を含んでおり、酸素元素を含有させることで耐加水分解性の向上、すなわち硫化水素の発生を抑制しつつ、ハロゲン元素を含ませることでイオン伝導度の向上を図ろうとするものである。しかし、イオン伝導度は $0.21 \sim 2.2 \text{ mS/cm}$ であり、ハロゲン元素を含む原料の使用量が多いわりにイオン伝導度が高いとはいえない。ハロゲン元素を含む原料は、固体電解質の原料の中でも高価であるため、特許文献1に開示される固体電解質は、原料コストの低減の点で改善の余地がある。

[0012] 特許文献2に開示される固体電解質ガラスは、上記組成式（1'）で示される、リチウム等のアルカリ金属、リン元素、硫黄元素、ハロゲン元素及び

酸素元素に加えて、B、Al及びSi等の金属元素を含む固体電解質ガラスである。特許文献2には、当該固体電解質ガラスを熱処理してガラスセラミックとしたものも記載されているが、そのイオン伝導度は0.80~2.2 mS/cmであり、ハロゲン元素を含む原料の使用量が多いわりにイオン伝導度が高いとはいえない。そのため、上記特許文献1に開示される固体電解質と同様に原料コストの低減の点で改善の余地がある。

[0013] 特許文献3に開示される硫化物固体電解質材料は、Li及び酸素を含むものであり、Liを含むことでイオン伝導度が向上する一方、化学安定性の低下が生じるところ、酸素により化学安定性の低下を抑制する、というものである。特許文献3の段落〔0010〕には、ガラス転移点を有する程度に非晶質性が高いため、Liイオン伝導性を高くすることができる、とあること、また実施例ではX線回折(XRD)測定によりハローパターンが発現する非晶質体であることから、結晶性硫化物固体電解質とは異なるものが開示されている。また、特許文献3の実施例によれば、そのイオン伝導度は0.6~1.2 mS/cmであり、ハロゲン元素を含む原料の使用量のわりにイオン伝導度が高いとはいえない。そのため、上記特許文献1に開示される固体電解質と同様に原料コストの低減の点で、またイオン伝導度の向上の点で改善の余地がある。

[0014] このように、特許文献1~3においては、イオン伝導度、耐加水分解性の向上に着目されているが、いずれもハロゲン元素を含む原料の使用量のわりにはイオン伝導度が高いとはいえない。また、これらの特許文献1~3では、ハロゲン元素を用いることで、イオン伝導度の向上を図ろうとしているが、このような手法はこれらの特許文献を挙げるまでもなく技術常識として知られている。これらを考慮すれば、特許文献1~3において、イオン伝導度の向上のために、ハロゲン元素の使用量を低減しようとする動機づけは存在しない。そして、これらの特許文献において、硫化物固体電解質に酸素原子を添加することで、原料コストの低減を図りつつ高いイオン伝導度を得ようとする思想の開示は一切ない。このように、特許文献1~3等の従来技術に

よって、原料コストの低減を図りつつ高いイオン伝導度を有する結晶性硫化物固体電解質が得られているとは言えない状況にある。

[0015] これまで、後述する実施例で得られるチオリシコンリージョンII型結晶構造、L G P S型結晶構造等の高いイオン伝導度を発現する結晶構造を得るための組成は、ごく一部に限られると考えられていた。また、後述する比較例で示されるように、酸素原子を含まず、単にハロゲン原子の使用量を低減しただけでは、これらの結晶構造は発現せず、イオン伝導度も低くなる。

[0016] 本発明者らは、硫化物固体電解質において、硫黄原子の一部を酸素原子に置き換えることに着目した。開発を進めたところ、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ所定の組成式で表されるものが、原料コストを低減しつつ高いイオン伝導度を有するものとなり得ることを見出した。

[0017] 硫黄原子の一部を酸素原子に置き換えることに加えて、所定の組成式で表される組成とすることで、高いイオン伝導度を有し、かつ原料コストの低減を図り得ることは、上記特許文献1～3には一切着目されておらず、とりわけ酸素原子を硫黄原子の代替として含有させることで原料コストの低減を図ろうとすることについても一切着目されていない。

このように、チウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ所定の組成式で表される組成を有するものとするので、原料コストの低減を図りつつ高いイオン伝導度を有するものとし得ることは、これまで全く認知されていない驚くべき事象である。

[0018] 本明細書において、「固体電解質」とは、窒素雰囲気下25℃で固体を維持する電解質を意味する。本実施形態の「硫化物固体電解質」は、リチウム原子、硫黄原子、リン原子及びハロゲン原子に加えて酸素原子を含み、リチウム原子に起因するイオン伝導度を有する固体電解質である。

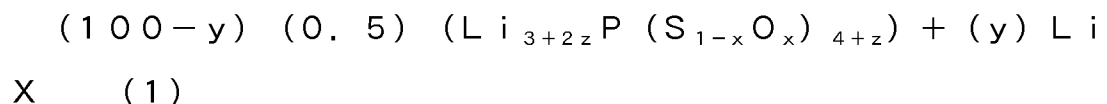
[0019] 「硫化物固体電解質」には結晶構造を有する結晶性硫化物固体電解質と、非晶性硫化物固体電解質と、の両方が含まれる。本明細書において、結晶性硫化物固体電解質とは、粉末X線回折(XRD)測定においてX線回折パタ

ーンに、固体電解質由来のピークが観測される固体電解質であって、これらにおいての固体電解質の原料由来のピークの有無は問わない材料である。すなわち、結晶性硫化物固体電解質は、固体電解質に由来する結晶構造を含み、その一部が該固体電解質に由来する結晶構造であっても、その全部が該固体電解質に由来する結晶構造であってもよい、ものである。そして、結晶性硫化物固体電解質は、上記のようなX線回折パターンを有していれば、その一部に非晶性硫化物固体電解質（「ガラス成分」とも称される。）が含まれていてもよいものである。したがって、結晶性硫化物固体電解質には、非晶性固体電解質（ガラス成分）を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックが含まれる。

[0020] また、本明細書において、非晶性硫化物固体電解質（ガラス成分）とは、粉末X線回折（XRD）測定においてX線回折パターンが実質的に材料由来のピーク以外のピークが観測されないハローパターンであるもののことであり、固体電解質の原料由来のピークの有無は問わないものであることを意味する。

[0021] （本実施形態の各種形態について）

本実施形態の第一の形態に係る硫化物固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、下記の組成式（1）で表される組成を有する結晶性硫化物固体電解質、である。



（組成式（1）において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、各々 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たす。また、 $X$ はハロゲン原子を示す。）

[0022] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、既述のようにリチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ上記所定の組成式で表される組成を有することで、低コストでありつつ、高いイオン伝導度

を有するものとなる。ここで、高いイオン伝導度を有するものであることについては、既述のようにハロゲン化リチウムを使用することによりイオン伝導度を向上させることが知られている。他方、ハロゲン化リチウムは高価であり、その使用量の低減は、原料コストの低減につながることもなるが、通常イオン伝導度の低下にもつながることとなる。すなわち、原料コストの低減と高いイオン伝導度とは、二律背反の関係にあるといえる。

[0023] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、上記所定の組成式で示される組成としつつ、硫黄原子の一部を酸素原子に代替することで、原料コストの低減を図ることができる。すなわち、ハロゲン化リチウム等のハロゲン原子を含む原料の使用量を少なくしても、上記組成式で示される組成を有するものとすることで、高いイオン伝導度を有するものとするができる。このように、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、原料コストの低減と高いイオン伝導度とを、同時に実現し得るものである。

[0024] 本実施形態の第二の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一の形態において、

前記組成式(1)において、 $x$ と $y$ との積( $x \times y$ )が、 $0.0050$ 以上 $2.7$ 以下である、  
というものである。

[0025] 組成式(1)において、 $x$ 及び $y$ は各々上記範囲内から選択される任意の数値を取り得るが、 $x$ と $y$ との積が上記範囲内となるような数値であると、バランスよい数値となるため、原料コストの低減と高いイオン伝導度とを、同時に実現しやすくなる。より具体的には、以下のように考えられる。後述するように、 $x$ は硫黄原子の一部を酸素原子で置き換える際の酸素原子への置換率を意味し、 $y$ はハロゲン原子の含有量を意味することから、これらの積が上記範囲内にあると、酸素原子の量とハロゲン原子の量とをバランスよくすることができることを意味する。硫黄原子を酸素原子に置換することで結晶格子サイズを小さくでき、さらに酸素原子の量とハロゲン原子の量とをバランスよく含有させることで、チオリシコンリージョンII型結晶構造、

L G P S型結晶構造といった、イオン伝導度が高い結晶構造を安定にすることができる。そのため、これらの高いイオン伝導度を発現し得る結晶構造の安定化に必要と考えられてきたハロゲン原子の含有量を低減し、すなわち原料コストの低減し、かつ高いイオン伝導度を、同時に実現しやすくなるものと考えられる。

[0026] 本実施形態の第三の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一又は第二の形態において、

固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定により $39.6 \pm 5.0$  ppmに $\text{PSO}_3^{3-}$ に起因するピークが観測される、

というものである。また、第四の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第三のいずれか一の形態において、

固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定により、 $9.2 \pm 5.0$  ppmに $\text{PO}_4^{3-}$ に起因するピークが観測される、

というものであり、第五の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第四のいずれか一の形態において、

固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定により、 $70.3 \pm 5.0$  ppmに $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$ に起因するピークが観測される、

というものである。

[0027] 固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定により、上記のピークが観測されるものであると、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつ、高いイオン伝導度を有するものとなりやすくなる。

[0028] 本実施形態の第六の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第五のいずれか一の形態において、

熱重量示差熱測定（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。）において少なくとも2つの発熱ピークが測定され、前記2つの発熱ピークのピークトップの温度差が、 $20^\circ\text{C}$ 以上 $110^\circ\text{C}$ 以下である、

というものである。

[0029] 熱重量示差熱測定において、上記2つの発熱ピークが観測されるものであ

ると、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつ、高いイオン伝導度を有するものなりやすくなる。

[0030] 本実施形態の第七の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第六のいずれか一の形態において、

前記ハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子である、

というものであり、第八の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第七のいずれか一の形態において、

前記ハロゲン原子が、臭素原子及びヨウ素原子である、  
というものである。

[0031] ハロゲン原子として、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子、すなわち、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を単独で、又はこれらの原子から選ばれる二種以上のハロゲン原子を採用することで、より高いイオン伝導度が得られやすくなる。中でも、臭素原子及びヨウ素原子を同時に採用することで、特に高いイオン伝導度が得られやすくなる。

[0032] 本実施形態の第九の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第八のいずれか一の形態において、

イオン伝導度が、 $0.70 \text{ mS/cm}$ 以上である、

というものであり、第十の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第九のいずれか一の形態において、

イオン伝導度が、 $2.5 \text{ mS/cm}$ 以上である、  
というものである。

[0033] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ所定の組成式で表される組成を有するものであるため、イオン伝導度は上記範囲のように高いイオン伝導度を有するものである。

[0034] 本実施形態の第十一の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～

第十のいずれか一の形態において、

ナトリウム原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、ヒ素原子、セレン原子、アンチモン原子、テルル原子、鉛原子及びビスマス原子から選ばれる少なくとも一の金属原子を含まない、  
というものである。

[0035] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、上記金属原子を含まないことで、不純物の含有量が少なくなるため、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつ、高いイオン伝導度を有するものなりやすくなる。

[0036] 本実施形態の第十二の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第十一のいずれか一の形態において、  
前記酸素原子が、 $P_2O_5$ に由来するものである、  
というものである。

[0037] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質を製造する際に、原料として $P_2O_5$ を採用することで、硫黄原子の一部を酸素原子に置き換えやすくなるため、固体電解質の構造内に酸素原子が組み込まれやすくなる。これにより、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつ、高いイオン伝導度を有するものなりやすくなる。

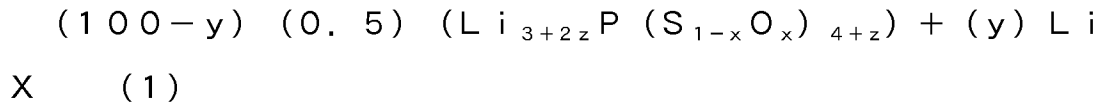
[0038] 本実施形態の第十三の形態に係る結晶性硫化物固体電解質は、上記第一～第十二のいずれか一の形態において、  
ガラスセラミックである、  
というものである。

[0039] ガラスセラミックは、既述のように非晶性固体電解質（ガラス成分）を結晶化温度以上に加熱して得られるものである。このようにして得られる結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつ、高いイオン伝導度を有するものなりやすくなる。

[0040] [結晶性硫化物固体電解質]

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、

リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、下記の組成式（１）で表される組成を有する結晶性硫化物固体電解質、である。



（組成式（１）において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たす。また、 $X$ はハロゲン原子を示す。）

[0041]（構成原子）

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含む。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子の中でも、低コストで高いイオン伝導度を得る観点から、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が好ましく、臭素原子及びヨウ素原子が好ましい。ハロゲン原子としては、これらの原子を単独で、又は複数種の原子を含むことができる。

[0042] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質における酸素原子は、 $P_2O_5$ に由来するものであることが好ましい。本実施形態の結晶性硫化物固体電解質の製造方法は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ上記組成式で表される組成を有するものとなれば、特に制限はない。使用する原料についても特に制限はないが、結晶性硫化物固体電解質の構造中の硫黄原子の一部の酸素原子への置き換えやすさを考慮すると、酸素原子を含む原料として $P_2O_5$ を使用することが好ましい。

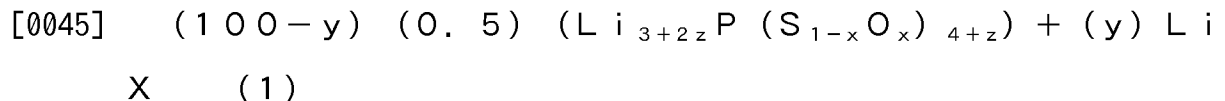
[0043] また、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、ナトリウム原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、ヒ素原子、セレン原子、アンチモン原子、テルル原子、鉛原子及びビスマス原子から選ばれる少なくとも一の金属原子を含まないことが好ましい。これらの原子を含まないことで、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストで高いイオ

ン伝導度が得られやすくなる。

ここで、金属原子を含まないことは、文字通りに全く含まない（すなわち、0質量%である。）ことを意味するほか、不可避免的に混入してしまう場合も含まれ、この場合の含有量は結晶性硫化物固体電解質全量基準で3質量%以下、2質量%以下、1質量%、0.5質量%以下、0.3質量%以下、又は0.1質量%以下である。

[0044] (組成)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、既述のようにリチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ下記の組成式(1)で表される組成を有するものである。下記の組成式(1)で表される組成を有することで、低コストで高いイオン伝導度が得られる。本実施形態の結晶性硫化物固体電解質を構成する原子の種類及び組成は、例えばICP発光分光分析装置により確認することができる。



[0046] 組成式(1)において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、各々 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たす。また、 $X$ はハロゲン原子を示す。

[0047]  $x$ は、硫黄原子の一部を酸素原子で置き換える際の酸素原子への置換率を意味する。 $x$ は、 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ を満たし、低コストで高いイオン伝導度を得る観点から、好ましくは $0.0010$ 以上、より好ましくは $0.0050$ 以上、更に好ましくは $0.010$ 以上、より更に好ましくは $0.011$ 以上、特に好ましくは $0.012$ 以上であり、上限として好ましくは $0.20$ 以下、より好ましくは $0.15$ 以下、更に好ましくは $0.11$ 以下、より更に好ましくは $0.080$ 以下である。

[0048] また、 $x$ の数値範囲として代表的には、 $0.00060$ 以上 $0.20$ 以下、 $0.00060$ 以上 $0.15$ 以下、 $0.00060$ 以上 $0.11$ 以下、 $0.00060$ 以上 $0.080$ 以下、 $0.0010$ 以上 $0.20$ 以下、 $0.0$

0.10以上0.15以下、0.0010以上0.11以下、0.0010以上0.080以下、0.0050以上0.20以下、0.0050以上0.15以下、0.0050以上0.11以下、0.0050以上0.080以下、0.010以上0.25以下、0.010以上0.20以下、0.010以上0.15以下、0.010以上0.11以下、0.010以上0.080以下、0.011以上0.25以下、0.011以上0.20以下、0.011以上0.15以下、0.011以上0.11以下、0.011以上0.080以下、0.012以上0.25以下、0.012以上0.20以下、0.012以上0.15以下、0.012以上0.11以下、0.012以上0.080以下が好ましく挙げられる。

[0049]  $y$ は、ハロゲン原子の含有量を意味する。組成式(1)では便宜上LiX(ハロゲン化リチウムのことである。)の形で表しているが、ハロゲン原子を含む原料としてはハロゲン化リチウムに限らず、後述するが、例えば単体ハロゲンを用いてもよい。

[0050]  $y$ は、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ を満たし、低コストで高いイオン伝導度を得る観点から、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.5以上、更に好ましくは3.0以上、より更に好ましくは7.0以上、特に好ましくは8.0以上、より特に好ましくは9.0以上であり、上限として好ましくは13.5以下、より好ましくは13.0以下、更に好ましくは12.7以下、より更に好ましくは12.0以下である。

[0051] また、 $y$ の数値範囲として代表的には、0.50以上14.0以下、0.50以上13.5以下、0.50以上13.0以下、0.50以上12.7以下、0.50以上12.0以下、1.0以上14.0以下、1.0以上13.5以下、1.0以上13.0以下、1.0以上12.7以下、1.0以上12.0以下、1.5以上14.0以下、1.5以上13.5以下、1.5以上13.0以下、1.5以上12.7以下、1.5以上12.0以下、3.0以上14.0以下、3.0以上13.5以下、3.0以上13.0以下、3.0以上12.7以下、3.0以上12.0以下、7.0以上14.

0以下、7.0以上13.5以下、7.0以上13.0以下、7.0以上12.7以下、7.0以上12.0以下、8.0以上14.0以下、8.0以上13.5以下、8.0以上13.0以下、8.0以上12.7以下、8.0以上12.0以下、9.0以上14.0以下、9.0以上13.5以下、9.0以上13.0以下、9.0以上12.7以下、9.0以上12.0以下が好ましく挙げられる。

[0052] zは、上記チオリシコンリージョンII型結晶構造、LGPS型結晶構造の基本骨格となる $Li_3PS_4$ 構造からのリチウム原子と硫黄原子との比率のずれを意味する。

zは、 $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たし、低コストで高いイオン伝導度を得る観点から、好ましくは $-0.15$ 以上、より好ましくは $-0.11$ 以上、更に好ましくは $-0.080$ 以上、より更に好ましくは $-0.040$ 以上、特に好ましくは $-0.020$ 以上であり、上限として好ましくは $1.0$ 以下、より好ましくは $0.90$ 以下、更に好ましくは $0.60$ 以下、より更に好ましくは $0.40$ 以下、特に好ましくは $0.20$ 以下である。

[0053] また、zの数値範囲として代表的には、 $-0.17$ 以上 $1.5$ 以下、 $-0.17$ 以上 $1.0$ 以下、 $-0.17$ 以上 $0.90$ 以下、 $-0.17$ 以上 $0.60$ 以下、 $-0.17$ 以上 $0.40$ 以下、 $-0.17$ 以上 $0.20$ 以下、 $-0.15$ 以上 $1.5$ 以下、 $-0.15$ 以上 $1.0$ 以下、 $-0.15$ 以上 $0.90$ 以下、 $-0.15$ 以上 $0.60$ 以下、 $-0.15$ 以上 $0.40$ 以下、 $-0.15$ 以上 $0.20$ 以下、 $-0.11$ 以上 $1.5$ 以下、 $-0.11$ 以上 $1.0$ 以下、 $-0.11$ 以上 $0.90$ 以下、 $-0.11$ 以上 $0.60$ 以下、 $-0.11$ 以上 $0.40$ 以下、 $-0.11$ 以上 $0.20$ 以下、 $-0.080$ 以上 $1.5$ 以下、 $-0.080$ 以上 $1.0$ 以下、 $-0.080$ 以上 $0.90$ 以下、 $-0.080$ 以上 $0.60$ 以下、 $-0.080$ 以上 $0.40$ 以下、 $-0.080$ 以上 $0.20$ 以下、 $-0.040$ 以上 $1.5$ 以下、 $-0.040$ 以上 $1.0$ 以下、 $-0.040$ 以上 $0.90$ 以下、 $-0.040$ 以上 $0.60$ 以下、 $-0.040$ 以上 $0.40$ 以下、 $-0.040$ 以上 $0.20$ 以下、-

0.020以上1.5以下、-0.020以上1.0以下、-0.020以上0.90以下、-0.020以上0.60以下、-0.020以上0.40以下、-0.020以上0.20以下が好ましく挙げられる。

[0054]  $x$ と $y$ との積( $x \times y$ )は、好ましくは0.0050以上、より好ましくは0.010以上、更に好ましくは0.025以上、より更に好ましくは0.050以上、特に好ましくは0.075以上、より特に好ましくは0.10以上であり、上限として好ましくは2.7以下、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.25以下、より更に好ましくは0.60以下、特に好ましくは0.45以下、より特に好ましくは0.28以下である。既述のように、 $x$ 及び $y$ は各々上記範囲内から選択される任意の数値を取り得るが、 $x$ と $y$ との積( $x \times y$ )が上記範囲内となるような $x$ 及び $y$ を採用することで、上記 $x$ と $y$ とが、バランスよい数値をとることとなるため、低コストで高いイオン伝導度が得られやすくなる。

[0055] また、 $x$ と $y$ との積( $x \times y$ )の数値範囲として代表的には、0.0050以上2.7以下、0.0050以上2.0以下、0.0050以上1.25以下、0.0050以上0.60以下、0.0050以上0.45以下、0.0050以上0.28以下、0.010以上2.7以下、0.010以上2.0以下、0.010以上1.25以下、0.010以上0.60以下、0.010以上0.45以下、0.010以上0.28以下、0.025以上2.7以下、0.025以上2.0以下、0.025以上1.25以下、0.025以上0.60以下、0.025以上0.45以下、0.025以上0.28以下、0.050以上2.7以下、0.050以上2.0以下、0.050以上1.25以下、0.050以上0.60以下、0.050以上0.45以下、0.050以上0.28以下、0.075以上2.7以下、0.075以上2.0以下、0.075以上1.25以下、0.075以上0.60以下、0.075以上0.45以下、0.075以上0.28以下、0.10以上2.7以下、0.10以上2.0以下、0.10以上1.25以下、0.10以上0.60以下、0.10以上0.45以下、0.

10以上0.28以下が好ましく挙げられる。

[0056] 上記組成式(1)において、Xはハロゲン原子を示す。ハロゲン原子としては、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質を構成原子するハロゲン原子として説明したハロゲン原子と同じである。

[0057] (固体 $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトル)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定により、 $39.6 \pm 5.0$  ppmに $\text{PSO}_3^{3-}$ に起因するピークが観測されるものであることが好ましい。また $9.2 \pm 5.0$  ppmに $\text{PO}_4^{3-}$ に起因するピーク、さらには $70.3 \pm 5.0$  ppmに $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$ に起因するピークが観測されるものであることが好ましい。ここで、本明細書における固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定の測定方法は、実施例において説明する。また、固体 $^{31}\text{P}$ -NMR測定によるピークについては、 $\pm 5.0$  ppmの範囲内、さらに $\pm 4.0$  ppm、 $\pm 3.0$  ppm、 $\pm 2.0$  ppmの範囲内で前後していてもよい。

[0058]  $\text{PSO}_3^{3-}$ に起因するピーク、 $\text{PO}_4^{3-}$ に起因するピーク及び $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$ に起因するピークは、少なくとも本実施形態の結晶性硫化物固体電解質が、その構造内に酸素原子を有するものであることを示すものである。固体 $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトルによる上記ピークを有する結晶性硫化物固体電解質は、酸素原子が構造内に取り込まれたもの、すなわち硫黄原子の一部が酸素原子に置き換わったものとなるため、低コストで高いイオン伝導度を有するものとなる。

[0059] (発熱ピーク)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、熱重量示差熱測定(昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。)において少なくとも2つの発熱ピークが測定され、その2つの発熱ピークのピークトップの温度差が、 $20^\circ\text{C}$ 以上 $110^\circ\text{C}$ 以下となることが好ましい。ここで、本明細書における熱重量示差熱測定の測定方法は、実施例において説明する。

[0060] 熱重量示差熱測定において、上記2つの発熱ピークが観測されるものであれば、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、酸素原子が構造内に取り込

まれたもの、すなわち硫黄原子の一部が酸素原子に置き換わったものとなるため、低コストで高いイオン伝導度を有するものとなる。また、この場合の2つの発熱ピークのピークトップのうち、低温側のピークトップの温度を $T_{c1}$ 、高温側のピークトップの温度を $T_{c2}$ としたときの温度差 ( $\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1}$ ) は、 $20^\circ\text{C}$ 以上 $110^\circ\text{C}$ 以下となることが好ましい。また、温度差の下限値としては、好ましくは $30^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $35^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $40^\circ\text{C}$ 以上、より更に好ましくは $50^\circ\text{C}$ 以上であり、上限として好ましくは $100^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $95^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $90^\circ\text{C}$ 以下、より更に好ましくは $75^\circ\text{C}$ 以下である。

[0061] 熱重量示差熱測定において、低温側の発熱ピークのピークトップの温度 ( $T_{c1}$ ) は、好ましくは $180^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $190^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上、より更に好ましくは $210^\circ\text{C}$ 以上であり、上限として好ましくは $300^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $290^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $280^\circ\text{C}$ 以下である。また、高温側の発熱ピークのピークトップの温度 ( $T_{c2}$ ) は、好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $220^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $240^\circ\text{C}$ 以上、より更に好ましくは $260^\circ\text{C}$ 以上である。

[0062] (イオン伝導度)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度は、 $0.70\text{ mS/cm}$ 以上、さらには $0.73\text{ mS/cm}$ 以上、 $0.75\text{ mS/cm}$ 以上、 $0.80\text{ mS/cm}$ 以上、 $0.85\text{ mS/cm}$ 以上、 $0.95\text{ mS/cm}$ 以上、 $1.0\text{ mS/cm}$ 以上、 $1.50\text{ mS/cm}$ 以上、 $2.0\text{ mS/cm}$ 以上、 $2.5\text{ mS/cm}$ 以上となり得る。

このように、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、イオン伝導度が高いものであり、ハロゲン原子を含む原料の使用量が少ない場合、より具体的には上記組成式(1)において、 $y$ が $10.0$ 以下と少ない場合でも、上記イオン伝導度となり得る。

[0063] (回折ピーク)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折測

定において、 $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$  及び  $29.7 \pm 0.7^\circ$  に回折ピークを有することが好ましい。本実施形態の結晶性硫化物固体電解質が有する回折ピークのピーク位置については、ピーク位置に応じて異なるものの、 $\pm 0.6^\circ$ 、 $\pm 0.7^\circ$ 、さらに  $\pm 0.5^\circ$  の範囲内で前後していてもよい。また、本明細書における Cu K  $\alpha$  線を用いた X 線回折測定の測定方法は、実施例において説明する。

[0064]  $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$  及び  $29.7 \pm 0.7^\circ$  に回折ピークを発現する結晶構造としては、主にチオリシコンリージョン II 型結晶構造、LGP S 型結晶構造等が好ましく挙げられる。チオリシコンリージョン II 型結晶構造と、LGP S 型結晶構造とでは、 $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$  及び  $29.7 \pm 0.7^\circ$  に発現する回折ピークの強度が異なり、チオリシコンリージョン II 型結晶構造では  $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$  の回折ピークのピーク強度が  $2\theta = 29.7 \pm 0.7^\circ$  の回折ピークのピーク強度よりも強く、LGP S 型結晶構造では  $2\theta = 29.7 \pm 0.7^\circ$  の回折ピークのピーク強度が  $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$  の回折ピークのピーク強度よりも強くなる。

[0065] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、チオリシコンリージョン II 型結晶構造、LGP S 型結晶構造の少なくとも一方の結晶構造を有することが好ましい。本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、上記所定の組成式で表される組成を有しており、 $y$  が  $0.50 \leq y \leq 14.0$  とハロゲン原子の含有量が少ないものであるが、酸素原子を含むことにより、これらの高いイオン伝導度を発現する結晶構造を有するものとなりやすくなる。このように、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、ハロゲン原子の含有量を少なくすることで原料コストの低減を達成しつつ、高いイオン伝導度を有するものとなっている。

後述する実施例でも示されているが、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質には、主にチオリシコンリージョン II 型結晶構造を有するもの、主に LGP S 型結晶構造を有するもの、またこれらの結晶構造が混在したものが含まれる。

[0066] ここで、「主に」について、「主にチオリシコンリージョンII型結晶構造を有する」とは、チオリシコンリージョンII型結晶構造に起因する上記回折ピークの少なくとも一のピークを確認できることを意味し、「主にLGP S型結晶構造を有する」とは、LGP S型結晶構造に起因する上記回折ピークの少なくとも一のピークを確認できることを意味し、「混在」とは、その両方の回折ピークを確認できる、又はその両方の回折ピークのうち、一部は重複しており切り分けができない状態であることを意味する。「主に」の判断基準としては、例えば、とある結晶構造の全結晶構造に対する割合が60%以上であれば、当該とある結晶構造を主に有するといえ、その間、すなわち40%超60%未満であれば混在している、と考えることができる。

[0067] また、「主に」については、チオリシコンリージョンII型結晶構造と、LGP S型結晶構造が共存する場合、所定の回折ピークの強度によって判断することもできる。チオリシコンリージョンII型結晶構造に起因する $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$ の回折ピークの強度（以下、「 $I_1$ 」とも称する。）と、LGP S型結晶構造に起因する $2\theta = 29.7 \pm 0.7^\circ$ の回折ピークの強度（以下、「 $I_2$ 」とも称する。）と、を対比した際に、 $I_1 > I_2$ であれば、主にチオリシコンリージョンII型結晶構造を有すると判断し、 $I_1 < I_2$ であれば、主にLGP S型結晶構造を有すると判断することができる。また、 $I_1 \div I_2$ であれば（ここで「 $\div$ 」は $\pm 20\%$ 以下であることを意味する。）、チオリシコンリージョンII型結晶構造とLGP S型結晶構造とが混在している、判断できる。

[0068] チオリシコンリージョンII型結晶構造としては、例えば $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型結晶構造 (Kannoら、Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-746 (2001) 参照)、 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII (thio-LISICON Region II) 型と類似の結晶構造 (Solid State Ionics, 177 (2006),

2721-2725参照)等が挙げられる。

また、LGPS型結晶構造としては、 $Li_{3+x}P_{4-y}O_y$  ( $x$ は $-1 \leq x \leq 1$ を満たし、 $y$ は $0 < y < 4$ を満たす。)で示される組成を有する結晶構造(「Li-P-S-O系硫化物固体電解質」とも称される。)が挙げられる。

[0069] ここで、上記の「 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII(thio-LISICON Region II)型」との結晶構造の表記は、上記文献において、Li、Ge、P及びS原子により構成された結晶構造として見出されたことを意味するものである。本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子を含むものであるため、「 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 系チオリシコンリージョンII(thio-LISICON Region II)型」における「 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ 」の組成式では示せない場合がある。しかし、上記「チオリシコンリージョンII型結晶構造」(上記「類似の結晶構造」も含む。)と同じ回折ピークを有する場合、本実施形態の製造方法により得られる硫化物固体電解質は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子及びハロゲン原子により形成されたチオリシコンリージョンII型結晶構造を有するものであるといえる。この点、チオリシコンリージョンII型結晶構造に限らず、LGPS型結晶構造についても同様である。

[0070] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、上記回折ピーク以外のピークとして、 $2\theta = 23.9^\circ$ 及び $38.0^\circ$ の少なくとも一のピークを有することが好ましく、また $2\theta = 12.4^\circ$ 、 $14.4^\circ$ 及び $31.6^\circ$ の少なくとも一のピークを有することがより好ましい。結晶性がより向上することで、これらのピークを発現するため、結果としてより高いイオン伝導度が得られる。なお既述のように、これらの回折ピーク位置については、 $\pm 0.7^\circ$ 、 $\pm 0.6^\circ$ 、 $\pm 0.5^\circ$ の範囲内で前後する。

[0071] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質が好ましく有するチオリシコンリージョンII型結晶構造、LGPS型結晶構造は、非晶性固体電解質(ガラス

成分)を経ずに形成することもできるし、非晶性固体電解質(ガラス成分)を結晶化温度以上に加熱して得られる、いわゆるガラスセラミックとして形成することもできる。

結晶性をより向上させて、結果としてより高いイオン伝導度を得る観点から、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、ガラスセラミックであることが好ましい。

[0072] [用途]

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、低コストでありつつもイオン伝導度が高いものであり、優れた電池性能を有しているため、例えば電極活物質と組み合わせて電極合材に、またリチウムイオン電池に好適に用いられる。

[0073] 本実施形態の硫化物固体電解質をリチウムイオン電池に用いる場合、正極層に用いてもよく、負極層に用いてもよく、電解質層に用いてもよい。

正極層に用いる場合は、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質及び正極活物質を含む電極合材として用いることができ、負極層に用いる場合は、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質及び負極活物質を含む電極合材として用いることができる。また電解質層には、結晶性硫化物固体電解質のまま用いればよい。

[0074] [電極合材]

電極合材は、既述のように、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質及び電極活物質を含む。電極活物質としては、電極合材が正極、負極のいずれに用いられるかに応じて、各々正極活物質、負極活物質が採用される。

[0075] 正極活物質としては、負極活物質との関係で、イオン伝導度を発現させる原子として採用される原子、好ましくはリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用いることができる。このようなりチウムイオンの挿入脱離が可能な正極活物質としては、酸化物系正極活物質、硫化物系正極活物質等が挙げられる。

[0076] 酸化物系正極活物質としてはLMO(マンガン酸リチウム)、LCO(コ

バルト酸リチウム)、NMC(ニッケルマンガンコバルト酸リチウム)、NCA(ニッケルコバルトアルミ酸リチウム)、LNCO(ニッケルコバルト酸リチウム)、オリビン型化合物(LiMeNPO<sub>4</sub>、Me=Fe、Co、Ni、Mn)等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく挙げられる。

硫化物系正極活物質としては、硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)、硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、硫化鉄(FeS、FeS<sub>2</sub>)、硫化銅(CuS)、硫化ニッケル(Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)等が挙げられる。

また、上記正極活物質の他、セレン化ニオブ(NbSe<sub>3</sub>)等も使用可能である。

正極活物質は、一種単独で、又は複数種を組み合わせて用いることが可能である。

[0077] 負極活物質としては、イオン伝導度を発現させる原子として採用される原子、好ましくはリチウム原子と合金を形成し得る金属、その酸化物、当該金属とリチウム原子との合金等の、好ましくはリチウム原子に起因するリチウムイオンの移動を伴う電池化学反応を促進させ得るものであれば特に制限なく用いることができる。このようなリチウムイオンの挿入脱離が可能な負極活物質としては、電池分野において負極活物質として公知のものを制限なく採用することができる。

このような負極活物質としては、例えば、リチウムイオン電池を構成する場合は、Si、Si合金及び酸化ケイ素等のシリコン系活物質；グラファイト及びハードカーボン等の炭素系活物質；チタン酸リチウム等の各種酸化物系活物質；金属リチウム、金属インジウム、金属アルミ、金属ケイ素、金属スズ等の金属リチウム又は金属リチウムと合金を形成し得る金属、これら金属の酸化物、またこれら金属と金属リチウムとの合金等を用いることができる。

[0078] 電極活物質は、その表面がコーティングされた、被覆層を有するものであってもよい。

被覆層を形成する材料としては、硫化物固体電解質においてイオン伝導度

を発現する原子、好ましくはリチウム原子の窒化物、酸化物、又はこれらの複合物等のイオン伝導体が挙げられる。具体的には、窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ )、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ を主構造とする、例えば $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$ 等のリシコン型結晶構造を有する伝導体、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 型の骨格構造を有する例えば $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 等のチオリシコン型結晶構造を有する伝導体、 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 等のペロブスカイト型結晶構造を有する伝導体、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のNASICON型結晶構造を有する伝導体等が挙げられる。

また、 $\text{Li}_y\text{Ti}_{3-y}\text{O}_4$  ( $0 < y < 3$ )、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) 等のチタン酸リチウム、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 等の周期表の第5族に属する金属の金属酸リチウム、また $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 系等の酸化物系の伝導体等が挙げられる。

[0079] 被覆層を有する電極活物質は、例えば電極活物質の表面に、被覆層を形成する材料を構成する各種原子を含む溶液を付着させ、付着後の電極活物質を好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下で焼成することにより得られる。

ここで、各種原子を含む溶液としては、例えばリチウムエトキシド、チタンイソプロポキシド、ニオブイソプロポキシド、タンタルイソプロポキシド等の各種金属のアルコキシドを含む溶液を用いればよい。この場合、溶媒としては、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を用いればよい。

また、上記の付着は、浸漬、スプレーコーティング等により行えばよい。

[0080] 焼成温度としては、製造効率及び電池性能の向上の観点から、上記 $200^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $250^\circ\text{C}$ 以上 $390^\circ\text{C}$ 以下であり、焼成時間としては、通常1分～10時間程度であり、好ましくは10分～4時間である。

[0081] 被覆層の被覆率としては、電極活物質の表面積を基準として好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、更に好ましくは100%、すなわち

全面が被覆されていることが好ましい。また、被覆層の厚さは、好ましくは1 nm以上、より好ましくは2 nm以上であり、上限として好ましくは30 nm以下、より好ましくは25 nm以下である。

被覆層の厚さは、透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察により、被覆層の厚さを測定することができ、被覆率は、被覆層の厚さと、元素分析値、BET比表面積と、から算出することができる。

[0082]（その他の成分）

電極合材は、上記の本実施形態の結晶性硫化物固体電解質、電極活物質の他、例えば導電材、結着剤等のその他成分を含んでもよい。すなわち、電極合材は、上記の本実施形態の結晶性硫化物固体電解質、電極活物質の他、例えば導電材、結着剤等のその他成分を用いてもよい。導電剤、結着剤等のその他成分は、上記の結晶性硫化物固体電解質と、電極活物質と、を混合することにおいて、これらの結晶性硫化物固体電解質及び電極活物質に、さらに加えて混合して用いればよい。

導電材としては、電子伝導性の向上により電池性能を向上させる観点から、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス、メソカーボンマイクロビーズ、フルフリルアルコール樹脂焼成炭素、ポリアセン、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素等の炭素系材料が挙げられる。

[0083] 結着剤を用いることで、正極、負極を作製した場合の強度が向上する。

結着剤としては、結着性、柔軟性等の機能を付与し得るものであれば特に制限はなく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ブチレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等の熱可塑性エラストマー、アクリル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポロビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、シリコーン樹脂等の各種樹脂が例示される。

[0084] 電極合材における、電極活物質と結晶性硫化物固体電解質との配合比（質量比）としては、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好まし

くは99.5 : 0.5 ~ 40 : 60、より好ましくは99 : 1 ~ 50 : 50、更に好ましくは98 : 2 ~ 60 : 40である。

[0085] 導電材を含有する場合、電極合材中の導電材の含有量は特に制限はないが、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、上限として好ましくは10質量%以下、好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

また、結着剤を含有する場合、電極合材中の結着剤の含有量は特に制限はないが、電池性能を向上させ、かつ製造効率を考慮すると、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、上限として好ましくは20質量%以下、好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0086] [リチウムイオン電池]

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、既述のようにリチウムイオン電池に用いることもできる。例えば、リチウムイオン電池は、上記の本実施形態の硫化物固体電解質及び上記の電極合材から選ばれる少なくとも一方を含むものとすることができる。

[0087] リチウムイオン電池は、上記の本実施形態の結晶性硫化物固体電解質、これを含む電極合材を含むものであれば、その構成については特に制限はなく、汎用されるリチウムイオン電池の構成を有するものであればよい。

[0088] リチウムイオン電池としては、例えば正極層、負極層、電解質層、また集電体を備えたものであることが好ましい。正極層及び負極層としては、上記本実施形態の結晶性硫化物固体電解質を含む電極合材が用いられるものであることが好ましく、また電解質層としては本実施形態の結晶性硫化物固体電解質が用いられるものであることが好ましい。

[0089] また、集電体は公知のものを用いればよい。例えば、Au、Pt、Al、Ti、又は、Cu等のように、上記の固体電解質と反応するものをAu等で被覆した層が使用できる。

[0090] (結晶性硫化物固体電解質の製造方法)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質の製造方法について説明する。上記の本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、例えば、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びハロゲン原子を含む原料含有物を混合することを含む、製造方法により得られる。

[0091] (原料含有物)

原料含有物は、リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含むものである。原料含有物は、より具体的には、これらの原子からなる群より選ばれる1種以上を含む物質(以下、「原料」とも称する。)を含む含有物であり、2種以上の原料を含有するものであることが好ましい。

[0092] 原料としては、例えば硫化リチウム；三硫化二リン( $P_2S_3$ )、五硫化二リン( $P_2S_5$ )等の硫化リン；などの上記の原子から選ばれる少なくとも二種の原子を含む原料、またリン単体、硫黄単体等の上記の原子から選ばれる一種の原子からなる原料が代表的に好ましく挙げられる。

[0093] 上記の中でも、硫化リチウム、また三硫化二リン( $P_2S_3$ )、五硫化二リン( $P_2S_5$ )等の硫化リンが好ましく、硫化リンの中でも五硫化二リン( $P_2S_5$ )が好ましい。

[0094] 原料としては、ハロゲン原子を含む物質も好ましく挙げられる。例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム等のハロゲン化リチウム；フッ素( $F_2$ )、塩素( $Cl_2$ )、臭素( $Br_2$ )、ヨウ素( $I_2$ )等のハロゲン単体などが代表的に好ましく挙げられる。

[0095] また原料としては、酸素原子を含む物質も好ましく挙げられる。例えば、五酸化二リン( $P_2O_5$ )、酸化リチウム( $Li_2O$ )、水酸化リチウム( $LiOH$ )等が代表的に好ましく挙げられる。中でも、結晶性硫化物固体電解質の構造中の硫黄原子の一部の酸素原子への置き換えやすさを考慮すると、五酸化二リン( $P_2O_5$ )が好ましい。

[0096] 原料としては、少なくともリチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子

及びハロゲン原子から選ばれる少なくとも一種の原子を含む物質、例えば各種フッ化リン ( $PF_3$ 、 $PF_5$ )、各種塩化リン ( $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 、 $P_2Cl_4$ )、各種臭化リン ( $PBr_3$ 、 $PBr_5$ )、各種ヨウ化リン ( $PI_3$ 、 $P_2I_4$ ) 等のハロゲン化リン；フッ化チオホスホリル ( $PSF_3$ )、塩化チオホスホリル ( $PSCl_3$ )、臭化チオホスホリル ( $PSBr_3$ )、ヨウ化チオホスホリル ( $PSI_3$ )、二塩化フッ化チオホスホリル ( $PSCl_2F$ )、二臭化フッ化チオホスホリル ( $PSBr_2F$ ) 等のハロゲン化チオホスホリル；酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物；硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等の硫化アルカリ金属；硫化ケイ素、硫化ゲルマニウム、硫化ホウ素、硫化ガリウム、硫化スズ ( $SnS$ 、 $SnS_2$ )、硫化アルミニウム、硫化亜鉛等の硫化金属；リン酸ナトリウム、リン酸リチウム等のリン酸化合物；ヨウ化ナトリウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化ナトリウム等のリチウム以外のアルカリ金属のハロゲン化物；ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化ケイ素、ハロゲン化ゲルマニウム、ハロゲン化ヒ素、ハロゲン化セレン、ハロゲン化スズ、ハロゲン化アンチモン、ハロゲン化テルル、ハロゲン化ビスマス等のハロゲン化金属；オキシ塩化リン ( $POCl_3$ )、オキシ臭化リン ( $POBr_3$ ) 等のオキシハロゲン化リン；なども挙げられる。

[0097] また、 $PS_4$ 構造を含む  $Li_3PS_4$ 、 $Li_7P_3S_{11}$  等のような固体電解質として作用するものを原料として用いることもできる。例えば  $Li_3PS_4$  を原料として用いる場合、例えば硫化リチウム及び五硫化二リン等を用いて先に  $Li_3PS_4$  を製造する等して用意しておき、これを原料として使用すればよい。

[0098] 上記硫化リチウム等の原料は、粒子であることが好ましい。原料同士を混合する際に、混合しやすいため、結晶性硫化物固体電解質を製造しやすくなる。

原料の粒子の平均粒径 ( $D_{50}$ ) としては、原料の反応、またハンドリング等を考慮すると、例えば  $0.1 \mu m$  以上  $1000 \mu m$  以下、 $0.5 \mu m$  以上  $1$

00 μm以下、1 μm以上20 μm以下とするとよい。本明細書において、平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、粒子径分布積算曲線を描いた時に粒子径の最も小さい粒子から順次積算して全体の50% (体積基準) に達するところの粒子径であり、体積分布は、例えば、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することができる平均粒径のことである。

[0099] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、上記原料を、上記組成式(1)の組成となるように適宜組み合わせ用いればよい。なお、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質の上記組成式(1)で表される組成は、既述のようにICP発光分光分析装置により確認することができるが、酸素原子を含むことから実際の組成と測定値とにずれが生じる場合がある。このような場合、原料として使用する物質及びその配合比と、当該物質及びその配合比より算出して得られる組成と、にずれはほとんど生じていないことを確認しているため、原料として使用する物質及びその配合比より算出して得られる組成とみることもできる。

[0100] 原料として、硫化リチウム及び五硫化ニリンを用いる場合、硫化リチウム及び五硫化ニリンの合計に対する硫化リチウムの割合は、より高いイオン伝導度を得る観点から、好ましくは45.0モル%以上、より好ましくは60.0モル%以上、更に好ましくは67.0モル%以上、より更に好ましくは70.0モル%以上、特に好ましくは73.0モル%以上であり、上限として好ましくは85.0モル%以下、より好ましくは82.0モル%以下、更に好ましくは80.0モル%以下、より更に好ましくは77.0モル%以下である。数値範囲としては、代表的に好ましくは45.0~85.0モル%、55.0~85.0モル%、65.0~85.0モル%、67.0~85.0モル%、70.0~85.0モル%、73.0~85.0モル%、55.0~82.0モル%、65.0~82.0モル%、67.0~82.0モル%、70.0~82.0モル%、73.0~82.0モル%、73.0~80.0モル%、73.0~77.0モル%である。

[0101] 原料含有物が、五硫化ニリン及び酸素原子を含む原料として五酸化ニリン

を含む場合の、これらの合計に対する五酸化ニリンの割合は、より高いイオン伝導度と原料コストの低減とを図る観点から、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは0.5モル%以上、更に好ましくは1.0モル%以上、より更に好ましくは1.8モル%以上であり、上限として好ましくは22.0モル%以下、より好ましくは18.0モル%以下、更に好ましくは12.0モル%以下、より更に好ましくは8.0モル%以下である。

数値範囲としては、代表的に好ましくは0.1~22.0モル%、0.1~18.0モル%、0.1~12.0モル%、0.1~8.0モル%、0.5~22.0モル%、0.5~18.0モル%、0.5~12.0モル%、0.5~8.0モル%、1.0~22.0モル%、1.0~18.0モル%、1.0~12.0モル%、1.0~8.0モル%、1.8~22.0モル%、1.8~18.0モル%、1.8~12.0モル%、1.8~8.0モル%である。

[0102] 原料含有物が、硫化リチウム、五硫化ニリン、ハロゲン化リチウム、酸素原子を含む原料、その他必要に応じて用いられる他の原料を含む場合の、これらの合計に対する硫化リチウム及び五硫化ニリンの含有量は、好ましくは60.0モル%以上、より好ましくは70.0モル%以上、更に好ましくは80.0モル%以上、より更に好ましくは85.0モル%以上であり、上限として好ましくは100モル%未満、より好ましくは95.0モル%以下、更に好ましくは90.0モル%以下である。

また、硫化リチウム、五硫化ニリン、ハロゲン化リチウム、酸素原子を含む原料、その他必要に応じて用いられる他の原料を含む場合の、硫化リチウム、五硫化ニリン、ハロゲン化リチウム及び酸素原子を含む原料の合計に対するハロゲン化リチウムの含有量は、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは1.0モル%以上、更に好ましくは1.5モル%以上、より更に好ましくは4.5モル%以上、特に好ましくは7.5モル%以上であり、上限として好ましくは14.0モル%以下、より好ましくは13.5モル%以下、更に好ましくは13.0モル%以下、より更に好ましくは12.7モル%

以下である。

[0103] (混合)

リチウム原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びハロゲン原子を含む原料含有物の混合は、例えば上記原料を混合できればその方法には特に制限はない。例えば、粉碎機、また混合機、攪拌機等を用いて行うこともできる。

粉碎機を用いると原料の粉碎が生じることとなるが、同時に混合も生じる。また、混合機及び攪拌機を用いても原料の混合は起こり得る。よって、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、好ましくは、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びハロゲン原子の少なくとも一つの原子を含む物質から選ばれる二種以上の原料を、攪拌、混合、粉碎、又はこれらのいずれかを組合せた処理により製造することができる、ともいえる。

[0104] 攪拌機、混合機としては、例えば反応槽内に攪拌翼を備えて攪拌（攪拌による混合、攪拌混合とも称し得る。）ができる機械攪拌式混合機が挙げられる。機械攪拌式混合機としては、高速攪拌型混合機、双腕型混合機等が挙げられる。また、高速攪拌型混合機としては、垂直軸回転型混合機、水平軸回転型混合機等が挙げられ、どちらのタイプの混合機を用いてもよい。

[0105] 機械攪拌式混合機において用いられる攪拌翼の形状としては、ブレード型、アーム型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型、リボン型、多段ブレード型、二連アーム型、ショベル型、二軸羽型、フラット羽根型、C型羽根型等が挙げられ、より効率的に原料の反応を促進させる観点から、ショベル型、フラット羽根型、C型羽根型、アンカー型、パドル型、フルゾーン型等が好ましく、アンカー型、パドル型、フルゾーン型がより好ましい。

[0106] 機械攪拌式混合機を用いる場合、攪拌翼の回転数は、反応槽内の流体の容量、温度、攪拌翼の形状等に応じて適宜調整すればよく特に制限はないが、通常5 rpm以上400 rpm以下程度とすればよく、より効率的に原料の反応を促進させる観点から、10 rpm以上300 rpm以下が好ましく、15 rpm以上250 rpm以下がより好ましく、20 rpm以上200 rpm以下が更に好ましい。

[0107] 混合機等を用いて混合する際の温度条件としては、特に制限はなく、例えば通常 $-30\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $10\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。また混合時間は、通常 $0.1\sim 500$ 時間、原料の分散状態をより均一とし、反応を促進させる観点から、好ましくは $1\sim 450$ 時間、より好ましくは $10\sim 425$ 時間、更に好ましくは $20\sim 400$ 時間、より更に好ましくは $40\sim 375$ 時間である。

[0108] 粉砕機を用いて、粉砕を伴う混合を行う方法は、従来より固相法（メカニカルミリング法）として採用されてきた方法である。粉砕機としては、例えば、粉砕媒体を用いた媒体式粉砕機を用いることができる。

媒体式粉砕機は、容器駆動式粉砕機、媒体攪拌式粉砕機に大別される。容器駆動式粉砕機としては、攪拌槽、粉砕槽、あるいはこれらを組合せたボールミル、ビーズミル等が挙げられる。また、媒体攪拌式粉砕機としては、カッターミル、ハンマーミル、ピンミル等の衝撃式粉砕機；タワーミルなどの塔型粉砕機；アトライター、アクアマイザー、サンドグラインダー等の攪拌槽型粉砕機；ビスコムル、パールミル等の流通槽型粉砕機；流通管型粉砕機；コボールミル等のアニュラー型粉砕機；連続式のダイナミック型粉砕機；一軸又は多軸混練機などの各種粉砕機が挙げられる。中でも、得られる硫化物の粒径の調整のしやすさ等を考慮すると、容器駆動式粉砕機として例示したボールミル、ビーズミルが好ましく、中でも遊星型のものが好ましい。

[0109] これらの粉砕機は、所望の規模等に応じて適宜選択することができ、比較的小規模であれば、ボールミル、ビーズミル等の容器駆動式粉砕機を用いることができ、また大規模、又は量産化の場合には、他の形式の粉砕機を用いてもよい。

[0110] また、後述するように、混合の際に溶媒等の液体を伴う液状態、又はスラリー状態である場合は、湿式粉砕に対応できる湿式粉砕機であることが好ましい。

湿式粉砕機としては、湿式ビーズミル、湿式ボールミル、湿式振動ミル等が代表的に挙げられ、粉砕操作の条件を自由に調整でき、より小さい粒径の

ものに対応しやすい点で、ビーズを粉砕メディアとして用いる湿式ビーズミルが好ましい。また、乾式ビーズミル、乾式ボールミル、乾式振動ミル等の乾式媒体式粉砕機、ジェットミル等の乾式非媒体粉砕機等の乾式粉砕機を用いることもできる。

[0111] また、混合の対象物が液状態、スラリー状態である場合、必要に応じて循環させる循環運転が可能である、流通式の粉砕機を用いることもできる。具体的には、スラリーを粉砕する粉砕機（粉砕混合機）と、温度保持槽（反応容器）との間で循環させるような形態の粉砕機が挙げられる。

[0112] ボールミル、ビーズミルを用いる場合、回転数としては、その処理する規模、粉砕時間等に応じてかわるため一概にはいえないが、通常10rpm以上、好ましくは20rpm以上、より好ましくは50rpm以上、更に好ましくは100rpm以上であり、上限としては通常1,000rpm以下、好ましくは900rpm以下、より好ましくは800rpm以下、更に好ましくは700rpm以下、より更に好ましくは500rpm以下である。

粉砕時間としては、その処理する規模、上記回転数等に応じてかわるため一概にはいえないが、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは5時間以上、更に好ましくは10時間以上、より更に好ましくは20時間以上、特に好ましくは25時間以上、より特に好ましくは30時間以上であり、上限としては通常100時間以下、好ましくは72時間以下、より好ましくは48時間以下である。粉砕時間を上記範囲とすると、原料に含まれる各原子、とりわけ酸素原子及びハロゲン原子がより効率的に均一に分散するため、高いイオン伝導度が得られやすくなる。

[0113] 使用する媒体（ビーズ、ボール）のサイズ、材質、またロータの回転数、及び時間等を選定することにより、混合、攪拌、粉砕、これらのいずれかを組合せた処理を行うことができ、得られる結晶性硫化物固体電解質の粒径等の調整を行うことができる。

[0114] （溶媒）

上記の混合にあたり、上記の原料に、溶媒を加えて混合することができる

。溶媒としては、広く有機溶媒と称される各種溶媒等を用いることができる。

[0115] 溶媒としては、固体電解質の製造において従来より用いられてきた溶媒を広く採用することが可能であり、例えば、脂肪族炭化水素溶媒、脂環族炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒等の炭化水素溶媒が挙げられる。

[0116] 脂肪族炭化水素としては、例えば、ヘキサン、ペンタン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等が挙げられ、脂環族炭化水素としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が挙げられ、芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

[0117] また、上記炭化水素溶媒の他、炭素原子、水素原子以外の原子、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含む溶媒も挙げられる。このような溶媒は原料として用いられるリチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含む原料等と錯体を形成しやすいという性状を有しており（以下、このような溶媒を「錯化剤」とも称する。）、ハロゲン原子を硫化物固体電解質の構造内にとどめやすくさせるという性状を有するため、より高いイオン伝導度が得られる点で有用である。このような錯化剤としては、ヘテロ原子として酸素原子を含む、例えばエーテル溶媒、エステル溶媒の他、アルコール溶媒、アルデヒド溶媒、ケトン溶媒も好ましく挙げられる。また、このような錯化剤を用いる場合は、粉砕機による処理を行うことなく、混合機、攪拌機により原料の反応を進行させることも可能である。

[0118] エーテル溶媒としては、例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレンオキシドグリコールジメチルエーテル（トリグリム）、またジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族エーテル；エチレンオキシド、プロピ

レンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジメトキシテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、ジオキサンの脂環式エーテル；フラン、ベンゾフラン、ベンゾピラン等の複素環式エーテル；メチルフェニルエーテル（アニソール）、エチルフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテルが好ましく挙げられる。

[0119] エステル溶媒としては、例えば蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル等の脂肪族エステル；シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサジカルボン酸ジメチル等の脂環式エステル；ピリジンカルボン酸メチル、ピリミジンカルボン酸メチル、アセトラクトン、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等の複素環式エステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、トリメチルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等の芳香族エステルが好ましく挙げられる。

[0120] また、エタノール、ブタノール等のアルコール溶媒；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ジメチルホルムアミド等のアルデヒド溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒等が好ましく挙げられる。

[0121] ヘテロ原子として窒素原子を含む溶媒としては、アミノ基、アミド基、ニトロ基、ニトリル基等の窒素原子を含む基を有する溶媒が挙げられる。

例えば、アミノ基を有する溶媒としては、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジメチルエチレンジアミン、ジエチルエチレンジアミン、ジメチルジアミノプロパン、テトラメチルジアミノメタン、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、テトラメチルジアミノプロパン（TMPDA）等の脂肪族アミン；シクロプロパンジアミン、シクロヘキサンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式アミン；イソホロンジアミン、ピペラ

ジン、ジピペリジルプロパン、ジメチルピペラジン等の複素環式アミン；フェニルジアミン、トリレンジアミン、ナフタレンジアミン、メチルフェニレンジアミン、ジメチルナフタレンジアミン、ジメチルフェニレンジアミン、テトラメチルフェニレンジアミン、テトラメチルナフタレンジアミン等の芳香族アミンが好ましく挙げられる。

アセトニトリル、アクリロニトリル等のニトリル溶媒；ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、ジメチルアセトアミド等の窒素原子を含む溶媒も好ましく挙げられる。

[0122] ヘテロ原子としてハロゲン原子を含む溶媒として、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、クロロトルエン、ブromoベンゼン等が好ましく挙げられる。

また、硫黄原子を含む溶媒としては、ジメチルスルホキシド、二硫化炭素等が好ましく挙げられる。

[0123] 溶媒を用いる場合、溶媒の使用量は、原料の合計量 1 kg に対して、好ましくは 100 mL 以上、より好ましくは 200 mL 以上、更に好ましくは 250 mL 以上、より更に好ましくは 300 mL 以上であり、上限として好ましくは 3000 mL 以下、より好ましくは 2500 mL 以下、更に好ましくは 2000 mL 以下、より更に好ましくは 1550 mL 以下である。溶媒の使用量が上記範囲内であると、効率よく原料を反応させることができる。

[0124] (乾燥)

溶媒を用いて混合を行った場合は、混合を行った後、混合により得られた流体（通常、スラリー）を乾燥することを含んでもよい。溶媒として錯化剤を用いた場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去することにより、錯化剤と溶媒とを併用した場合は、錯化剤を含む錯体から当該錯化剤を除去し、かつ溶媒を除去することにより、また錯化剤以外の溶媒を用いた場合は当該溶媒を除去することにより、硫化物固体電解質が得られる。

[0125] 乾燥は、混合により得られた流体を、溶媒の種類に応じた温度で行うこと

ができる。例えば、錯化剤の沸点以上の温度で行うことができる。

また、通常5～100℃、好ましくは10～85℃、より好ましくは15～70℃、より更に好ましくは室温（例えば23℃）程度（例えば室温±5℃程度）で真空ポンプ等を用いて減圧乾燥（真空乾燥）して、錯化剤及び必要に応じて用いられる溶媒を揮発させて行うことができる。

[0126] 乾燥は、流体をガラスフィルター等を用いたろ過、デカンテーションによる固液分離、また遠心分離機等を用いた固液分離により行ってもよい。錯化剤以外の溶媒を用いた場合には、固液分離によって硫化物固体電解質が得られる。また、溶媒として錯化剤を用いた場合には、固液分離を行った後、上記の温度条件による乾燥を行い、錯体内に取り込まれた錯化剤を除去すればよい。

固液分離は、具体的には、流体を容器に移し、硫化物（あるいは錯化剤を含む場合は錯体（硫化物固体電解質の前駆体とも称し得るものである。）が沈殿した後に、上澄みとなる錯化剤、溶媒を除去するデカンテーション、また例えばポアサイズが10～200μm程度、好ましくは20～150μmのガラスフィルターを用いたろ過が容易である。

[0127] 乾燥は、混合を行った後、後述する水素処理することの前に行ってもよいし、水素処理することを行った後に行ってもよい。

[0128] 上記混合を行って得られる硫化物固体電解質、また溶媒を用いた場合は上記乾燥により溶媒を除去して得られる硫化物固体電解質は、リチウム原子に起因するイオン伝導度を発現するものである。

上記混合を行って得られる硫化物固体電解質は、例えば結晶化する程度に粉砕機を用いて粉砕による混合を行わない限り、基本的には非晶性の硫化物固体電解質（ガラス成分）となる。

[0129] 上記混合を行って得られる硫化物固体電解質は、非晶性の硫化物固体電解質（ガラス成分）であってもよいし、結晶性の硫化物固体電解質であってもよく、所望に応じて適宜選択することができる。結晶性の硫化物固体電解質を製造する場合、上記混合により得られる非晶性の硫化物固体電解質を加熱

することで、結晶性の硫化物固体電解質とすることができる。

硫化物固体電解質としては、結晶性の硫化物固体電解質の粉末の粒径を調整するために、例えば後述する粉砕等の処理を施した結果、その表面に非晶性の成分（ガラス成分）が形成した結晶性の硫化物固体電解質も含まれ得る。よって、非晶性成分を含む硫化物固体電解質には、非晶性の硫化物固体電解質、また結晶性の硫化物固体電解質であって、その表面に非晶性の成分が形成した硫化物固体電解質も含まれる。

[0130] (加熱)

本実施形態の結晶性硫化物固体電解質を製造する場合、さらに加熱することを含んでもよい。上記混合することにより非晶性の硫化物固体電解質（ガラス成分）が得られた場合は、加熱することにより結晶性の硫化物固体電解質が得られ、また結晶性の硫化物固体電解質が得られた場合は、より結晶化度を向上させた結晶性の硫化物固体電解質が得られる。いずれにしても、加熱することにより、得られる硫化物固体電解質を結晶性硫化物固体電解質とすることができ、イオン伝導度を向上させることができる。

また、混合を行う際に溶媒として錯化剤を用いた場合は、錯化剤を含む錯体が形成しているが、上記の乾燥を行わずに加熱することによっても、錯体より錯化剤を除去し、硫化物固体電解質が得られ、加熱の条件によって、非晶性のものとすることもできるし、結晶性のものとすることもできる。

[0131] 加熱温度は、結晶性硫化物固体電解質の構造に応じて加熱温度を決定すればよく、具体的には、得ようとする結晶性硫化物固体電解質に対応する非晶性の硫化物固体電解質を、示差熱分析装置（D T A装置）を用いて、10℃/分の昇温条件で示差熱分析（D T A）を行い、最も低温側で観測される発熱ピークのピークトップの温度を起点に、好ましくは5℃以上、より好ましくは10℃以上、更に好ましくは20℃以上の範囲とすればよく、上限としては特に制限はないが、40℃以下程度とすればよい。このような温度範囲とすることで、より効率的かつ確実に結晶性硫化物固体電解質が得られる。結晶性硫化物固体電解質を得るための加熱温度としては、得られる結晶性硫

化物固体電解質の組成、構造に応じてかわるため一概に規定することはできないが、通常、130℃以上が好ましく、135℃以上がより好ましく、140℃以上が更に好ましく、上限としては特に制限はないが、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下、更に好ましくは200℃以下である。

[0132] 加熱時間は、所望の非晶性の硫化物固体電解質、結晶性の硫化物固体電解質が得られる時間であれば特に制限されるものではないが、例えば、1分以上が好ましく、10分以上がより好ましく、30分以上が更に好ましく、1時間以上がより更に好ましい。また、加熱時間の上限は特に制限されるものではないが、24時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく、5時間以下が更に好ましく、3時間以下がより更に好ましい。

[0133] また、加熱は、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気）、または減圧雰囲気（特に真空中）で行なうことが好ましい。例えば一定濃度の水素を含む不活性ガス雰囲気でもよい。結晶性の硫化物固体電解質の劣化（例えば、酸化）を防止できるからである。

加熱の方法は、特に制限されるものではないが、例えば、ホットプレート、真空加熱装置、アルゴンガス雰囲気炉、焼成炉を用いる方法等を挙げることができる。また、工業的には、加熱手段と送り機構を有する横型乾燥機、横型振動流動乾燥機等を用いることもでき、加熱する処理量に応じて選択すればよい。

## 実施例

[0134] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら制限されるものではない。

[0135] (イオン伝導度の測定)

本実施例において、イオン伝導度の測定は、以下のようにして行った。

実施例及び比較例で得られた結晶性固体電解質から、直径10mm（断面積 $S: 0.785\text{ cm}^2$ ）、高さ(L)0.1~0.3cmの円形ペレットを成形して試料とした。その試料の上下から電極端子を取り、25℃において

交流インピーダンス法により測定し（周波数範囲：7 MHz～0.1 Hz、振幅：10 mV）、Cole-Coleプロットを得た。高周波側領域に観測される円弧の右端付近で、 $-Z''$ （ $\Omega$ ）が最小となる点での実数部 $Z'$ （ $\Omega$ ）を電解質のバルク抵抗 $R$ （ $\Omega$ ）とし、以下式に従い、イオン伝導度 $\sigma$ （S/cm）を計算した。

$$R = \rho (L/S)$$

$$\sigma = 1/\rho$$

[0136]（X線回折測定（粉末XRD回折の測定））

粉末X線回折（XRD）測定は以下のようにして実施した。

各実施例及び比較例で製造した固体電解質の粉末を、直径20 mm、深さ0.2 mmの溝に充填し、ガラスで均して試料とした。この試料を、XRD用カプトンフィルムでシールして空気に触れさせずに測定した。粉末X線回折測定装置（「D2 PHASER（型番）」、BRUKERジャパン株式会社製）を用いて以下の条件にて実施した。

管電圧：30 kV

管電流：10 mA

X線波長：Cu-K $\alpha$ 線（1.5418 Å）

光学系：集中法

スリット構成：ソーラーズリット4°（入射側・受光側共に）、発散スリット1 mm、K $\beta$ フィルター（Ni板0.5%）、エアスキャッタースクリーン3 mmを使用）

検出器：半導体検出器

測定範囲： $2\theta = 10 - 60 \text{ deg}$

ステップ幅、スキャンスピード：0.05 deg、0.05 deg/秒

得られたXRDパターンから、 $2\theta = 20.3^\circ$ に現れるピーク及び $2\theta = 29.7^\circ$ に現れるピークを特定した。

[0137]（熱重量示差熱測定（TG-DTAの測定））

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA装置）（「TGA/DSC3+（型

番)」、METTLER TOLEDO製)を用いて、熱重量示差熱分析 (TG-DTA) を行った。測定は、Alパンに試料 (10 mg 以上 20 mg 以下程度) を詰めてN<sub>2</sub>雰囲気下、30°Cから昇温速度10°C/分で昇温させて、DTA曲線から発熱ピークが観測された温度について、低温側の発熱ピークのピークトップの温度をT<sub>c1</sub> (°C)、高温側の発熱ピークのピークトップの温度をT<sub>c2</sub> (°C) とした。これらの2つの発熱ピークのピークトップの温度差ΔT<sub>c</sub> (=T<sub>c2</sub> - T<sub>c1</sub>) を算出した。

[0138] (固体<sup>31</sup>P-NMR測定)

以下の装置を用い、以下の条件にて測定した。

装置：ECZ400R (日本電子株式会社製)

観測核：<sup>31</sup>P

観測周波数：161.994 MHz

測定温度：室温

パルス系列：シングルパルス

90° パルス幅：3.2 μs

FID測定後、次のパルス印加までの待ち時間：60 s

MAS (マジック角回転) の回転数：11 kHz

積算回数：64回

測定範囲：250 ppm ~ -150 ppm

試料量：100 mg

外部基準：NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (化学シフト1.00 ppm)

[0139] ピーク分離

ピーク分離する場合は、得られた固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトルを、ソフトウェア「FT-NMR」(「パソコンによるFT-NMRのデータ処理」改訂版(第二版)(三共出版)に収録されているソフトウェア)を用いて解析し、分離ピークを決定する。

上記ソフトウェアは、NMR信号(実験値)から、非線形最小二乗法を用いて、分離ピーク、NMR信号の計算値及び残差二乗和R<sup>2</sup>を計算する。最

大ピーク高さを1とした時の、実験値と計算値との解析範囲内の残差二乗和  $R^2$  が0.007以下となり、かつ、最も少ない分離ピーク数となる場合を、ピーク分離完了とする。

[0140] 実施例1

硫化リチウム、五硫化ニリン、五酸化ニリン、臭化リチウム及びヨウ化リチウムをモル比で65.62 : 21.44 : 0.44 : 6.25 : 6.25となるように秤量した原料含有物(合計: 1.5g)を、窒素雰囲気下で、直径10mmのジルコニア製ボール10個(約32g)とともに遊星型ボールミル(フリッチュ社製: 型番P-7)のジルコニア製45mlポットに入れ、完全密封し、ポット内を不活性雰囲気下(窒素雰囲気)とした。加熱冷却することなく(室温)、遊星ボールミルで回転数を370rpmとし、40時間のメカニカルミリングを行った。得られた粉末状の生成物(非晶性硫化物固体電解質)の熱重量示差熱測定を行ったところ、低温側の発熱ピークのピークトップの温度 $T_{c1}$ は215°Cであり、高温側の発熱ピークのピークトップの温度 $T_{c2}$ は266°Cであり、 $\Delta T_c$ は51°Cとなった。上記生成物を、不活性雰囲気下(窒素雰囲気)で、 $T_{c1}$ の215°Cで2時間の加熱を行い、結晶性硫化物固体電解質を得た。

[0141] 得られた結晶性硫化物固体電解質の上記組成式(1)における $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、各々0.01250、12.5000及び0.0000であり、 $x \times y$ は0.15625である。

得られた結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、3.2mS/cmとなった。また、得られた結晶性硫化物固体電解質についてCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定を行ったところ、 $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$ 及び $29.7 \pm 0.7^\circ$ に回折ピークを有し、 $2\theta = 20.3 \pm 0.6^\circ$ のピーク強度が $29.7 \pm 0.7^\circ$ のピーク強度よりも大きく、チオリシコンリージョンII型結晶構造を有するものであることが確認された。そのX線回折パターンを図1に示す。

[0142] 実施例2~36

実施例 1 において、原料の種類及び配合比並びに粉碎条件（製法）を、第 1 表～第 3 表に示されるものとした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2～36 の結晶性硫化物固体電解質を作製した。また、これらの実施例における生成物（非晶性硫化物固体電解質）の加熱温度は、各実施例の  $T_c$  の温度とした。

各実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質について、上記組成式（1）における  $x$ 、 $y$  及び  $z$  を、第 1 表～第 3 表に示す。各実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度の測定、熱重量示差熱測定及び粉末 XRD 回折測定を行った。その結果を第 1 表～第 3 表に、また実施例 2～10 の X 線回折パターンを図 1、実施例 11～20 の X 線回折パターンを図 2、実施例 21～30 の X 線回折パターンを図 3、実施例 31～36 の X 線回折パターンを図 4 に示す。

#### [0143] 比較例 1～15

実施例 1 において原料の種類及び配合比並びに粉碎条件（製法）を、第 4 表及び第 5 表に示されるものとした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例の硫化物固体電解質を作製した。

各比較例で得られた結晶性硫化物固体電解質について、上記組成式（1）における  $x$ 、 $y$  及び  $z$  を、第 4 表及び第 5 表に示す。各比較例で得られた結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度の測定、熱重量示差熱測定及び粉末 XRD 回折測定を行った。その結果を第 4 表及び第 5 表に、また比較例 1～10 の X 線回折パターンを図 5 に、比較例 11～15 の X 線回折パターンを図 6 に示す。

#### [0144]

[表1]

第1表

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Li <sub>2</sub> S	mol%	65.62	67.50	67.50	67.50	71.25	67.50	71.25	67.50	67.50	67.50	67.50	67.50
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	mol%	21.44	21.60	21.15	21.15	21.85	20.70	21.85	20.70	20.70	20.70	20.70	20.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mol%	0.44	0.90	1.35	1.35	1.90	1.80	1.90	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
LiCl	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
LiBr	mol%	6.25	0.00	5.00	7.50	0.00	0.00	5.00	10.00	5.00	5.00	5.00	7.50
LiI	mol%	6.25	10.00	5.00	2.50	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00	2.50
Total	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
粉碎条件		製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法2	製法1
回転数	rpm	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370
粉碎時間	hr	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
イオン伝導度	mS/cm	3.2	2.9	3.0	2.8	2.2	2.5	1.9	2.3	1.5	2.7	2.9	2.5
結晶構造	-	R+β	R+β+4141	R	R+β	R	R	R+β	R	R+β	R	R	R
熱重量示差熱測定													
Tc1	°C	215	227	224	224	244	228	241	226	226	225	223	225
Tc2	°C	266	275	280	264	301	285	277	267	262	273	289	278
ΔTc(Tc2-Tc1)	°C	51	48	56	40	57	57	36	41	36	48	66	53
組成式													
x	-	0.01250	0.02500	0.03750	0.03750	0.05000	0.05000	0.05000	0.05000	0.05000	0.05000	0.05000	0.05000
y	-	12.5000	10.0000	10.0000	10.0000	5.0000	10.0000	5.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000	10.0000
z	-	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
x × y	-	0.15625	0.25000	0.37500	0.37500	0.25000	0.50000	0.25000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000

[0145] [表2]

第2表

		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Li <sub>2</sub> S	mol%	67.50	73.50	71.25	73.50	71.25	73.50	71.25	67.50	73.50	71.25	76.00	72.00
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	mol%	20.70	20.58	19.95	20.58	19.95	20.58	19.95	18.90	19.60	19.00	17.48	16.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mol%	1.80	3.92	3.80	3.92	3.80	3.92	3.80	3.60	4.90	4.75	1.52	1.44
LiCl	mol%	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LiBr	mol%	0.00	0.00	0.00	2.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LiI	mol%	5.00	2.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	5.00	5.00	10.00
Total	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
粉碎条件		製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1
回転数	rpm	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370
粉碎時間	hr	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
イオン伝導度	mS/cm	1.6	0.9	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.7	0.8	2.0	2.5
結晶構造	-	R+β	R	R	R	R	R	R+L	R+L	R	R	R	R
熱重量示差熱測定													
Tc1	°C	223	258	245	255	244	254	242	231	260	249	235	217
Tc2	°C	260	356	320	353	321	336	298	301	367	324	300	303
ΔTc(Tc2-Tc1)	°C	37	98	75	98	77	82	56	70	107	75	65	86
組成式													
x	-	0.05000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.10000	0.12500	0.12500	0.04444	0.04444
y	-	10.0000	2.0000	5.0000	2.0000	5.0000	2.0000	5.0000	10.0000	2.0000	5.0000	6.1728	12.1951
z	-	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5000	0.5000
x × y	-	0.50000	0.20000	0.50000	0.20000	0.50000	0.20000	0.50000	1.00000	0.25000	0.62500	0.27435	0.54201

[0146]

[表3]

第3表

		実施例											
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Li <sub>2</sub> S	mol%	76.00	72.00	72.00	76.00	72.00	76.00	72.00	76.00	72.00	74.25	72.00	69.75
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	mol%	17.48	16.56	16.56	15.96	15.12	15.96	15.12	15.96	15.12	14.49	16.56	18.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mol%	1.52	1.44	1.44	3.04	2.88	3.04	2.88	3.04	2.88	1.26	1.44	1.62
LiCl	mol%	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00
LiBr	mol%	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00	5.00	10.00	0.00	0.00	5.00	5.00	5.00
LiI	mol%	0.00	0.00	0.00	5.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	5.00	5.00
Total	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
粉碎条件		製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1
回転数	rpm	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370
粉碎時間	hr	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
イオン伝導度	mS/cm	2.0	2.3	1.0	1.0	1.3	1.0	1.1	0.7	0.7	2.3	2.6	2.8
結晶構造	-	R	R	L	R	R	R	R	R	R+L	R	R	R
熱量示差熱測定													
Tc1	°C	237	221	222	242	223	239	223	238	225	216	219	221
Tc2	°C	301	300	257	320	280	316	293	297	303	287	303	284
ΔTc(Tc2-Tc1)	°C	64	79	35	78	57	77	70	59	78	71	84	63
組成式													
x	-	0.04444	0.04444	0.04444	0.08889	0.08889	0.08889	0.08889	0.08889	0.08889	0.04118	0.04444	0.04737
y	-	6.1728	12.1951	12.1951	6.1728	12.1951	6.1728	12.1951	6.1728	12.1951	13.6986	12.1951	10.9890
z	-	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.50000	0.8571	0.50000	0.2222
x × y	-	0.27435	0.54201	0.54201	0.54870	1.08401	0.54870	1.08401	0.54870	1.08401	0.56406	0.54201	0.52053

[0147] [表4]

第4表

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li <sub>2</sub> S	mol%	75.00	75.00	75.00	75.00	67.50	63.75	60.00	63.75	60.00	65.63
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	mol%	24.00	20.00	15.00	15.00	22.50	21.25	20.00	21.25	20.00	21.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mol%	1.00	5.00	10.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LiCl	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.00	20.00
LiBr	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.00	20.00	0.00	0.00	6.25
LiI	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.25
Total	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
粉碎条件		製法1	製法2	製法1	製法2	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1	製法1
回転数	rpm	370	220	370	220	370	370	370	370	370	370
粉碎時間	hr	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
イオン伝導度	mS/cm	0.4	0.5	0.2	0.1	0.5	0.3	0.8	0.5	0.6	0.2
結晶構造	-	β	R	R	R	β+4141	β	β	β	β	β+4141
熱量示差熱測定											
Tc1	°C	240	261	268	268	224	215	209	212	211	215
Tc2	°C	N/A	N/A	N/A	N/A	251	250	252	251	252	255
ΔTc(Tc2-Tc1)	°C	N/A	N/A	N/A	N/A	27	35	43	39	41	40
組成式											
x	-	0.02500	0.12500	0.25000	0.25000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
y	-	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	10.0000	15.0000	20.0000	15.0000	20.0000	12.5000
z	-	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
x × y	-	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

[0148]

[表5]

第5表

		11	12	13	14	15
Li <sub>2</sub> S	mol%	80.00	80.00	80.00	65.25	64.20
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	mol%	16.80	15.20	13.60	22.77	20.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mol%	3.20	4.80	6.40	1.98	0.86
LiCl	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
LiBr	mol%	0.00	0.00	0.00	5.00	14.40
LiI	mol%	0.00	0.00	0.00	5.00	0.00
Total	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
粉碎条件		製法1	製法1	製法1	製法1	製法1
回転数	rpm	370	370	370	370	370
粉碎時間	hr	40	40	40	40	20
イオン伝導度	mS/cm	0.6	0.3	0.2	0.6	0.2
結晶構造	-	R	R	R	β+4141	β
熱重量示差熱測定						
Tc1	°C	262	266	269	231	217
Tc2	°C	370	400	N/A	252	263
ΔTc(Tc2-Tc1)	°C	108	134	N/A	21	46
組成式						
x	-	0.08889	0.13333	0.17778	0.05238	0.02501
y	-	0.00000	0.00000	0.00000	9.1743	14.4061
z	-	0.50000	0.50000	0.50000	-0.1818	0.0002
x × y	-	0.00000	0.00000	0.00000	0.48056	0.36031

[0149] 第1表～第5表に示される結晶構造は以下のとおりである。

R：主たる結晶構造がチオリシコンリージョンII型結晶構造を有する。

L：主たる結晶構造がLGPS型結晶構造を有する。

β：主たる結晶構造がβ-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>（結晶性Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>）である。

R+L：チオリシコンリージョンII型結晶構造及び結晶構造がLGPS型結晶構造を有する。

R+4141：チオリシコンリージョンII型結晶構造及び結晶性Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>Iを有する。

R+β：チオリシコンリージョンII型結晶構造及びβ-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>（結晶性Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>）を有する。

R+β+4141：チオリシコンリージョンII型結晶構造、β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>（結晶性Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>）及び結晶性Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>Iを有する。

β+4141：β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>（結晶性Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>）及び結晶性Li<sub>4</sub>PS<sub>4</sub>Iを有する。

[0150] 第1表～第5表に示される粉碎条件に関する製法1及び2は以下のとおりである。

製法1：実施例1における粉碎条件であり、原料含有物を合計：1.5g

とし、窒素雰囲気下で、直径10mmのジルコニア製ボール10個（約32g）とともにジルコニア製45mlポットに入れ、完全密封し、ポット内を不活性雰囲気下（窒素雰囲気）とし、加熱冷却することなく（室温）、表中に示される回転数及び時間で遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-7）でメカニカルミリングを行った。

製法2：製法1において、原料含有物を合計：10gとし、直径10mmのジルコニア製ボールを600g分を、ジルコニア製500mlポットに入れて、粉碎装置として遊星型ボールミル（フリッチュ社製：型番P-5）を用い、表中に示される回転数及び時間とした以外は、製法1と同様にした。

[0151] 実施例より、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、比較例の結晶性硫化物固体電解質に比べて概ねイオン伝導度が高いことが確認された。また、図1～4から、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、いずれも $2\theta = 20.3^\circ$ 及び $29.7^\circ$ に回折ピークを有することも確認され、チオリシコンリージョンII型結晶構造及びLGP S型結晶構造の少なくとも一方の結晶構造を有するものであることが確認された。

[0152] 比較例について、比較例2～4、11～13の結晶性硫化物固体電解質は、チオリシコンリージョンII型結晶構造を有するものであったが、ハロゲン原子を含まないため、イオン伝導度がいずれも小さく、実施例の結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度に至らないものとなった。比較例11～13の結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度が小さくなったことは、原料である硫化リチウムの回折ピークが確認されたことも影響したものと考えられる。比較例1の結晶性硫化物固体電解質は、ハロゲン原子を含まず、また結晶性 $Li_3PS_4$ を有するものであるため、イオン伝導度が小さいものとなった。

またハロゲン原子を含むものの、酸素原子を含まない比較例5～10の結晶性硫化物固体電解質のうち、比較例5、6及び8～10の結晶性硫化物固体電解質も、他の比較例と同様に実施例の結晶性硫化物固体電解質のイオン伝導度に至らないものとなった。比較例7の結晶性硫化物固体電解質のイオ

ン伝導度は、一部実施例（実施例32及び33）の結晶性硫化物固体電解質に比べてイオン伝導度は高いものの、ハロゲン原子を含む原料の使用量が多く、原料コストを低減した硫化物固体電解質とはいえないもとなった。

[0153] 比較例14の結晶性硫化物固体電解質は、上記組成式(1)中の $z$ が $0.1818$ と、 $Li_3PS_4$ 構造からのリチウム原子と硫黄原子との比率のずれが大きい組成を有するものであるが、基本骨格のずれが大きいことから、チオリシコンリージョンII型結晶構造及びLGPS型結晶構造のいずれを有するものとはならず、イオン伝導度は低いものとなった。また、比較例15の結晶性硫化物固体電解質は、製造に際して粉砕を十分に行わなかったため、特定の回折ピークを有するものとはならなかったものである。そのため、イオン伝導度は極めて低いものとなった。

以上の結果から、本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、リチウム原子、硫黄原子、リン原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、かつ特定の組成式で表される組成を有することで、高いイオン伝導度が得られることが確認された。

[0154] 実施例6、8及び11の結晶性硫化物固体電解質について、固体 $^{31}P-NMR$ 測定を行った。これらの実施例で得られた結晶性硫化物固体電解質の固体 $^{31}P-NMR$ スペクトルを図7に示す。

また、固体 $^{31}P-NMR$ 測定により得られたデータを用い、各構造に起因するピーク面積をもとに、各構造に含まれるリン比率(mol%)を算出した。具体的には、第6表に示される各構造に起因するピークの合計面積に対する各構造のピークの面積の比率から、各構造に含まれるリン比率(mol%)を算出した。算出した各構造のリン比率(mol%)を第6表に示す。

[0155]

[表6]

第6表

		実施例		
		6	8	11
$\text{PSO}_3^{3-}$	Pmol%	1.70	1.80	2.00
$\text{PO}_4^{3-}$	Pmol%	0.60	0.60	1.20
$\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$	Pmol%	3.20	4.00	4.90
R	Pmol%	82.50	69.40	74.00
$\text{Li}_3\text{PS}_4$ (結晶性)	Pmol%	—	7.50	—
$\text{Li}_3\text{PS}_4$ (非晶性)	Pmol%	—	13.70	15.40
$\text{P}_2\text{S}_5^{4-}$	Pmol%	2.80	3.00	2.50
$\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$	Pmol%	0.40	—	—
$\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$	Pmol%	8.80	—	—

[0156] 第6表中、「R」はチオリシコンリージョンII型結晶構造を示す。

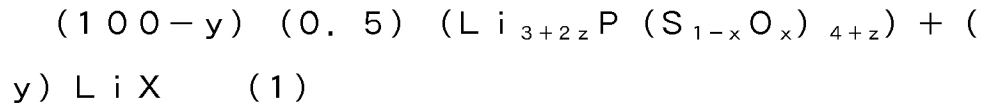
[0157] 第6表に示されるように、実施例6、8及び11の結晶性硫化物固体電解質は、いずれも、 $\text{PSO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 及び $\text{PS}_2\text{O}_2^{3-}$ に起因するピークが観測されており、酸素原子が結晶構造内に取り込まれていることが分かる。また、これらの実施例の結晶性硫化物固体電解質は、ハロゲン原子を含む原料の使用量が10.0mol%と少ないにもかかわらず、チオリシコンリージョンII型結晶構造を有し、そのイオン伝導度は各々2.5、2.3及び2.9mS/cmと高いことが確認された。このことから、酸素原子が結晶構造内に取り込まれることにより、ハロゲン原子の含有量が少なくても、高いイオン伝導度を発現するチオリシコンリージョンII型結晶構造を有する硫化物固体電解質が得られることが分かった。

### 産業上の利用可能性

[0158] 本実施形態の結晶性硫化物固体電解質は、原料コストを低減しつつもイオン伝導度が高いものであり、優れた電池性能を有しているため、例えば電極活物質と組み合わせて電極合材に、またリチウムイオン電池に好適に用いられる。リチウムイオン電池は、例えばパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等に用いられる電池に好適に用いられる。

## 請求の範囲

[請求項1] リチウム原子、リン原子、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子を含み、下記の組成式（1）で表される組成を有する結晶性硫化物固体電解質。



（組成式（1）において、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、各々 $0.00060 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.50 \leq y \leq 14.0$ 、及び $-0.17 \leq z \leq 1.5$ を満たす。また、 $X$ はハロゲン原子を示す。）

[請求項2] 前記組成式（1）において、 $x$ と $y$ との積（ $x \times y$ ）が、 $0.0050$ 以上 $2.7$ 以下である請求項1に記載の結晶性硫化物固体電解質。

[請求項3] 固体 $^{31}P$ -NMR測定により $39.6 \pm 5.0$  ppmに $PSO_3^{3-}$ に起因するピークが観測される請求項1又は2に記載の結晶性硫化物固体電解質。

[請求項4] 固体 $^{31}P$ -NMR測定により、 $9.2 \pm 5.0$  ppmに $PO_4^{3-}$ に起因するピークが観測される請求項1～3のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。

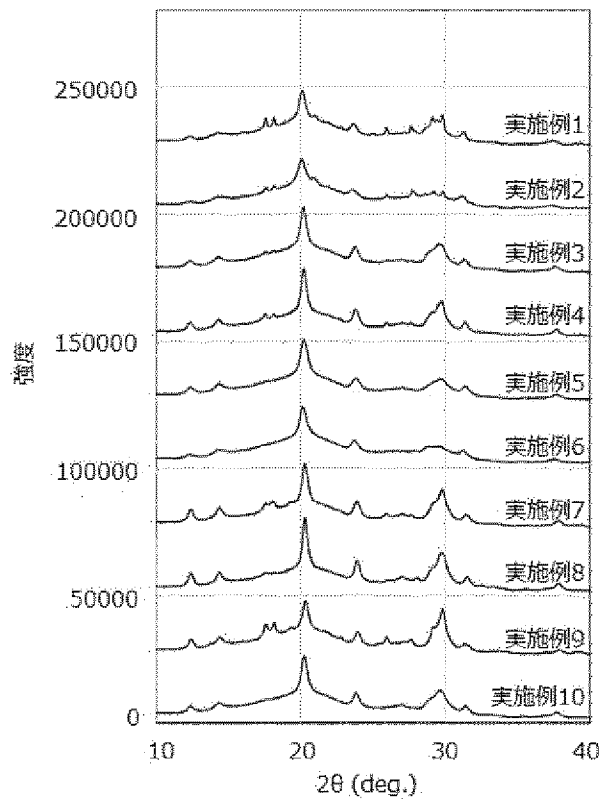
[請求項5] 固体 $^{31}P$ -NMR測定により、 $70.3 \pm 5.0$  ppmに $PS_2O_2^{3-}$ に起因するピークが観測される請求項1～4のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。

[請求項6] 熱重量示差熱測定（昇温速度 $10^\circ C$ /分で測定した。）において少なくとも2つの発熱ピークが測定され、前記2つの発熱ピークのピークトップの温度差が、 $20^\circ C$ 以上 $110^\circ C$ 以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。

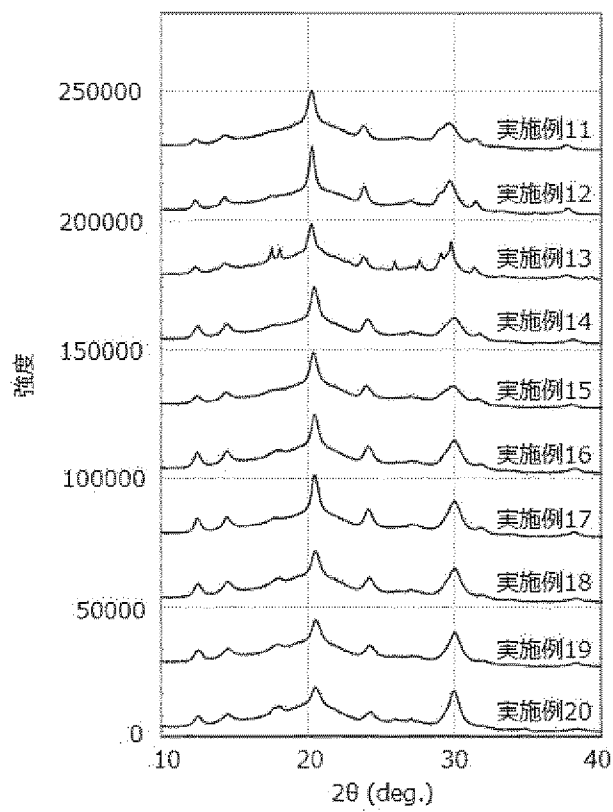
[請求項7] 前記ハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子である請求項1～6のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。

- [請求項8] 前記ハロゲン原子が、臭素原子及びヨウ素原子である請求項1～7のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。
- [請求項9] イオン伝導度が、 $0.70 \text{ mS/cm}$ 以上である請求項1～8のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。
- [請求項10] イオン伝導度が、 $2.5 \text{ mS/cm}$ 以上である請求項1～9のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。
- [請求項11] ナトリウム原子、ホウ素原子、アルミニウム原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、ヒ素原子、セレン原子、アンチモン原子、テルル原子、鉛原子及びビスマス原子から選ばれる少なくとも一の金属原子を含まない請求項1～10のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質
- [請求項12] 前記酸素原子が、 $\text{P}_2\text{O}_5$ に由来するものである請求項1～11のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。
- [請求項13] ガラスセラミックである請求項1～12のいずれか1項に記載の結晶性硫化物固体電解質。

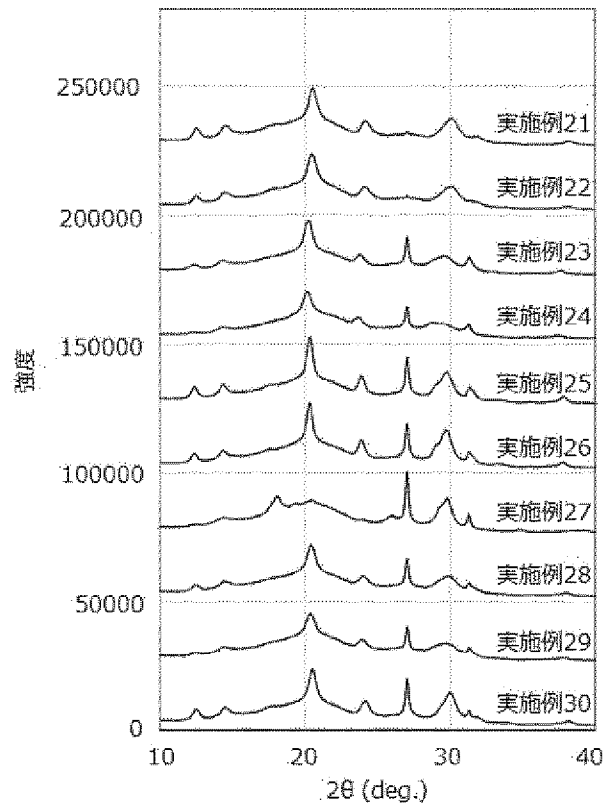
[図1]



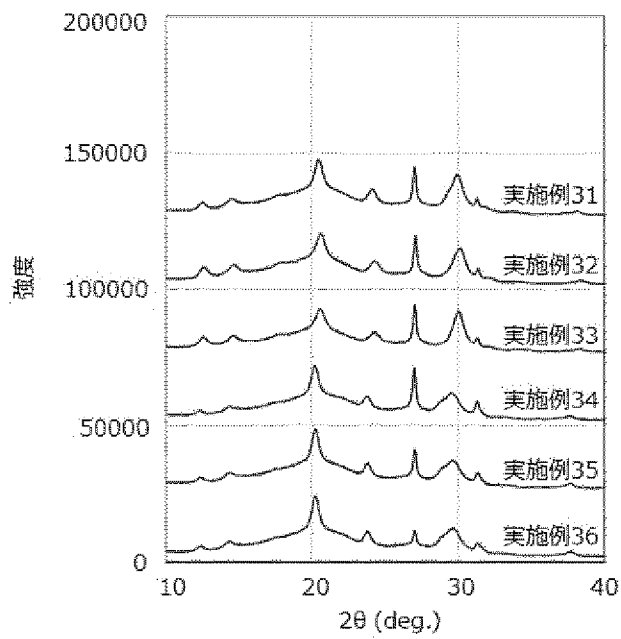
[図2]



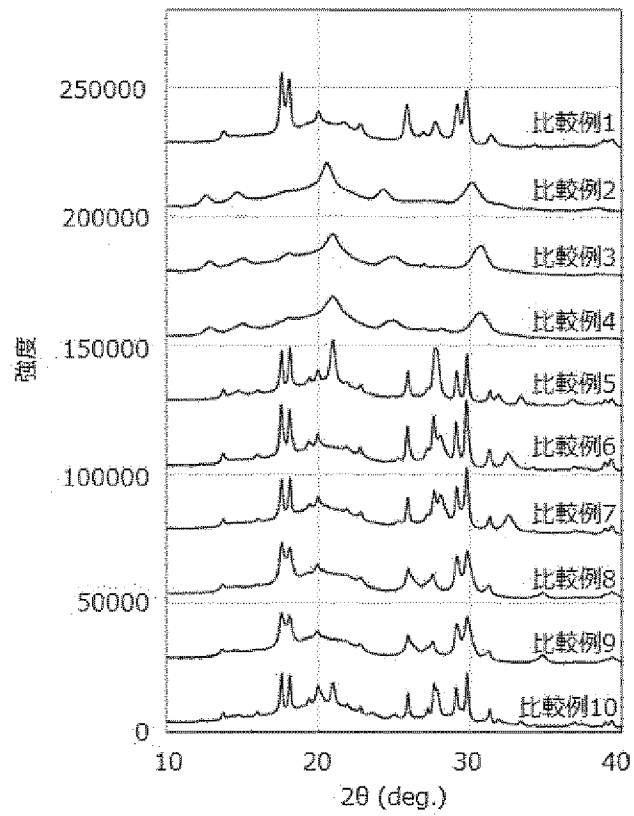
[図3]



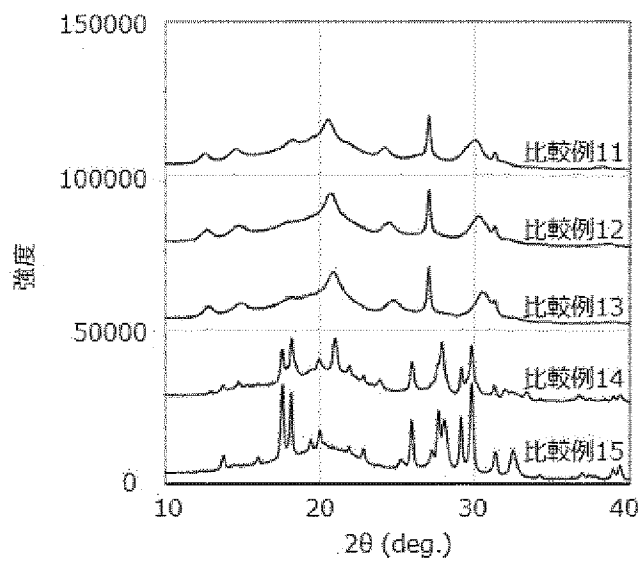
[図4]



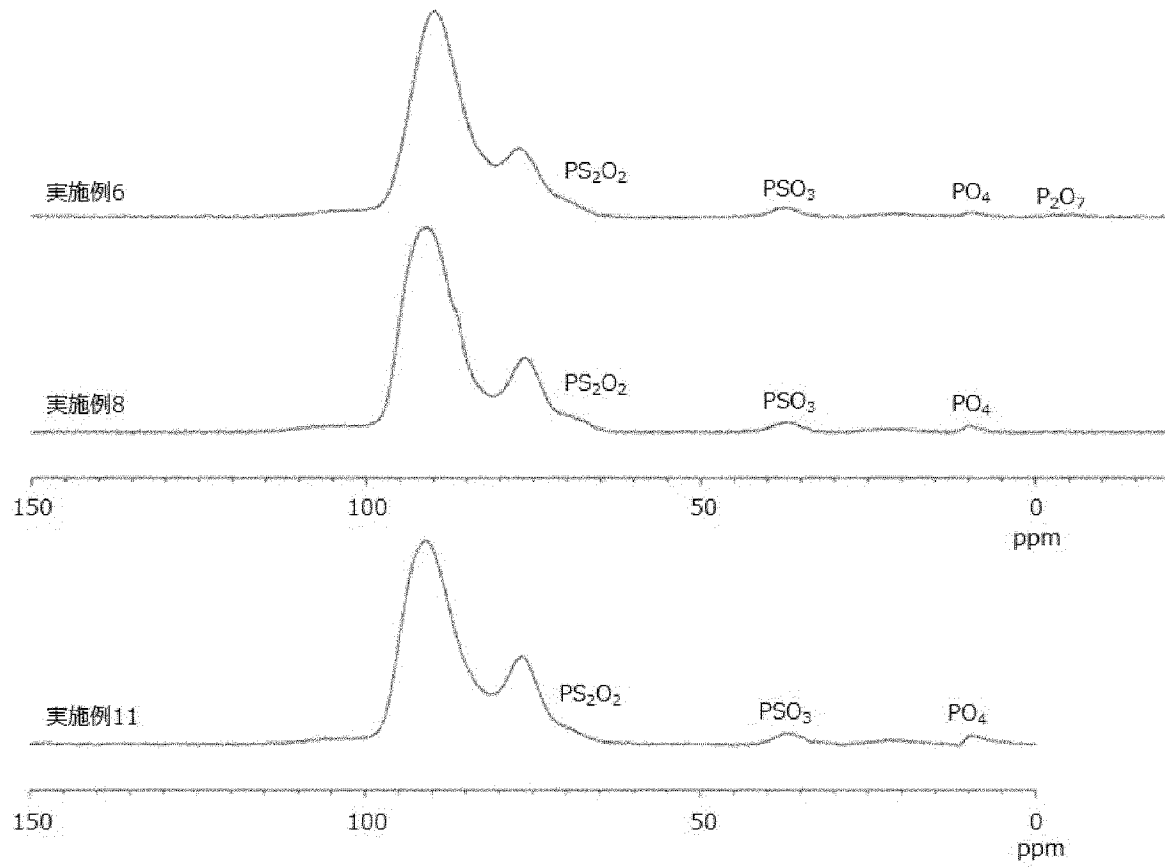
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019793

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01B 1/10</i> (2006.01)i; <i>C03C 10/16</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B1/10; C03C10/16; H01B1/06 A; H01B1/08; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B1/10; C03C10/16; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/62; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-93261 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 May 2014 (2014-05-19) paragraphs [0001]-[0103]	1-2, 7-11, 13
Y		12
A		3-6
Y	JP 2014-93263 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 May 2014 (2014-05-19) paragraphs [0001]-[0092]	12
A	WO 2019/207956 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 31 October 2019 (2019-10-31) paragraphs [0006], [0059]-[0060], fig. 6	3-5
A	WO 2021/251406 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 16 December 2021 (2021-12-16) paragraphs [0023], [0178], fig. 1-3	6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>19 July 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>30 July 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/019793**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-93261	A	19 May 2014	US 2015/0270571 A1 paragraphs [0001]-[0331]	
				WO 2014/073197 A1	
				EP 2919313 A1	
-----					
JP	2014-93263	A	19 May 2014	(Family: none)	
-----					
WO	2019/207956	A1	31 October 2019	US 2021/0242491 A1 paragraphs [0006], [0073]-[0075], fig. 6	
				EP 3787091 A1	
				CN 112020787 A	
				JP 2019-192490 A	
-----					
WO	2021/251406	A1	16 December 2021	US 2023/0291003 A1 paragraphs [0039]-[0040], [0288]-[0292], fig. 1-3	
				EP 4167315 A1	
				CN 115699214 A	
				KR 10-2023-0013088 A	
				JP 2022-68359 A	
-----					

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01B 1/10(2006.01)i; C03C 10/16(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i;                  H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i                  FI: H01B1/10; C03C10/16; H01B1/06 A; H01B1/08; H01M4/62 Z; 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>H01B1/10; C03C10/16; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/62; 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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 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													
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																						
<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>JP 2014-93261 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0103]</td> <td>1-2,7-11,13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-93263 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0092]</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/207956 A1（国立大学法人東京工業大学）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 段落[0006], [0059]-[0060], 図6</td> <td>3-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/251406 A1（昭和電工株式会社）16.12.2021（2021 - 12 - 16） 段落[0023], [0178], 図1-3</td> <td>6</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                  “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                  “&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	JP 2014-93261 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0103]	1-2,7-11,13	Y		12	A		3-6	Y	JP 2014-93263 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0092]	12	A	WO 2019/207956 A1（国立大学法人東京工業大学）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 段落[0006], [0059]-[0060], 図6	3-5	A	WO 2021/251406 A1（昭和電工株式会社）16.12.2021（2021 - 12 - 16） 段落[0023], [0178], 図1-3	6
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 2014-93261 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0103]	1-2,7-11,13																					
Y		12																					
A		3-6																					
Y	JP 2014-93263 A（出光興産株式会社）19.05.2014（2014 - 05 - 19） 段落[0001]-[0092]	12																					
A	WO 2019/207956 A1（国立大学法人東京工業大学）31.10.2019（2019 - 10 - 31） 段落[0006], [0059]-[0060], 図6	3-5																					
A	WO 2021/251406 A1（昭和電工株式会社）16.12.2021（2021 - 12 - 16） 段落[0023], [0178], 図1-3	6																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>19.07.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.07.2024</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>鈴木 大輔 5G 5582</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3524</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/JP2024/019793

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-93261	A	19.05.2014	US	2015/0270571	A1	
				段落[0001]-[0331]			
				WO	2014/073197	A1	
				EP	2919313	A1	
-----							
JP	2014-93263	A	19.05.2014	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2019/207956	A1	31.10.2019	US	2021/0242491	A1	
				段落[0006], [0073]-[0075], 図6			
				EP	3787091	A1	
				CN	112020787	A	
				JP	2019-192490	A	
-----							
WO	2021/251406	A1	16.12.2021	US	2023/0291003	A1	
				段落[0039]-[0040], [0288]- [0292], 図1-3			
				EP	4167315	A1	
				CN	115699214	A	
				KR	10-2023-0013088	A	
				JP	2022-68359	A	
-----							