

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/118801 A1

(43) 国際公開日

2011年9月29日(29.09.2011)

PCT

- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 13/00 (2006.01)  
C01B 25/14 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057421
- (22) 国際出願日: 2011年3月25日(25.03.2011)
- (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 2010-073405 2010年3月26日(26.03.2010) JP  
特願 2011-007812 2011年1月18日(18.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 菅野 了次(KANNO, Ryoji) [JP/JP]; 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 平山 雅章(HIRAYA-

MA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2260026 神奈川県横浜市緑区長津田町4259 国立大学法人東京工業大学内 Kanagawa (JP). 加藤 祐樹(KATO, Yuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 川本 浩二(KAWAMOTO, Koji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 濱 重規(HAMA, Shigenori) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 大友 崇督(OTOMO, Takamasa) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 信原 邦啓(NOBUHARA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

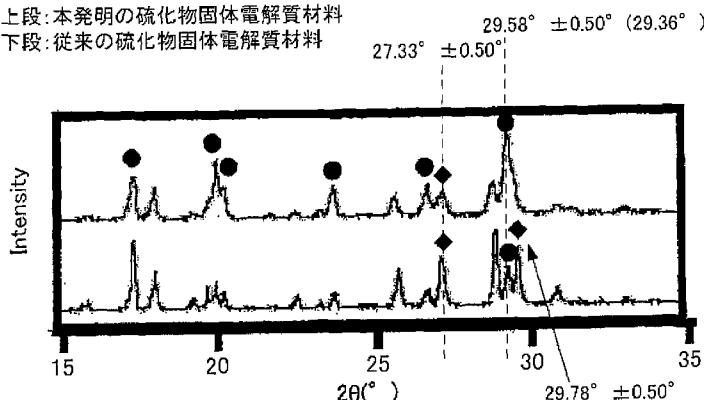
[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

[図1]

AA 上段: 本発明の硫化物固体電解質材料  
BB 下段: 従来の硫化物固体電解質材料



AA Upper graph line: the sulfide solid electrolyte material of the present invention  
BB Lower graph line: conventional sulfide solid electrolyte materials

(57) Abstract: Provided is a sulfide solid electrolyte material which has excellent ion conductivity. Specifically, provided is a sulfide solid electrolyte material: containing an M<sub>1</sub> element (for example a Li element), an M<sub>2</sub> element (for example a Ge element or a P element), and an S element; having a peak in the position of 2θ=29.58°±0.50° in an X-ray diffraction measurement using CuKα lines; and, when the diffraction intensity at the peak at 2θ=29.58°±0.50° is represented by I<sub>A</sub> and the diffraction intensity at the peak at 2θ=27.33°±0.50° is represented by I<sub>B</sub>, having an I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub> value of less than 0.50.

(57) 要約: 本発明は、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを課題とする。本発明は、M<sub>1</sub>元素(例えばLi元素)、M<sub>2</sub>元素(例えばGe元素およびP元素)およびS元素を含有し、CuKα線を用いたX線回折測定における2θ=29.58°±0.50°の位置にピークを有し、上記2θ=29.58°±0.50°のピークの回折強度をI<sub>A</sub>とし、2θ=27.33°±0.50°のピークの回折強度をI<sub>B</sub>とした場合、I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

0°のピークの回折強度をI<sub>B</sub>とした場合、I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供することにより、上記課題を解決する。

WO 2011/118801 A1



MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

硫化物固体電解質材料、電池および硫化物固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料に関する。

背景技術

[0002] 近年におけるパソコン、ビデオカメラおよ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。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ大容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

[0003] 現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや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、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

[0004] 全固体リチウム電池に用いられる固体電解質材料として、硫化物固体電解質材料が知られている。例えば、非特許文献1においては、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ の組成を有するLiイオン伝導体（硫化物固体電解質材料）が開示されている。さらに、この文献では、 $x=0.75$ の時にLiイオン伝導度が最も高くなることが記載されており、そのLiイオン伝導度は、 $25^{\circ}C$ において $2.2 \times 10^{-3} S/cm$ であった。また、特許文献1においては、 $Li_2S$ と、 $P_2S_3$ 、 $P_2S_5$ 、 $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $B_2S_3$ 、 $Al_2S_3$ から選択される1種以上の硫化物とから合成される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

[0005] 特許文献1：特開2009-093995号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ryoji Kanno et al., "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON The  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$  System", Journal of The Electrochemical Society, 148 (7) A742-A746 (2001)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 電池の高出力化の観点から、イオン伝導性が良好な固体電解質材料が求められている。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を提供することを主目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明においては、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有し、上記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0009] 本発明によれば、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。そのため、本発明の硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池を得ることができる。

[0010] 上記発明においては、上記 $I_B/I_A$ の値が0.25以下であることが好ま

しい。2θ = 29.58° 付近のピークを有する結晶相の割合が高く、よりイオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0011] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、CuKα線を用いたX線回折測定において、2θ = 17.38°、20.18°、20.44°、23.56°、23.96°、24.93°、26.96°、29.07°、29.58°、31.71°、32.66°、33.39°の位置（なお、これらの位置は、±0.50°の範囲で前後していても良い）にピークを有することが好ましい。

[0012] 上記発明においては、上記M<sub>1</sub>がLiであり、上記M<sub>2</sub>がGeおよびPであることが好ましい。Liイオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0013] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、Li<sub>(4-x)</sub>Ge<sub>(1-x)</sub>P<sub>x</sub>S<sub>4</sub>（xは、0 < x < 1を満たす）の組成を有することが好ましい。Liイオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。

[0014] 上記発明においては、上記xが、0.5 ≤ x ≤ 0.8を満たすことが好ましい。

[0015] また、本発明においては、M<sub>1</sub>元素およびS元素から構成される八面体Oと、M<sub>2a</sub>元素およびS元素から構成される四面体T<sub>1</sub>と、M<sub>2b</sub>元素およびS元素から構成される四面体T<sub>2</sub>とを有し、上記四面体T<sub>1</sub>および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体T<sub>2</sub>および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記M<sub>1</sub>は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記M<sub>2a</sub>およびM<sub>2b</sub>は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする硫化物固体電解質材料を提供する。

[0016] 本発明によれば、八面体O、四面体T<sub>1</sub>および四面体T<sub>2</sub>が所定の結晶構造（三次元構造）を有することから、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質

材料とすることができる。そのため、本発明の硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池を得ることができる。

- [0017] 上記発明において、上記八面体Oは、上記M<sub>1</sub>がLiであるLiS<sub>6</sub>八面体であり、上記四面体T<sub>1</sub>は、上記M<sub>2a</sub>がGeおよびPである、GeS<sub>4</sub>四面体およびPS<sub>4</sub>四面体であり、上記四面体T<sub>2</sub>は、上記M<sub>2b</sub>がPであるPS<sub>4</sub>四面体であることが好ましい。
- [0018] 上記発明においては、上記硫化物固体電解質材料が、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度をI<sub>A</sub>とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度をI<sub>B</sub>とした場合に、I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>の値が0.50未満であることが好ましい。
- [0019] また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池を提供する。
- [0020] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。
- [0021] 上記発明においては、上記電解質層が、上記硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。
- [0022] また、本発明においては、M<sub>1</sub>元素（M<sub>1</sub>は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である）、M<sub>2</sub>元素（M<sub>2</sub>は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である）およびS元素を含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、メカニカルミリングにより、上記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる結晶性低下工程と、上記結晶性が低下したイオン伝導性材

料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。

- [0023] 本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程に加えて、結晶性低下工程および加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。
- [0024] 上記発明においては、上記イオン伝導性材料合成工程において、固相法により、上記イオン伝導性材料を合成することが好ましい。結晶質のイオン伝導性材料を容易に合成することができるからである。
- [0025] 上記発明においては、上記メカニカルミリングが、振動ミルであることが好ましい。
- [0026] また、本発明においては、 $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法を提供する。
- [0027] 本発明によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、

加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0028] 上記発明においては、上記メカニカルミリングが、ボールミルであることが好ましい。

[0029] 上記発明においては、上記原料組成物が、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ および $\text{GeS}_2$ を含有することが好ましい。

### 発明の効果

[0030] 本発明においては、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができるという効果を奏する。

### 図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の硫化物固体電解質材料と、従来の硫化物固体電解質材料との違いを説明するX線回折スペクトルである。

[図2]本発明の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。

[図3]本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

[図4]本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。

[図5]本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法の他の例を示す説明図である。

[図6]実施例3で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

[図7]実施例1で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例1で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図8]実施例2で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例2で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図9]実施例3で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例3で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図10]実施例4で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例4で得られ



た比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図11]実施例1～4で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例1～4で得られた比較用サンプルのLiイオン伝導度の測定結果である。

[図12]実施例1～3で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例1～3で得られた比較用サンプルのLiイオン伝導度の測定結果である。

[図13]参考例1～4で得られた参考用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図14]参考例1～4で得られた参考用サンプルのLiイオン伝導度の測定結果である。

[図15]実施例5で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例5-1で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図16]実施例6で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例6で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図17]実施例7で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例7で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図18]実施例5で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例5-2、5-3で得られた比較用サンプルのX線回折スペクトルである。

[図19]比較例5-1および比較例6で得られた比較用サンプルのラマン分光スペクトルである。

[図20]実施例8～10で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

[図21]実施例11～13で得られた硫化物固体電解質材料のX線回折スペクトルである。

### 発明を実施するための形態

[0032] 以下、本発明の硫化物固体電解質材料、電池、および硫化物固体電解質材料の製造方法について、詳細に説明する。

[0033] A. 硫化物固体電解質材料

まず、本発明の硫化物固体電解質材料について説明する。本発明の硫化物

固体電解質材料は、2つの実施態様に大別することができる。そこで、本発明の硫化物固体電解質材料について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0034] 1. 第一実施態様

第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有し、上記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることを特徴とするものである。

[0035] 第一実施態様によれば、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。そのため、第一実施態様の硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池を得ることができる。

[0036] 図1は、本発明（第一実施態様）の硫化物固体電解質材料と、従来の硫化物固体電解質材料との違いを説明するX線回折スペクトルである。なお、図1における2つの硫化物固体電解質材料は、ともに $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ の組成を有するものである。図1における本発明の硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置、および、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有する。また、図1における従来の硫化物固体電解質材料も同様のピークを有する。ここで、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相と、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相とは、互いに異なる結晶相であると考えられる。なお、本発明においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相A」と称し、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークを有する結晶相を「結晶相B」と称する場

合がある。

[0037] 図1における本発明の硫化物固体電解質材料では、結晶相Aの特徴的なピークが、厳密には $2\theta = 29.36^\circ$ の位置に表れており、 $2\theta = 29.58^\circ$ とは位置が多少異なる。一方、後述する実施例に記載するように、ほぼ単相の硫化物固体電解質材料では、 $2\theta = 29.58^\circ$ の位置にピークが表れる。そのため、第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$ を基準にして、結晶相Aの特徴的なピークを定義することとする。また、第一実施態様においては、結晶相Bの特徴的なピークが、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近に表れる。なお、図1の下段に示すように、結晶相Bは、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近の他に、 $2\theta = 29.78^\circ$ 付近にもピークを有する。

[0038] 結晶相A、Bは、ともにイオン伝導性を示す結晶相であるが、そのイオン伝導性には違いがある。後述する実施例に示すように、結晶相Aは、結晶相Bに比べて、イオン伝導性が顕著に高いと考えられる。従来の合成方法（例えば固相法）では、イオン伝導性の低い結晶相Bの割合を少なくすることができず、イオン伝導性を十分に高くすることができなかった。これに対して、第一実施態様では、後述する硫化物固体電解質材料の製造方法等により、イオン伝導性の高い結晶相Aを積極的に析出させることができるため、イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0039] また、第一実施態様においては、従来の硫化物固体電解質材料と区別するため、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ$ 付近のピークの回折強度を $I_B$ とし、 $I_B/I_A$ の値を0.50未満に規定している。なお、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満の硫化物固体電解質材料は、従来の合成方法では得ることができないと考えられる。また、イオン伝導性の観点からは、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性の高い結晶相Aの割合が高いことが好ましい。そのため、 $I_B/I_A$ の値はより小さいことが好ましく、具体的には0.45以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.15以下であることがさらに好ましく、0.07以下であることが特に好ましい。また、 $I_B/I_A$ の値は0

であることが好ましい。言い換えると、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相Bのピークである $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークを有しないことが好ましい。

[0040] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近にピークを有する。このピークは、上述したように、イオン伝導性の高い結晶相Aのピークの一つである。ここで、第一実施態様における $2\theta = 29.58^\circ$  は、後述する実施例で得られた実測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 29.58^\circ$  から多少前後する場合がある。そのため、第一実施態様においては、結晶相Aの上記ピークを、 $29.58^\circ \pm 0.50^\circ$  の位置のピークとして定義する。結晶相Aは、通常、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$  のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$  の範囲で前後する場合がある。

[0041] 一方、 $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークは、上述したように、イオン伝導性の低い結晶相Bのピークの一つである。ここで、第一実施態様における $2\theta = 27.33^\circ$  は、後述する実施例で得られた実測値であり、材料組成等によって結晶格子が若干変化し、ピークの位置が $2\theta = 27.33^\circ$  から多少前後する場合がある。そのため、第一実施態様においては、結晶相Bの上記ピークを、 $27.33^\circ \pm 0.50^\circ$  の位置のピークとして定義する。結晶相Bは、通常、 $2\theta = 17.46^\circ$ 、 $18.12^\circ$ 、 $19.99^\circ$ 、 $22.73^\circ$ 、 $25.72^\circ$ 、 $27.33^\circ$ 、 $29.16^\circ$ 、 $29.78^\circ$  のピークを有すると考えられる。なお、これらのピーク位置も、 $\pm 0.50^\circ$  の範囲で前後する場合がある。

[0042] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有するものである。上記 $M_1$ は、一価または二価の元素であることが好ましい。上記 $M_1$ としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。これらの

元素は、いずれも伝導イオンとして機能するものである。中でも、第一実施態様においては、上記 $M_1$ がLiであることが好ましい。リチウム電池に有用な硫化物固体電解質材料とすることができるからである。また、上記 $M_1$ は、一価の元素（例えばLi、Na、K）であり、その一部が二価以上の元素（例えばMg、Ca、Zn）で置換されたものであっても良い。これにより、一価の元素が移動しやすくなりイオン伝導性が向上する。

[0043] 一方、上記 $M_2$ は、三価、四価または五価の元素であることが好ましい。上記 $M_2$ としては、例えば、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される一種を挙げることができる。中でも、第一実施態様においては、上記 $M_2$ が、P、Ge、Al、Zr、Sn、Bからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、PおよびGeの少なくとも一方であることがより好ましい。また、上記 $M_2$ は、2種またはそれ以上の元素であっても良い。

[0044] また、後述する実施例では、LiGePS系の硫化物固体電解質材料を実際に合成し、得られたサンプルのX線回折測定を行い、 $I_B/I_A$ が所定の値以下であることを確認している。このLiGePS系の硫化物固体電解質材料は、上記一般式において、 $M_1$ 元素がLi元素に該当し、 $M_2$ 元素がGe元素およびP元素に該当するものである。一方、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、後述する第二実施態様に記載する特定の結晶構造を有する。 $M_1$ 元素および $M_2$ 元素は、その任意の組み合わせにおいて、LiGePS系の硫化物固体電解質材料に同様の結晶構造を取ることが可能であると推測される。そのため、 $M_1$ 元素および $M_2$ 元素の任意の組み合わせにおいて、いずれも良好なイオン伝導性を有する硫化物固体電解質材料が得られると考えられる。また、X線回折のピークの位置は、結晶構造に依存することから、硫化物固体電解質材料が上記結晶構造を有していれば、 $M_1$ 元素および $M_2$ 元素の種類に依らず、類似したXRDパターンが得られると考えられる。

[0045] また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、Li元素、Ge元素、P元素およびS元素を含有することが好ましい。さらに、LiGePS系の硫

化物固体電解質材料の組成は、所定の  $I_B/I_A$  の値を得ることができる組成であれば特に限定されるものではないが、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  ( $x$  は、 $0 < x < 1$  を満たす) の組成であることが好ましい。Liイオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。ここで、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  の組成は、 $Li_3PS_4$  および  $Li_4GeS_4$  の固溶体の組成に該当する。すなわち、この組成は、 $Li_3PS_4$  および  $Li_4GeS_4$  のタイライン上の組成に該当する。なお、 $Li_3PS_4$  および  $Li_4GeS_4$  は、いずれもオルト組成に該当し、化学的安定性が高いという利点を有する。このような  $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  の組成を有する硫化物固体電解質材料は、従来からチオリシコンとして知られており、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、組成上は、従来のチオリシコンと同一であっても良い。ただし、上述したように、第一実施態様の硫化物固体電解質材料に含まれる結晶相の割合は、従来における結晶相の割合とは全く異なるものである。

[0046] また、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  における  $x$  は、所定の  $I_B/I_A$  の値を得ることができる値であれば特に限定されるものではないが、例えば、 $0.4 \leq x$  を満たすことが好ましく、 $0.5 \leq x$  を満たすことがより好ましく、 $0.6 \leq x$  を満たすことがさらに好ましい。一方、上記  $x$  は、 $x \leq 0.8$  を満たすことが好ましく、 $x \leq 0.75$  を満たすことがより好ましい。このような  $x$  の範囲とすることにより、 $I_B/I_A$  の値をより小さくできるからである。これにより、さらにLiイオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$  および  $GeS_2$  を用いてなるものであることが好ましい。

[0047] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、通常、結晶質の硫化物固体電解質材料である。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性が高いことが好ましく、 $25^\circ\text{C}$  における硫化物固体電解質材料のイオン伝導度は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  以上であることが好ましく、 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  以上であることがより好ましい。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の形状は特に限定されるものではないが、例えば粉末状を挙げる

ことができる。さらに、粉末状の硫化物固体電解質材料の平均粒径は、例えば  $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

[0048] 第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、高いイオン伝導性を有するものである。イオン伝導性を必要とする任意の用途に用いることができる。中でも、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、電池に用いられるものであることが好ましい。電池の高出力化に大きく寄与することができるからである。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法については、後述する「C. 硫化物固体電解質材料の製造方法」で詳細に説明する。また、第一実施態様の硫化物固体電解質材料は、後述する第二実施態様またはその他の実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0049] 2. 第二実施態様

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の第二実施態様について説明する。第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、 $M_1$  元素および S 元素から構成される八面体 O と、 $M_{2a}$  元素および S 元素から構成される四面体  $T_1$  と、 $M_{2b}$  元素および S 元素から構成される四面体  $T_2$  とを有し、上記四面体  $T_1$  および上記八面体 O は稜を共有し、上記四面体  $T_2$  および上記八面体 O は頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、上記  $M_1$  は、Li、Na、K、Mg、Ca、Zn からなる群から選択される少なくとも一種であり、上記  $M_{2a}$  および  $M_{2b}$  は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nb からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とするものである。

[0050] 第二実施態様によれば、八面体 O、四面体  $T_1$  および四面体  $T_2$  が所定の結晶構造（三次元構造）を有することから、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。そのため、第二実施態様の硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池を得ることができる。なお、この結晶構造が、上述した結晶相 A の構造に該当すると考えられる。また、この結晶構造の空間部を、金属イオン（例えば Li イオン）が伝導することで、高いイオン伝導性が発揮されると考えられる。

[0051] 図2は、第二実施態様の硫化物固体電解質材料の結晶構造の一例を説明する斜視図である。図2に示す結晶構造において、八面体Oは、中心元素として $M_1$ を有し、八面体の頂点に6個のSを有しており、典型的には $LiS_6$ 八面体である。四面体 $T_1$ は、中心元素として $M_{2a}$ を有し、四面体の頂点に4個のSを有しており、典型的には $GeS_4$ 四面体および $PS_4$ 四面体の両方である。四面体 $T_2$ は、中心元素として $M_{2b}$ を有し、四面体の頂点に4個のSを有しており、典型的には $PS_4$ 四面体である。さらに、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は頂点を共有している。

[0052] 第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造を主体として含有することを大きな特徴とする。硫化物固体電解質材料の全結晶構造における上記結晶構造の割合は特に限定されるものではないが、より高いことが好ましい。イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。上記結晶構造の割合は、具体的には、70wt%以上であることが好ましく、90wt%以上であることがより好ましい。なお、上記結晶構造の割合は、例えば、放射光XRDにより測定することができる。特に、第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、上記結晶構造の単相材料であることが好ましい。イオン伝導性を極めて高くすることができるからである。

[0053] なお、第二実施態様における $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素（ $M_{2a}$ 元素、 $M_{2b}$ 元素）およびその他の事項については、上述した第一実施態様と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、第二実施態様の硫化物固体電解質材料は、後述するその他の実施態様の特徴を兼ね備えたものであっても良い。

[0054] 3. その他の実施態様

また、本発明の硫化物固体電解質材料は、以下の実施態様であっても良い。すなわち、本発明の硫化物固体電解質材料は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有し、上記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、上記 $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta =$



29.58° ± 0.50° の位置にピークを有し、上記 2θ = 29.58° ± 0.50° のピークの回折強度を I<sub>A</sub> とし、2θ = 29.78° ± 0.50° のピークの回折強度を I<sub>C</sub> とした場合に、I<sub>C</sub>/I<sub>A</sub> の値が 0.20 以下であることを特徴とするものであっても良い。

[0055] 上記実施態様によれば、2θ = 29.58° 付近のピークを有する結晶相の割合が高いため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料とすることができる。イオン伝導性の高い結晶相 A は、2θ = 29.58° 付近にピークを有する。なお、結晶相 A を示すピークの位置として、2θ = 29.36° ± 0.50° や 2θ = 29.36° ± 0.20° を採用しても良い。一方、イオン伝導性が低い結晶相 B は、上記図 1 に示すように、2θ = 27.33° 付近の他に、2θ = 29.78° 付近にもピークを有する。なお、結晶相 B を示すピークの位置として、通常は、2θ = 29.78° ± 0.50° を採用するが、2θ = 29.78° ± 0.20° であっても良い。

[0056] また、上記実施態様においては、従来の硫化物固体電解質材料と区別するため、2θ = 29.58° 付近のピークの回折強度を I<sub>A</sub> とし、2θ = 29.78° 付近のピークの回折強度を I<sub>C</sub> とし、I<sub>C</sub>/I<sub>A</sub> の値を 0.20 以下に規定している。なお、I<sub>C</sub>/I<sub>A</sub> の値が 0.20 以下の硫化物固体電解質材料は、従来の合成方法では得ることができないと考えられる。また、イオン伝導性の観点からは、上記実施態様の硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性の高い結晶相 A の割合が高いことが好ましい。そのため、I<sub>C</sub>/I<sub>A</sub> の値はより小さいことが好ましく、具体的には 0.15 以下であることが好ましく、0.10 以下であることがより好ましく、0.07 以下であることがさらに好ましい。また、I<sub>C</sub>/I<sub>A</sub> の値は 0 であることが好ましい。言い換えると、上記実施態様の硫化物固体電解質材料は、結晶相 B のピークである 2θ = 29.78° 付近のピークを有しないことが好ましい。

[0057] なお、上記実施態様における M<sub>1</sub> 元素、M<sub>2</sub> 元素およびその他の事項については、上述した第一実施態様と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0058] B. 電池

次に、本発明の電池について説明する。本発明の電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、上記正極活物質層、上記負極活物質層および上記電解質層の少なくとも一つが、上述した硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とするものである。

[0059] 本発明によれば、上述した硫化物固体電解質材料を用いることにより、高出力な電池とすることができる。

[0060] 図3は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図3における電池10は、正極活物質を含有する正極活物質層1と、負極活物質を含有する負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有するものである。本発明においては、正極活物質層1、負極活物質層2および電解質層3の少なくとも一つが、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した硫化物固体電解質材料を含有することを大きな特徴とする。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

#### [0061] 1. 電解質層

まず、本発明における電解質層について説明する。本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。電解質層は、イオンの伝導を行うことができる層であれば特に限定されるものではないが、固体電解質材料から構成される固体電解質層であることが好ましい。電解液を用いる電池に比べて、安全性の高い電池を得ることができるからである。さらに、本発明においては、固体電解質層が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、例えば10体積%~100体積%の範囲内、中でも50体積%~100体積%の範囲内であることが好ましい。特に、本発明においては、固体電解質層が上記硫化物固体電解質材料のみから構成されて

いることが好ましい。高出力な電池を得ることができるからである。固体電解質層の厚さは、例えば $0.1\ \mu\text{m}\sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、固体電解質層の形成方法としては、例えば、固体電解質材料を圧縮成形する方法等を挙げることができる。

[0062] また、本発明における電解質層は、電解液から構成される層であっても良い。電解液を用いる場合、固体電解質層を用いる場合に比べて安全性をさらに配慮する必要があるが、より高出力な電池を得ることができる。また、この場合は、通常、正極活物質層および負極活物質層の少なくとも一方が、上述した硫化物固体電解質材料を含有することになる。リチウム電池に用いられる電解液は、通常、リチウム塩および有機溶媒（非水溶媒）を含有する。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 等の無機リチウム塩、および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ブチレンカーボネート（BC）等を挙げることができる。

## [0063] 2. 正極活物質層

次に、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、正極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。イオン伝導性の高い正極活物質層を得ることができるからである。正極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば $0.1\ \text{体積}\%\sim 80\ \text{体積}\%$ の範囲内、中でも $1\ \text{体積}\%\sim 60\ \text{体積}\%$ の範囲内、特に $10\ \text{体積}\%\sim 50\ \text{体積}\%$ の範囲内であ

ることが好ましい。また、リチウム電池に用いられる正極活物質としては、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等を挙げるができる。

[0064] 本発明における正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、正極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げるができる。また、正極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素含有結着材等を挙げるができる。また、正極活物質層の厚さは、例えば  $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

### [0065] 3. 負極活物質層

次に、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明においては、負極活物質層が固体電解質材料を含有し、その固体電解質材料が、上述した硫化物固体電解質材料であることが好ましい。イオン伝導性の高い負極活物質層を得ることができるからである。負極活物質層に含まれる上記硫化物固体電解質材料の割合は、電池の種類によって異なるものであるが、例えば  $0.1$  体積%  $\sim 80$  体積% の範囲内、中でも  $1$  体積%  $\sim 60$  体積% の範囲内、特に  $10$  体積%  $\sim 50$  体積% の範囲内であることが好ましい。また、負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げるができる。金属活物質としては、例えば  $\text{In}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  および  $\text{Sn}$  等を挙げるができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、高配向性グラファイト (HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げるができる。また、負極活物質層が上記硫化物固体電解質材料を含有する場合、負極活

物質の電位が0.3 V (v s Li) 以上であることが好ましく、0.5 V (v s Li) 以上であることがより好ましい。負極活物質の電位が低いと、硫化物固体電解質材料の還元が生じるからである。なお、負極活物質層に用いられる導電化材および結着材については、上述した正極活物質層における場合と同様である。また、負極活物質層の厚さは、例えば0.1 μm~1000 μmの範囲内であることが好ましい。

[0066] 4. その他の構成

本発明の電池は、上述した電解質層、正極活物質層および負極活物質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

[0067] 5. 電池

本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、本発明の電池の製造方法は、上述した電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。例えば、本発明の電池が全固体電池である場合、その製造方法の一例としては、正極活物質層を構成する材料、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次プレスすることにより、発

電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。

[0068] C. 硫化物固体電解質材料の製造方法

次に、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について説明する。本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法は、2つの実施態様に大別することができる。そこで、本発明の硫化物固体電解質材料の製造方法について、第一実施態様および第二実施態様に分けて説明する。

[0069] 1. 第一実施態様

第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法は、 $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、メカニカルミリングにより、上記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる結晶性低下工程と、上記結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

[0070] 第一実施態様によれば、イオン伝導性材料合成工程に加えて、結晶性低下工程および加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。

[0071] 図4は、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。図4における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ を混合することにより、原料組成物を作製する

。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物を真空で加熱し、固相反応により結晶質のイオン伝導性材料を得る。ここで、第一実施態様におけるイオン伝導性材料とは、後述する結晶性低下工程および加熱工程を行う前の材料をいう。このイオン伝導性材料は、従来の硫化物固体電解質材料と同様の材料であるが、本発明の硫化物固体電解質材料と区別するために、イオン伝導性材料と称することにする。次に、得られたイオン伝導性材料を、振動ミルにより粉砕し、イオン伝導性材料の結晶性を低下させる。次に、結晶性が低下したイオン伝導性材料を再度加熱し、結晶性を向上させることで、硫化物固体電解質材料を得る。

[0072] 第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができるが、以下、その理由について説明する。第一実施態様においては、結晶質のイオン伝導性材料を合成した後に、イオン伝導性材料の結晶性を低下させる処理を行う。これにより、イオン伝導性の高い結晶相A ( $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相) が析出しやすい環境になり、その後の加熱工程により、結晶相Aを積極的に析出させることができ、 $I_B / I_A$ の値を、従来不可能であった0.50未満にすることができると考えられる。イオン伝導性材料の結晶性の低下により結晶相Aが析出しやすい環境になる理由は、完全には明らかではないが、メカニカルミリングによりイオン伝導性材料における固溶域が変化し、結晶相Aが析出しにくい環境から析出しやすい環境に変化した可能性が考えられる。

以下、第一実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0073] (1) イオン伝導性材料合成工程

まず、第一実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程について説明する。第一実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合

成する工程である。

[0074] 第一実施態様における原料組成物は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有するものであれば特に限定されるものではない。なお、原料組成物における $M_1$ 元素および $M_2$ 元素については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した事項と同様である。また、原料組成物に含まれる $M_1$ 元素および $M_2$ 元素は、それぞれ、硫化物であっても良く、単体であっても良い。原料組成物の一例としては、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ を含有するものを挙げるることができる。

[0075] また、原料組成物の組成は、最終的に、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる組成であれば特に限定されるものではない。中でも、原料組成物は、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有するイオン伝導性材料を合成可能な組成であることが好ましい。イオン伝導性材料が $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有していれば、後述する結晶性低下工程および加熱工程を経て、硫化物固体電解質材料を得る場合に、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークが生じやすいからである。

[0076] さらに、原料組成物は、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$  ( $x$ は、 $0 < x < 1$ を満たす)の組成を有するイオン伝導性材料を合成可能な組成を有することが好ましい。 $Li$ イオン伝導性の高い硫化物固体電解質材料を得ることができるからである。なお、上述したように、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ の組成は、 $Li_3PS_4$ および $Li_4GeS_4$ の固溶体の組成に該当する。ここで、原料組成物が $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ を含有する場合を考えると、 $Li_3PS_4$ を得るための $Li_2S$ および $P_2S_5$ の割合は、モル基準で、 $Li_2S : P_2S_5 = 75 : 25$ である。一方、 $Li_4GeS_4$ を得るための $Li_2S$ および $GeS_2$ の割合は、モル基準で、 $Li_2S : GeS_2 = 66.7 : 33.3$ である。そのため、これらの割合を考慮した上で、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ の使用量を決定することが好ましい。また、 $x$ の好ましい範囲については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した内容と同様である。

[0077] また、第一実施態様においては、原料組成物から、結晶質のイオン伝導性



材料を合成する。イオン伝導性材料の合成方法は、結晶質のイオン伝導性材料を得ることができる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば固相法等を挙げることができる。固相法は、加熱による固相反応によって、目的の試料を合成する方法である。固相法における加熱温度は、原料組成物に含まれる化合物の間で、固相反応が生じる温度であれば特に限定されるものではない。加熱温度は、原料組成物の組成によって異なるものであるが、例えば300℃～1000℃の範囲内であることが好ましく、500℃～900℃の範囲内であることがより好ましい。また、加熱時間は、所望のイオン伝導性材料が得られるように適宜調整することが好ましい。また、固相法における加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。

[0078] (2) 結晶性低下工程

次に、第一実施態様における結晶性低下工程について説明する。第一実施態様における結晶性低下工程は、メカニカルミリングにより、上記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる工程である。第一実施態様においては、結晶質のイオン伝導性材料の結晶性を一度低くすることで、イオン伝導性の高い結晶相A ( $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相) が析出しやすい環境にすることができる。

[0079] メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉砕する方法である。第一実施態様においては、結晶質のイオン伝導性材料に対して、機械的エネルギーを付与することで、イオン伝導性材料の結晶性を低下させることができる。このようなメカニカルミリングとしては、例えば、振動ミル、ボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でも振動ミルが好ましい。振動ミルの条件は、イオン伝導性材料の結晶性を低下させることができるものであれば特に限定されるものではない。振動ミルの振動振幅は、例えば5mm～15mmの範囲内、中でも6mm～10mmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの振動周波数は、例えば500rpm～2000rpmの範囲内、中でも1000r

rpm～1800rpmの範囲内であることが好ましい。振動ミルの試料の充填率は、例えば1体積%～80体積%の範囲内、中でも5体積%～60体積%の範囲内、特に10体積%～50体積%の範囲内であることが好ましい。また、振動ミルには、振動子（例えばアルミナ製振動子）を用いることが好ましい。

[0080] また、第一実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相が析出しやすい環境となるように、イオン伝導性材料の結晶性を下げることが好ましい。

[0081] (3) 加熱工程

次に、第一実施態様における加熱工程について説明する。第一実施態様における加熱工程は、上記結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る工程である。

[0082] 第一実施態様においては、結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、結晶性の向上を図る。この加熱を行うことで、イオン伝導性の高い結晶相A（ $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相）を積極的に析出させることができ、 $I_B/I_A$ の値を、従来不可能であった0.50未満にすることができる。

[0083] 第一実施態様における加熱温度は、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる温度であれば特に限定されるものではないが、結晶相A（ $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相）の結晶化温度以上の温度であることが好ましい。具体的には、上記加熱温度が300℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましく、400℃以上であることがさらに好ましく、450℃以上であることが特に好ましい。一方、上記加熱温度は、1000℃以下であることが好ましく、700℃以下であること

がより好ましく、650°C以下であることがさらに好ましく、600°C以下であることが特に好ましい。また、加熱時間は、所望の硫化物固体電解質材料が得られるように適宜調整することが好ましい。また、第一実施態様における加熱は、酸化を防止する観点から、不活性ガス雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。また、第一実施態様により得られる硫化物固体電解質材料については、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0084] 2. 第二実施態様

第二実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法は、 $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とするものである。

[0085] 第二実施態様によれば、イオン伝導性材料合成工程で非晶質化を行い、その後、加熱工程を行うことにより、 $2\theta = 29.58^\circ$ 付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができる。そのため、イオン伝導性が良好な硫化物固体電解質材料を得ることができる。また、第二実施態様においては、上述した第一実施態様の製造方法に比べて工程数を低減できるため、歩留まりが向上するという利点がある。

[0086] 図5は、第二実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法の一例を示す説明図である。図5における硫化物固体電解質材料の製造方法では、まず、L

$i_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ を混合することにより、原料組成物を作製する。この際、空気中の水分によって原料組成物が劣化することを防止するために、不活性ガス雰囲気下で原料組成物を作製することが好ましい。次に、原料組成物にボールミルを行い、非晶質化したイオン伝導性材料を得る。次に、非晶質化したイオン伝導性材料を加熱し、結晶性を向上させることで、硫化物固体電解質材料を得る。

[0087] 第二実施態様においては、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相の割合が高い硫化物固体電解質材料を得ることができるが、その理由については、上述した通りであるので、ここでの記載は省略する。

以下、第二実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0088] (1) イオン伝導性材料合成工程

まず、第二実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程について説明する。第二実施態様におけるイオン伝導性材料合成工程は、 $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する工程である。

[0089] 第二実施態様における原料組成物は、上述した第一実施態様における原料組成物と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、原料組成物の組成は、最終的に、所望の硫化物固体電解質材料を得ることができる組成であれば特に限定されるものではない。中でも、原料組成物が $P_2S_5$ を含有する場合、原料組成物の組成は、 $P_2S_5$ が残留しないイオン伝導性材料を合成可能な組成であることが好ましい。 $P_2S_5$ が残留していると、後の加熱工程で $P_2S_5$ が熔融し、イオン伝導性の高い結晶相Aを析出させにくくする可能性があるからである。 $P_2S_5$ の融点は $270^\circ\text{C}$ 程度と低いため、残留していると加熱工程で熔融が生じる。なお、得られたイオン伝導性材料に $P_2S_5$ が残留しているか否かは、例えばラマン分光測定により確認できる。

[0090] また、メカニカルミリングは、試料を、機械的エネルギーを付与しながら粉碎する方法である。第二実施態様においては、原料組成物に対して、機械

的エネルギーを付与することで、非晶質化したイオン伝導性材料を合成する。このようなメカニカルミリングとしては、例えば、ボールミル、振動ミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に遊星型ボールミルが好ましい。

[0091] メカニカルミリングの各種条件は、所望のイオン伝導性材料を得ることができるよう設定する。例えば、遊星型ボールミルを用いる場合、原料組成物および粉碎用ボールを加え、所定の回転数および時間で処理を行う。一般的に、回転数が大きいほど、イオン伝導性材料の生成速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料組成物からイオン伝導性材料への転化率は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の台盤回転数としては、例えば200rpm~500rpmの範囲内、中でも250rpm~400rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば1時間~100時間の範囲内、中でも1時間~70時間の範囲内であることが好ましい。

[0092] (2) 加熱工程

第二実施態様における加熱工程は、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る工程である。なお、加熱工程については、上述した第一実施態様における加熱工程と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0093] 3. その他の実施態様

上述した第一実施態様および第二実施態様の硫化物固体電解質材料の製造方法は、それぞれ、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した第一実施態様の硫化物固体電解質材料に対応したものである。本発明においては、上記「A. 硫化物固体電解質材料」に記載した第二実施態様およびその他の実

施態様に対応した、下記（I）～（IV）の硫化物固体電解質材料の製造方法を提供することもできる。なお、下記（I）～（IV）における各工程の内容は、上述した各工程の内容と同様である。

[0094] （I） $M_1$ 元素（ $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である）と、 $M_{2a}$ 元素および $M_{2b}$ 元素（ $M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である）と、S元素とを含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、メカニカルミリングにより、上記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる結晶性低下工程と、上記結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記 $M_1$ 元素および上記S元素から構成される八面体Oと、上記 $M_{2a}$ 元素および上記S元素から構成される四面体 $T_1$ と、上記 $M_{2b}$ 元素および上記S元素から構成される四面体 $T_2$ とを有し、上記四面体 $T_1$ および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体 $T_2$ および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有する硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[0095] （II） $M_1$ 元素（ $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である）と、 $M_{2a}$ 元素および $M_{2b}$ 元素（ $M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である）と、S元素とを含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、上記 $M_1$ 元素および上記S元素から構成される八面体Oと、上記 $M_{2a}$ 元素および上記S元素から構成される四面体 $T_1$ と、上記 $M_{2b}$ 元素および上記S元素から構成される四面体 $T_2$ とを有し、上記四面体 $T_1$ および上記八面体Oは稜を共有し、上記四面体 $T_2$ および上記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含

有する硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[0096] (III)  $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、メカニカルミリングにより、上記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる結晶性低下工程と、上記結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 29.78^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_C$ とした場合に、 $I_C/I_A$ の値が0.20以下である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[0097] (IV)  $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、上記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、上記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 29.78^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_C$ とした場合に、 $I_C/I_A$ の値が0.20以下である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[0098] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態

は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

## 実施例

[0099] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0100] [実施例 1]

(イオン伝導性材料の合成)

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.7769 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.8673 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.3558 g の割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物をペレット状に成型し、得られたペレットを、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6 時間かけて室温から 700°C まで昇温し、700°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  の組成を有する結晶質のイオン伝導性材料を得た。なお、上記組成は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$  における  $x = 0.75$  の組成に該当するものである。

[0101] (硫化物固体電解質材料の合成)

次に、得られたイオン伝導性材料を、振動ミルを用いて粉碎した。振動ミルにはシーエムティー科学社製 T I - 100 を使用した。具体的には、10 mL のポットに、上記方法で得られたイオン伝導性材料約 2 g と、アルミナ製振動子 ( $\phi 36.3\text{ mm}$ 、高さ 48.9 mm) とを入れ、回転数 1440 rpm で 30 分間処理を行った。その後、結晶性が低下したイオン伝導性材料をペレット状に成型し、得られたペレットを、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6 時間かけて室温から 550°C まで昇温し、550°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.2}$



$5 \text{Ge}_{0.25} \text{P}_{0.75} \text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0102] [実施例 2]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.7790 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.7986 g、 $\text{GeS}_2$ を0.4224 gの割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例 1と同様にして結晶質のイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.3} \text{Ge}_{0.3} \text{P}_{0.7} \text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Ge}_{(1-x)} \text{P}_x \text{S}_4$ における $x=0.7$ の組成に該当するものである。さらに、このイオン伝導性材料を用いて、実施例 1と同様にして、 $\text{Li}_{3.3} \text{Ge}_{0.3} \text{P}_{0.7} \text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0103] [実施例 3]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.7811 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.7329 g、 $\text{GeS}_2$ を0.4860 gの割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例 1と同様にして結晶質のイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.35} \text{Ge}_{0.35} \text{P}_{0.65} \text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Ge}_{(1-x)} \text{P}_x \text{S}_4$ における $x=0.65$ の組成に該当するものである。さらに、このイオン伝導性材料を用いて、実施例 1と同様にして、 $\text{Li}_{3.35} \text{Ge}_{0.35} \text{P}_{0.65} \text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0104] [実施例 4]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.7831 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.6685 g、 $\text{GeS}_2$ を0.5484 gの割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例 1と同様にして結晶質のイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.4} \text{Ge}_{0.4} \text{P}_{0.6} \text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)} \text{Ge}_{(1-x)} \text{P}_x \text{S}_4$ における $x=0.6$ の組成に該当するものである。さらに、このイオン伝導性材料を用いて、実施例 1と同様にして、 $\text{Li}_{3.4} \text{Ge}_{0.4} \text{P}_{0.6} \text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0105] [比較例 1～4]

実施例 1～4 で得られた結晶質のイオン伝導性材料を、それぞれ比較用サンプルとした。

[0106] [評価 1]

(X線回折測定)

実施例 3 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、X線回折 (XRD) 測定を行った。その結果を図 6 に示す。図 6 (a) は、CuK $\alpha$ 線により測定した XRD パターンであり、図 6 (b) は、放射光 (波長 1.2 Å) により測定した XRD パターンである。図 6 (a)、(b) に示されるように、実施例 3 では、単相の硫化物固体電解質材料が得られた。CuK $\alpha$ 線により測定した場合、ピークの位置は、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$  であった。一方、放射光 (波長 1.2 Å) により測定した場合、ピークの位置は、 $2\theta = 9.63^\circ$ 、 $10.94^\circ$ 、 $11.21^\circ$ 、 $13.52^\circ$ 、 $15.69^\circ$ 、 $15.88^\circ$ 、 $18.29^\circ$ 、 $18.61^\circ$ 、 $19.35^\circ$ 、 $20.92^\circ$ 、 $22.94^\circ$ 、 $24.48^\circ$ 、 $24.56^\circ$  であった。すなわち、これらのピークが、Liイオン伝導性の高い結晶相 A のピークであると考えられる。なお、上述したピークの位置は、 $\pm 0.50^\circ$  (中でも  $\pm 0.30^\circ$ ) の範囲内で前後していても良い。

[0107] 次に、実施例 1~4 で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例 1~4 で得られた比較用サンプルを用いて、X線回折測定 (CuK $\alpha$ 線使用) を行った。その結果を図 7~図 10 に示す。図 7 に示されるように、実施例 1 で得られた硫化物固体電解質材料は、 $2\theta = 29.36^\circ$  の位置にピークを有していた。このピークは、Liイオン伝導性の高い結晶相 A のピークである。なお、この結晶相 A に帰属されるピークは、図面左から順に、 $2\theta = 17.28^\circ$ 、 $20.04^\circ$ 、 $20.30^\circ$ 、 $23.82^\circ$ 、 $26.78^\circ$ 、 $29.36^\circ$  の各ピークであると考えられる。

[0108] また、図 7 に示すように、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近 (実施例 1 の場合、 $2\theta = 29.36^\circ$ ) のピークの回折強度を  $I_A$  とし、 $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度を  $I_B$  とし、 $2\theta = 29.78^\circ$  付近のピークの回折強度を  $I$

とする。実施例1における $I_B/I_A$ の値は0.25であり、 $I_C/I_A$ の値は0.07であった。一方、比較例1における $I_B/I_A$ の値は1.4であり、 $I_C/I_A$ の値は1.54であった。また、図8～図10に示されるように、実施例2～4で得られた硫化物固体電解質材料も、同様に $2\theta = 29.58^\circ$ 付近にピークを有していた。また、実施例2～4における $I_B/I_A$ および $I_C/I_A$ の値については、後述する表1に記載する。なお、図10に示すように、実施例4においても、実施例3と同様に単相の硫化物固体電解質材料が得られた。

[0109] (X線構造解析)

実施例3で得られた硫化物固体電解質材料の結晶構造をX線構造解析により同定した。XRDで得られた回折図形を基に直接法で晶系・結晶群を決定し、その後、実空間法により結晶構造を同定した。その結果、上述した図2のような結晶構造を有することが確認された。すなわち、四面体 $T_1$  ( $GeS_4$ 四面体および $PS_4$ 四面体)と、八面体 $O$  ( $LiS_6$ 八面体)とは稜を共有し、四面体 $T_2$  ( $PS_4$ 四面体)と、八面体 $O$  ( $LiS_6$ 八面体)とは頂点を共有している結晶構造であった。この結晶構造が高 $Li$ 伝導に寄与すると考えられる。

[0110] ( $Li$ イオン伝導度の測定)

実施例1～4で得られた硫化物固体電解質材料、および比較例1～4で得られた比較用サンプルを用いて、 $25^\circ C$ での $Li$ イオン伝導度を測定した。まず、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、試料を適量秤量し、ポリエチレンテレフタレート管 (PET管、内径10mm、外径30mm、高さ20mm) に入れ、上下から、炭素工具鋼S45Cアンビルからなる粉末成型治具で挟んだ。次に、一軸プレス機 (理研精機社製P-6) を用いて、表示圧力6MPa (成型圧力約110MPa) でプレスし、直径10mm、任意の厚さのペレットを成型した。次に、ペレットの両面に、金粉末 (ニラコ社製、樹状、粒径約 $10\mu m$ ) を13mg～15mgずつ乗せて、均一にペレット表面上に分散させ、表示圧力30MPa (成型圧力約560MPa) で

成型した。その後、得られたペレットを、アルゴン雰囲気を持てきる密閉式電気化学セルに入れた。

[0111] 測定には、周波数応答解析装置 F R A (Frequency Response Analyzer) として、ソーラトロン社製のインピーダンス・ゲインフェーズアナライザー (solatron 1260) を用い、恒温装置として小型環境試験機 (Especcorp, SU-241,  $-40^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ) を用いた。交流電圧  $10\text{mV}\sim 1000\text{mV}$ 、周波数範囲  $1\text{Hz}\sim 10\text{MHz}$ 、積算時間  $0.2$  秒、温度  $23^{\circ}\text{C}$  の条件で、高周波領域から測定を開始した。測定ソフトには Zplot を用い、解析ソフトには Zview を用いた。得られた結果を表 1 に示す。

[0112] [表1]

	組成	$I_B/I_A$	$I_C/I_A$	Liイオン伝導度 (S/cm)
実施例1	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	0.25	0.07	$3.6 \times 10^{-3}$
比較例1	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	1.40	1.54	$2.2 \times 10^{-3}$
実施例2	$\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$	0.07	0.03	$3.7 \times 10^{-3}$
比較例2	$\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$	0.50	0.41	$2.0 \times 10^{-3}$
実施例3	$\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$	0	0.05	$2.8 \times 10^{-3}$
比較例3	$\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$	0.51	0.21	$1.4 \times 10^{-3}$
実施例4	$\text{Li}_{3.4}\text{Ge}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$	0	0	$8.0 \times 10^{-3}$
比較例4	$\text{Li}_{3.4}\text{Ge}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$	0.51	2.24	$2.3 \times 10^{-3}$

[0113] 表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 4 は、比較例 1 ~ 4 に比べて、それぞれ高い Li イオン伝導度を有していた。このことから、 $2\theta = 29.58^{\circ}$  付近のピークを有する結晶相の割合が高くなり、 $I_B/I_A$  の値が小さくなると、Li イオン伝導性が向上することが確認できた。なお、表 1 に示されるように、従来方法である固相法で作製したイオン伝導性材料では、 $I_B/I_A$  の値を  $0.50$  未満にすることはできず、 $I_C/I_A$  の値を  $0.20$  以下にすることもできなかった。また、図 11 は、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 における、強度比 ( $I_B/I_A$ ) と Li イオン伝導度との関係を示すグラフである。図 11 に示されるように、 $I_B/I_A$  の値が  $0.50$  未満の場合に、Li イオン伝導度が高くなることを確認できた。また、図 12 に示すように、実施例 1 ~ 3 は、比較例 1 ~ 3 に比べて、それぞれ高い Li イオン伝導度を

有していた。

[0114] [参考例 1 ~ 3]

実施例 1 ~ 3 で得られた結晶質のイオン伝導性材料を、それぞれ参考用サンプルとした。

[0115] [参考例 4]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.7747 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.9370 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.2883 g の割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして結晶質のイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.2}\text{Ge}_{0.2}\text{P}_{0.8}\text{S}_4$  の組成を有し、この組成は  $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$  における  $x = 0.8$  の組成に該当するものである。このイオン伝導性材料を参考用サンプルとした。

[0116] [評価 2]

参考例 1 ~ 4 で得られた参考用サンプルを用いて、X線回折測定と、 $\text{Li}$  イオン伝導度の測定とを行った。その結果を、それぞれ図 13 および図 14 に示す。図 13 に示されるように、 $x$  の値が増加すると、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークの回折強度が小さくなり、 $2\theta = 27.33^\circ$  付近および  $29.78^\circ$  付近のピークの回折強度が大きくなることがわかる。これは、 $x$  の値の増加とともに、 $\text{Li}$  イオン伝導性の低い結晶相 B の割合が相対的に高くなることを示している。特に参考例 4 においては、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークを有する結晶相 A が完全に消失し、結晶相 B のピークしか確認されない。そこで、図 14 を見てみると、参考例 4 の  $\text{Li}$  イオン伝導度は、参考例 1 ~ 3 の  $\text{Li}$  イオン伝導度に比べて格段に低くなっている。そのため、参考例 1 ~ 3 の参考用サンプルが有する結晶相 A は、結晶相 B よりも  $\text{Li}$  イオン伝導性が顕著に高いことが示唆される。このことから、結晶相 A を多く含有する本発明の硫化物固体電解質材料は、高い  $\text{Li}$  イオン伝導性を有することが確認できた。

[0117] [実施例 5]

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と

、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.3934 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.2719 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.3346 g の割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物 1 g を、ジルコニアボール (10 mm $\phi$ 、10 個) とともに、ジルコニア製のポット (45 ml) に入れ、ポットを完全に密閉した (アルゴン雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で、60 時間メカニカルミリングを行った。これにより、 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  の組成を有する、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。なお、上記組成は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$  における  $x = 0.5$  の組成に該当するものである。

[0118] 次に、得られたイオン伝導性材料をペレット状に成型し、得られたペレットを、カーボンコートした石英管に入れ真空封入した。真空封入した石英管の圧力は、約 30 Pa であった。次に、石英管を焼成炉に設置し、6 時間かけて室温から 550°C まで昇温し、550°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷した。これにより、 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0119] [比較例 5-1]

実施例 5 で得られた、非晶質化したイオン伝導性材料を、比較用サンプルとした。

[0120] [比較例 5-2]

焼成条件として、6 時間かけて室温から 300°C まで昇温し、300°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷したこと以外は、実施例 5 と同様にして比較用サンプルを得た。

[0121] [比較例 5-3]

焼成条件として、6 時間かけて室温から 700°C まで昇温し、700°C を 8 時間維持し、その後室温まで徐冷したこと以外は、実施例 5 と同様にして比較用サンプルを得た。

[0122] [実施例 6]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.3905 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.3666 g、 $\text{GeS}_2$ を0.2429 gの割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例5と同様にして非晶質化したイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ における $x=0.65$ の組成に該当するものである。さらに、このイオン伝導性材料を用いて、実施例5と同様にして、 $\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0123] [比較例6]

実施例6で得られた、非晶質化したイオン伝導性材料を、比較用サンプルとした。

[0124] [実施例7]

原料組成物として、 $\text{Li}_2\text{S}$ を0.3895 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$ を0.3997 g、 $\text{GeS}_2$ を0.2108 gの割合で混合したものを用いたこと以外は、実施例5と同様にして非晶質化したイオン伝導性材料を得た。得られたイオン伝導性材料は、 $\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$ の組成を有し、この組成は $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ における $x=0.7$ の組成に該当するものである。さらに、このイオン伝導性材料を用いて、実施例5と同様にして、 $\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$ の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0125] [比較例7]

実施例7で得られた、非晶質化したイオン伝導性材料を、比較用サンプルとした。

[0126] [評価3]

(X線回折測定)

実施例5～7で得られた硫化物固体電解質材料、および、比較例5-1、5-2、5-3、6、7で得られた比較用サンプルを用いて、X線回折測定(CuK $\alpha$ 線使用)を行った。その結果を図15～図18に示す。まず、図15～図17に示されるように、比較例5-1、6、7で得られた比較用サンプルは、わずかに $\text{Li}_2\text{S}$ のピークが検出されるものの、ほぼ完全に非晶質

化していることが確認された。一方、実施例5～7で得られた硫化物固体電解質材料は、いずれも、上述した実施例3と同様のピークを有し、単相の硫化物固体電解質材料であることが確認された。

[0127] 次に、図18に示されるように、比較例5-2（300℃での加熱）では、Liイオン伝導性の高い結晶相Aは析出せず、比較例5-3（700℃での加熱）では、Liイオン伝導性の高い結晶相A以外の相が析出した。このことから加熱温度は、300℃よりも高く、700℃よりも低い範囲内であることが好ましい。

[0128] (Liイオン伝導度の測定)

実施例5～7で得られた硫化物固体電解質材料、および、比較例5-1、6、7で得られた比較用サンプルを用いて、Liイオン伝導度の測定を行った。測定方法は上記と同様である。その結果を表2に示す。表2に示されるように、実施例5～7は、それぞれ高いLiイオン伝導度を有していた。

[0129] [表2]

	組成	$I_B/I_A$	Liイオン伝導度 (S/cm)
実施例5	$\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	0	$8.0 \times 10^{-3}$
比較例5-1	$\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	-	$1.7 \times 10^{-4}$
実施例6	$\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$	0	$8.2 \times 10^{-3}$
比較例6	$\text{Li}_{3.35}\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$	-	$1.8 \times 10^{-4}$
実施例7	$\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$	0	$4.2 \times 10^{-3}$
比較例7	$\text{Li}_{3.3}\text{Ge}_{0.3}\text{P}_{0.7}\text{S}_4$	-	$1.8 \times 10^{-4}$

[0130] (ラマン分光測定)

比較例5-1、6で得られた比較用サンプルに対して、ラマン分光測定を行った。ラマン分光測定には、東京インスツルメンツ製Nanofinder SOLAR T IIを使用した。その結果を図19に示す。図19に示されるように、実施例5-1、6で得られた比較用サンプルは、 $\text{P}_2\text{S}_5$ のピークは検出されず、 $\text{PS}_4^{3-}$ の振動が、 $420\text{ cm}^{-1}$ 付近に検出された。このことから、ボールミルにより、原料の $\text{P}_2\text{S}_5$ は全て $\text{Li}_2\text{S}$ と反応し、化学的に安定な $\text{PS}_4^{3-}$ に変換されていることが確認された。また、 $\text{P}_2\text{S}_5$ が $\text{PS}_4^{3-}$ に変換されていた



め、実施例 5、6 では、焼成後に  $P_2S_5$  が溶融した痕跡は見られなかった。

[0131] [実施例 8]

出発原料として、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) と、五硫化ニリン ( $P_2S_5$ ) と、三硫化ニリン ( $P_2S_3$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $GeS_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $Li_2S$  を 0.88053 g、 $P_2S_5$  を 0.567952 g、 $P_2S_3$  を 0.20204 g、 $GeS_2$  を 0.3494 g の割合で混合し、原料組成物を得た。次に、原料組成物 2 g を、ジルコニアボール (10 mm  $\phi$ 、10 個) とともに、ジルコニア製のポット (45 ml) に入れ、ポットを完全に密閉した (アルゴン雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 370 rpm で、40 時間メカニカルミリングを行った。これにより、 $Li_{3.75}Ge_{0.25}P(III)_{0.25}P(V)_{0.5}S_4$  の組成を有する、非晶質化したイオン伝導性材料を得た。

[0132] 次に、得られたイオン伝導性材料をアルミニウム製の容器に入れ、Ar ガスフロー下 (80 mL/min) で  $10^\circ C/min$  で室温から  $550^\circ C$  まで昇温し、その後、 $10^\circ C/min$  で  $550^\circ C$  から室温まで降温した。これにより、 $Li_{3.75}Ge_{0.25}P(III)_{0.25}P(V)_{0.5}S_4$  の組成を有する結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。

[0133] [実施例 9]

出発原料として、硫化リチウム ( $Li_2S$ ) と、五硫化ニリン ( $P_2S_5$ ) と、硫化アルミニウム ( $Al_2S_3$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $GeS_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $Li_2S$  を 0.88504 g、 $P_2S_5$  を 0.570864 g、 $Al_2S_3$  を 0.192826 g、 $GeS_2$  を 0.351267 g の割合で混合し、原料組成物を得た。この原料組成物を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、 $Li_{3.75}Ge_{0.25}Al_{0.25}P_{0.5}S_4$  である。

[0134] [実施例 10]

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ジルコニウム ( $\text{ZrS}_2$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.769424 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.5751 g、 $\text{ZrS}_2$  を 0.327191 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.371649 g の割合で混合し、原料組成物を得た。この原料組成物を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  である。

[0135] [実施例 11]

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、硫化亜鉛 ( $\text{ZnS}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.687245 g、 $\text{ZnS}$  を 0.146712 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.522737 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.643307 g の割合で混合し、原料組成物を得た。この原料組成物を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{3.18}\text{Zn}_{0.16}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  である。

[0136] [実施例 12]

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と、硫化ニオブ ( $\text{NbS}_2$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.76787 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.53066 g、 $\text{NbS}_2$  を 0.374919 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.326533 g の割合で混合し、原料組成物を得た。この原料組成物を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$  である。

[0137] [実施例 13]

出発原料として、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) と、五硫化ニリン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) と

、硫化珪素 ( $\text{SiS}_2$ ) と、硫化ゲルマニウム ( $\text{GeS}_2$ ) とを用いた。これらの粉末をアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$  を 0.81323 g、 $\text{P}_2\text{S}_5$  を 0.76333 g、 $\text{SiS}_2$  を 0.170524 g、 $\text{GeS}_2$  を 0.252913 g の割合で混合し、原料組成物を得た。この原料組成物を用いたこと、および、熱処理の最高温度を  $550^\circ\text{C}$  から  $650^\circ\text{C}$  に変更したこと以外は、実施例 8 と同様にして結晶質の硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、 $\text{Li}_{3.55}\text{Ge}_{0.175}\text{Si}_{0.175}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$  である。

[0138] [評価 4]

(X線回折測定)

実施例 8 ~ 13 で得られた硫化物固体電解質材料を用いて、X線回折測定 ( $\text{CuK}\alpha$  線使用) を行った。その結果を図 20、図 21 に示す。また、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近のピークの回折強度を  $I_A$  とし、 $2\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度を  $I_B$  とし、 $I_B/I_A$  の値を求めた。その結果を表 3 に示す。

[0139] [表3]

	組成	$I_B/I_A$
実施例8	$\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.25}\text{P(III)}_{0.25}\text{P(V)}_{0.5}\text{S}_4$	0
実施例9	$\text{Li}_{3.75}\text{Ge}_{0.25}\text{Al}_{0.25}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	0
実施例10	$\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	0
実施例11	$\text{Li}_{3.18}\text{Zn}_{0.16}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	0.15
実施例12	$\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$	0.14
実施例13	$\text{Li}_{3.55}\text{Ge}_{0.175}\text{Si}_{0.175}\text{P}_{0.65}\text{S}_4$	0

[0140] 図 20、図 21 に示されるように、実施例 8 ~ 13 で得られた硫化物固体電解質材料は、いずれも、 $2\theta = 29.58^\circ$  付近に大きなピークを有していた。また、表 3 に示されるように、実施例 8 においては、 $\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出されず、 $I_B/I_A = 0$  となった。この結果から、 $\text{LiGePS}$  系の  $\text{Ge}$  の一部を 3 価の  $\text{P}$  で置換しても、高イオン伝導性の結晶相 (結晶相 A) が析出されることが確認できた。実施例 9 においては、

$\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出されず、 $I_B/I_A = 0$  となった。この結果から、LiGePS系のGeの一部をAlで置換しても、高イオン伝導性の結晶相（結晶相A）が析出されることが確認できた。実施例10においては、 $\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出されず、 $I_B/I_A = 0$  となった。この結果から、LiGePS系のGeの一部をZrで置換しても、高イオン伝導性の結晶相（結晶相A）が析出されることが確認できた。実施例11においては、 $\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出され、 $I_B/I_A = 0.15$  となった。この結果から、LiGePS系のLiの一部をZnで置換しても、高イオン伝導性の結晶相（結晶相A）が多く析出されることが確認できた。実施例12においては、 $\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出され、 $I_B/I_A = 0.14$  となった。この結果から、LiGePS系のGeの一部をNbで置換しても、高イオン伝導性の結晶相（結晶相A）が多く析出されることが確認できた。実施例13においては、 $\theta = 27.33^\circ$  付近のピークの強度が検出されず、 $I_B/I_A = 0$  となった。この結果から、LiGePS系のGeの一部をSiで置換しても、高イオン伝導性の結晶相（結晶相A）が析出されることが確認できた。

[0141] [実施例14]

実施例5に記載の組成 $Li_{3.5}Ge_{0.5}P_{0.5}S_4$  ( $Li_{2.1}Ge_3P_3S_{2.4}$ ) について、GeをSiに置換した場合、本発明における所定の結晶構造が存在し得るか否かを第一原理計算により推定した。Li金属、Ge金属、Si金属、P結晶、S結晶の生成熱をゼロ基準として、結晶中のGeをSiに置換した場合の生成エンタルピーを計算した。

[0142] ここで、第一原理計算は密度汎関数理論に基づく、経験パラメータを含まない高精度計算手法である。この計算手法を用い、結晶の生成熱（生成エンタルピー）を算出した。生成熱とは安定な単体の生成熱をゼロ基準として、その物質を構成する単体から1molの化合物を合成する反応の伴う反応熱である。一般的には定圧下の生成熱として生成エンタルピー変化 $\Delta H_f$ で記される。反応物から生成物へ変化する過程のエンタルピー収支が負の値を取

るとき反応系外に熱が放出され、発熱反応となる。つまり、生成物が存在し得るということになる。

[0143] (生成エンタルピーの計算式)

例えば、 $\text{Li}_{21}\text{Ge}_3\text{P}_3\text{S}_{24}$ の場合、生成エンタルピーは以下の式で示すことができる。

$$\text{生成エンタルピー} = 21 E_{\text{tot}}(\text{Li 金属}) + 3 E_{\text{tot}}(\text{Ge 金属}) + 3 E_{\text{tot}}(\text{P 結晶}) + 24 E_{\text{tot}}(\text{S 結晶}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_{21}\text{Ge}_3\text{P}_3\text{S}_{24} \text{結晶})$$

なお、 $E_{\text{tot}}$ は、第一原理計算から求められる結晶の電子状態のトータルエネルギーにおける各原子1個分のエネルギーである。

[0144] (第一原理計算)

第一原理計算は、以下の手順で行う。まず、関連する結晶の格子定数、空間群、原子座標の実験値を基に計算モデルを構築する。次に、一般的な第一原理計算ソフト(CASTEP、VASP等)にて構造最適化計算ツールにより内部エネルギーが極小になるように格子定数、原子位置を最適化する。これと同時に結晶の電子状態のトータルエネルギーが算出される。得られた各結晶の電子状態のトータルエネルギーを基に、上記計算式にて生成エンタルピーを算出する。また、第一原理計算の手法として、電子波動関数の記述には平面波基底を、交換相互作用には一般化勾配近似(GGA-PBE)を、内殻電子の取り扱いにはPAW法を用いる。計算条件については、結晶ごとに最適化する。

[0145] [実施例15~19]

実施例5に記載の組成 $\text{Li}_{3.5}\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{S}_4$ ( $\text{Li}_{21}\text{Ge}_3\text{P}_3\text{S}_{24}$ )について、Geを、それぞれSn、Pb、Zr、Al、Biに置換した場合、本発明における所定の結晶構造が存在し得るか否かを第一原理計算により推定した。なお、実施例18、19は、Liを添加した場合の結果である。

[0146] [評価5]

第一原理計算の結果を表4に示す。

[0147]

[表4]

実施例14	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_2\text{Si}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_1\text{Si}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Si}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-56.68	-57.79	-59.69
実施例15	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_2\text{Sn}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_1\text{Sn}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Sn}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-54.75	-54.66	-53.91
実施例16	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_2\text{Pb}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_1\text{Pb}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Pb}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-53.43	-51.92	-55.34
実施例17	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_2\text{Zr}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Ge}_1\text{Zr}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Zr}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-58.22	-60.94	-----
実施例18	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_2\text{Al}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{23}\text{Ge}_1\text{Al}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{24}\text{Al}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-----	-48.77	-68.80
実施例19	Geの置換	1原子置換	2原子置換	全原子置換
	組成	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_2\text{B}_1\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{23}\text{Ge}_1\text{B}_2\text{P}_3\text{S}_4$	$\text{Li}_{24}\text{B}_3\text{P}_3\text{S}_4$
	生成エンタルピー	-46.21	-49.76	-16.80

[0148] 表4に示されるように、生成エンタルピーは、いずれも負となった。これは、Geを上記の各元素で置換した場合に、所望の結晶が合成できることを示唆するものである。

### 符号の説明

- [0149]
- 1 … 正極活物質層
  - 2 … 負極活物質層
  - 3 … 電解質層
  - 4 … 正極集電体
  - 5 … 負極集電体
  - 6 … 電池ケース
  - 10 … 電池

## 請求の範囲

- [請求項1]  $M_1$ 元素、 $M_2$ 元素およびS元素を含有し、  
前記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、  
前記 $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であり、  
CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、  
前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることを特徴とする硫化物固体電解質材料。
- [請求項2] 前記 $I_B/I_A$ の値が0.25以下であることを特徴とする請求項1に記載の硫化物固体電解質材料。
- [請求項3] CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定において、 $2\theta = 17.38^\circ$ 、 $20.18^\circ$ 、 $20.44^\circ$ 、 $23.56^\circ$ 、 $23.96^\circ$ 、 $24.93^\circ$ 、 $26.96^\circ$ 、 $29.07^\circ$ 、 $29.58^\circ$ 、 $31.71^\circ$ 、 $32.66^\circ$ 、 $33.39^\circ$ の位置（なお、これらの位置は、 $\pm 0.50^\circ$ の範囲で前後していても良い）にピークを有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の硫化物固体電解質材料。
- [請求項4] 前記 $M_1$ がLiであり、前記 $M_2$ がGeおよびPであることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料。
- [請求項5]  $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ （ $x$ は、 $0 < x < 1$ を満たす）の組成を有することを特徴とする請求項4に記載の硫化物固体電解質材料。
- [請求項6] 前記 $x$ が、 $0.5 \leq x \leq 0.8$ を満たすことを特徴とする請求項5に記載の硫化物固体電解質材料。

[請求項7]  $M_1$ 元素およびS元素から構成される八面体Oと、 $M_{2a}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_1$ と、 $M_{2b}$ 元素およびS元素から構成される四面体 $T_2$ とを有し、前記四面体 $T_1$ および前記八面体Oは稜を共有し、前記四面体 $T_2$ および前記八面体Oは頂点を共有する結晶構造を主体として含有し、

前記 $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種であり、

前記 $M_{2a}$ および $M_{2b}$ は、それぞれ独立に、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする硫化物固体電解質材料。

[請求項8] 前記八面体Oは、前記 $M_1$ がLiである $LiS_6$ 八面体であり、

前記四面体 $T_1$ は、前記 $M_{2a}$ がGeおよびPである、 $GeS_4$ 四面体および $PS_4$ 四面体であり、

前記四面体 $T_2$ は、前記 $M_{2b}$ がPである $PS_4$ 四面体であることを特徴とする請求項7に記載の硫化物固体電解質材料。

[請求項9] CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、

前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満であることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の硫化物固体電解質材料。

[請求項10] 正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを含有する電池であって、

前記正極活物質層、前記負極活物質層および前記電解質層の少なくとも一つが、請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料を含有することを特徴とする電池。



[請求項11] 前記電解質層が、前記硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層であることを特徴とする請求項10に記載の電池。

[請求項12]  $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、結晶質のイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

メカニカルミリングにより、前記イオン伝導性材料の結晶性を低下させる結晶性低下工程と、

前記結晶性が低下したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[請求項13] 前記イオン伝導性材料合成工程において、固相法により、前記イオン伝導性材料を合成することを特徴とする請求項12に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

[請求項14] 前記メカニカルミリングが、振動ミルであることを特徴とする請求項12または請求項13に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

[請求項15]  $M_1$ 元素 ( $M_1$ は、Li、Na、K、Mg、Ca、Znからなる群から選択される少なくとも一種である)、 $M_2$ 元素 ( $M_2$ は、P、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbからなる群から選択される少なくとも一種である) およびS元素を含有する原料組成物を用いて、メカニカルミリングにより、非晶質化したイオン伝導性材料を合成するイオン伝導性材料合成工程と、

前記非晶質化したイオン伝導性材料を加熱することにより、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折測定における $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ の位置にピークを有し、前記 $2\theta = 29.58^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_A$ とし、 $2\theta = 27.33^\circ \pm 0.50^\circ$ のピークの回折強度を $I_B$ とした場合に、 $I_B/I_A$ の値が0.50未満である硫化物固体電解質材料を得る加熱工程と、

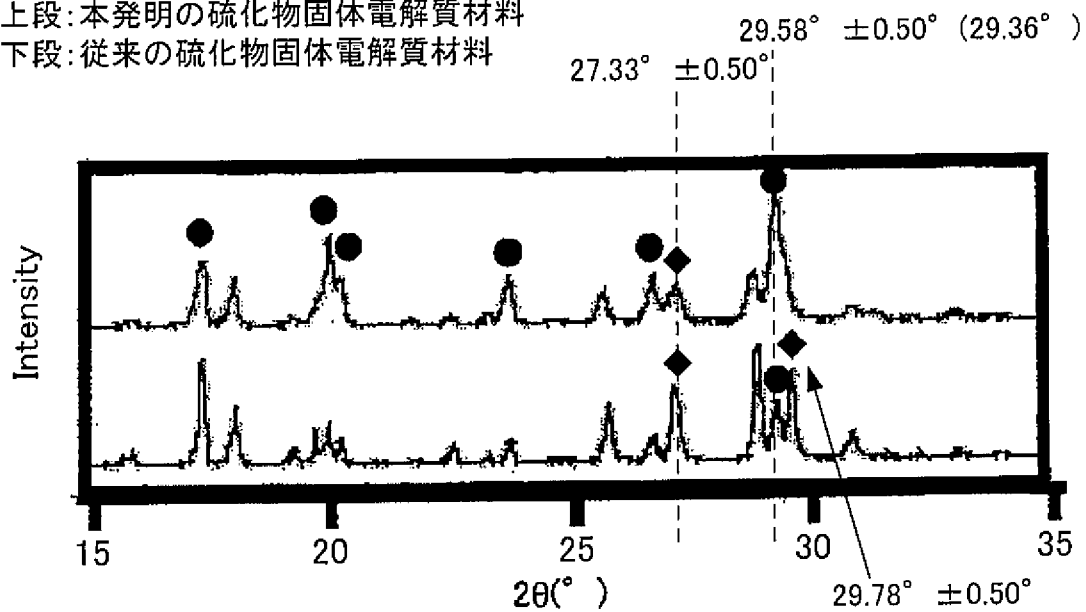
を有することを特徴とする硫化物固体電解質材料の製造方法。

[請求項16] 前記メカニカルミリングが、ボールミルであることを特徴とする請求項15に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

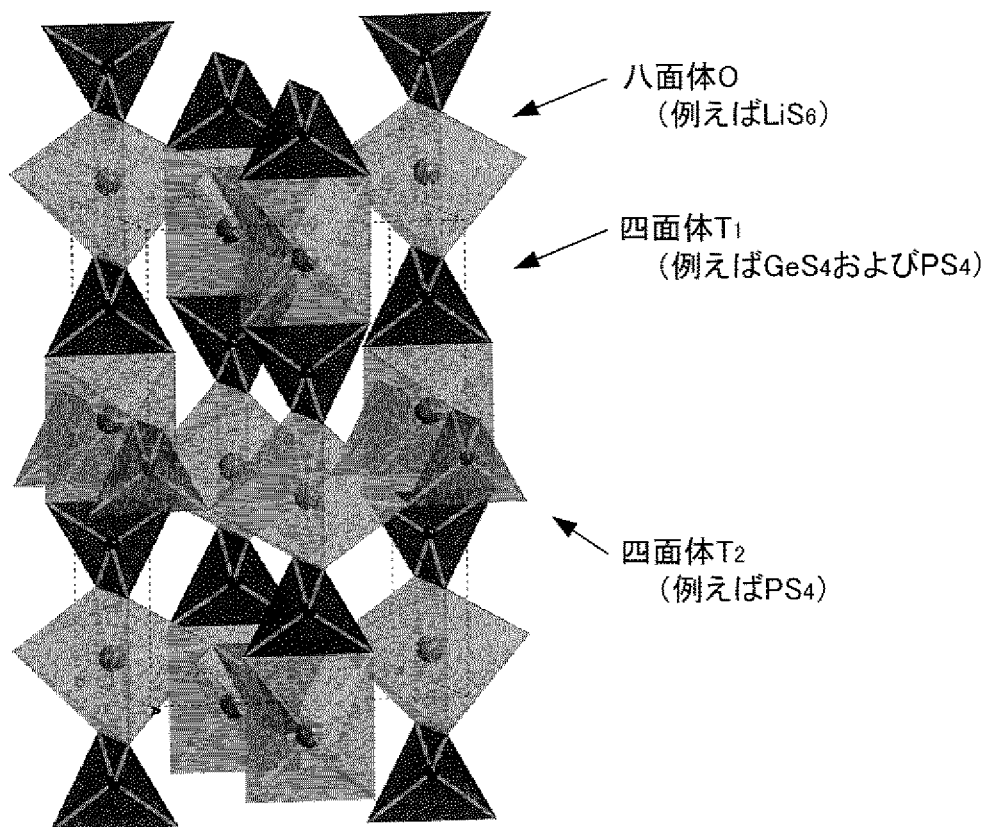
[請求項17] 前記原料組成物が、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ および $GeS_2$ を含有することを特徴とする請求項12から請求項16までのいずれかの請求項に記載の硫化物固体電解質材料の製造方法。

[図1]

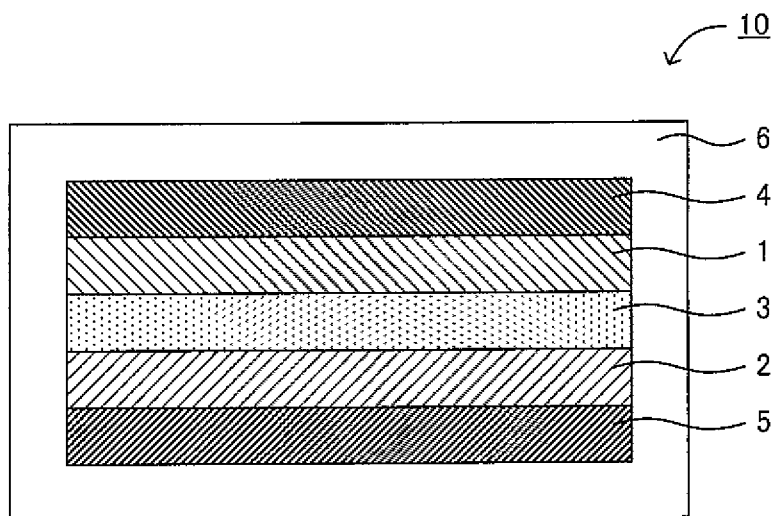
上段: 本発明の硫化物固体電解質材料  
 下段: 従来の硫化物固体電解質材料



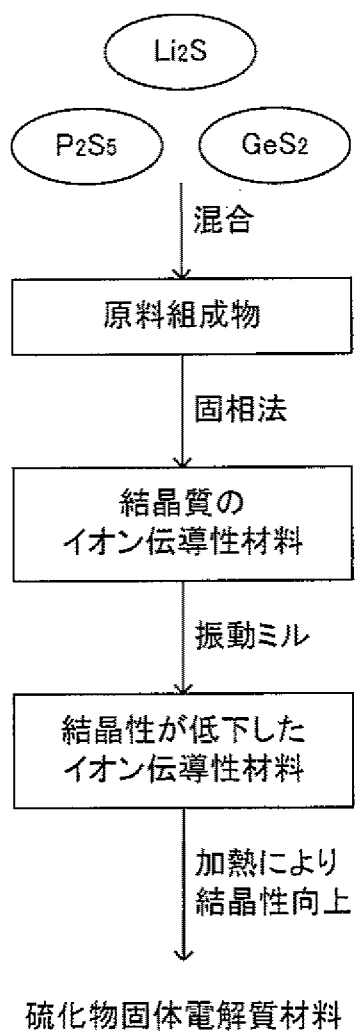
[図2]



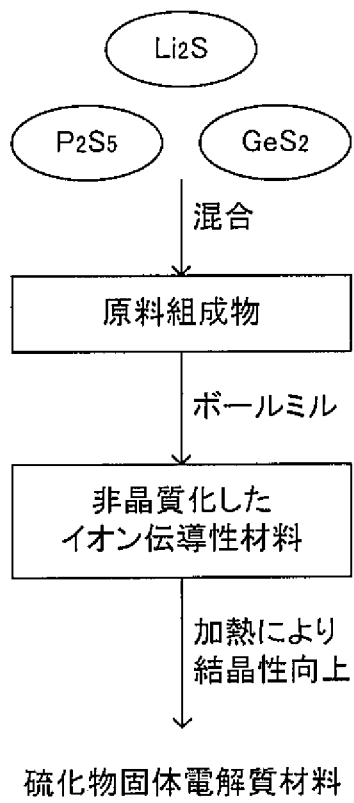
[図3]



[図4]

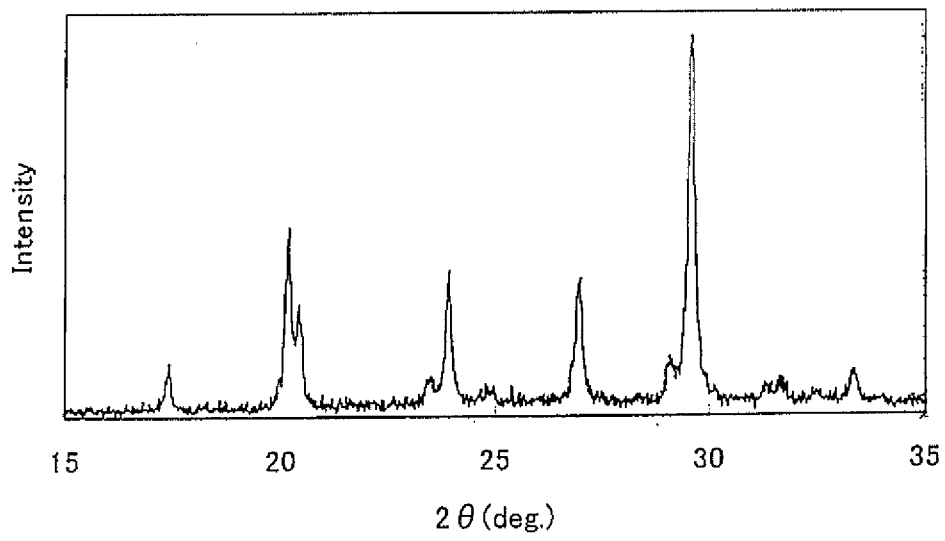


[図5]

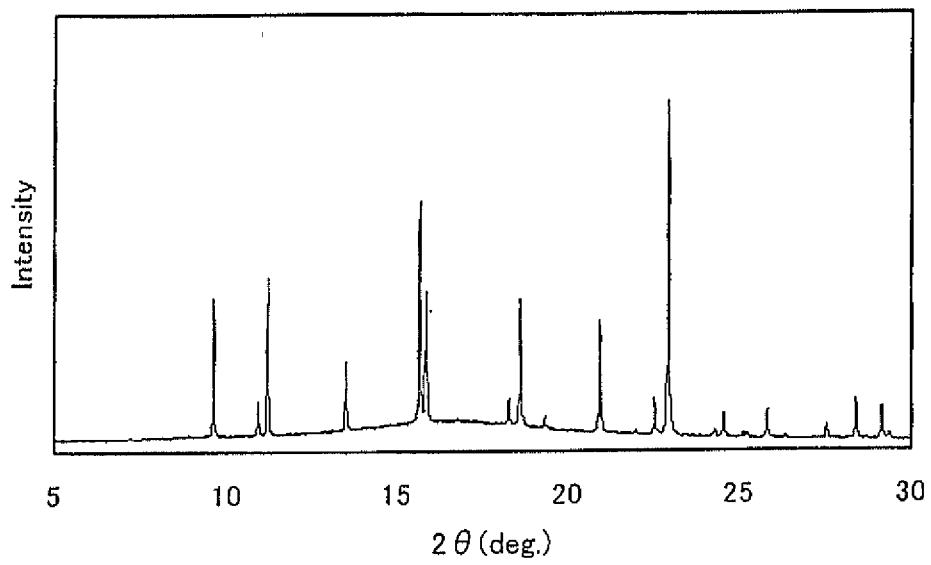


[圖6]

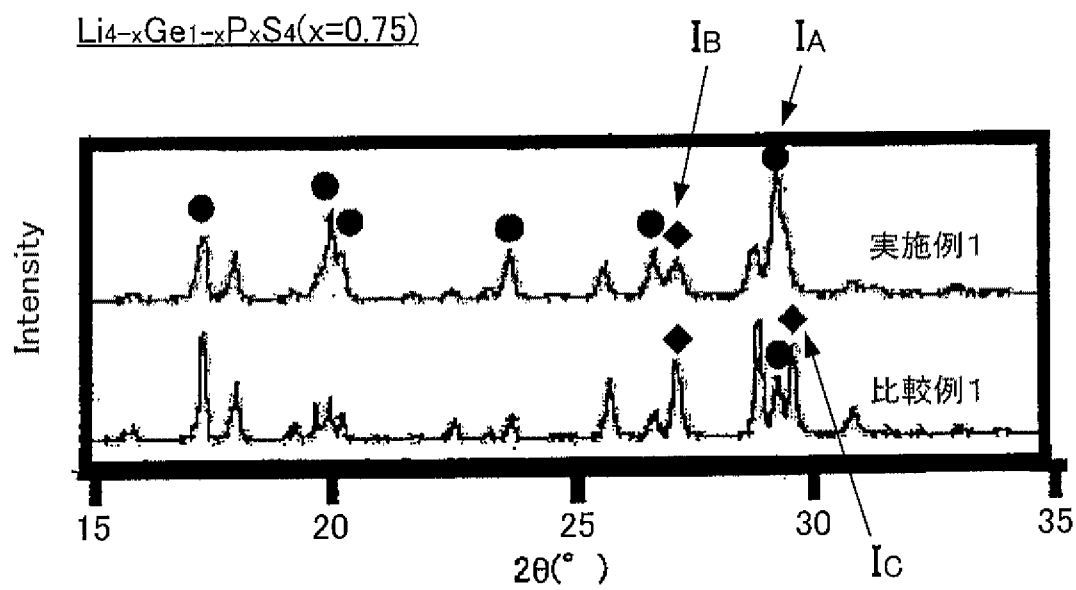
(a)



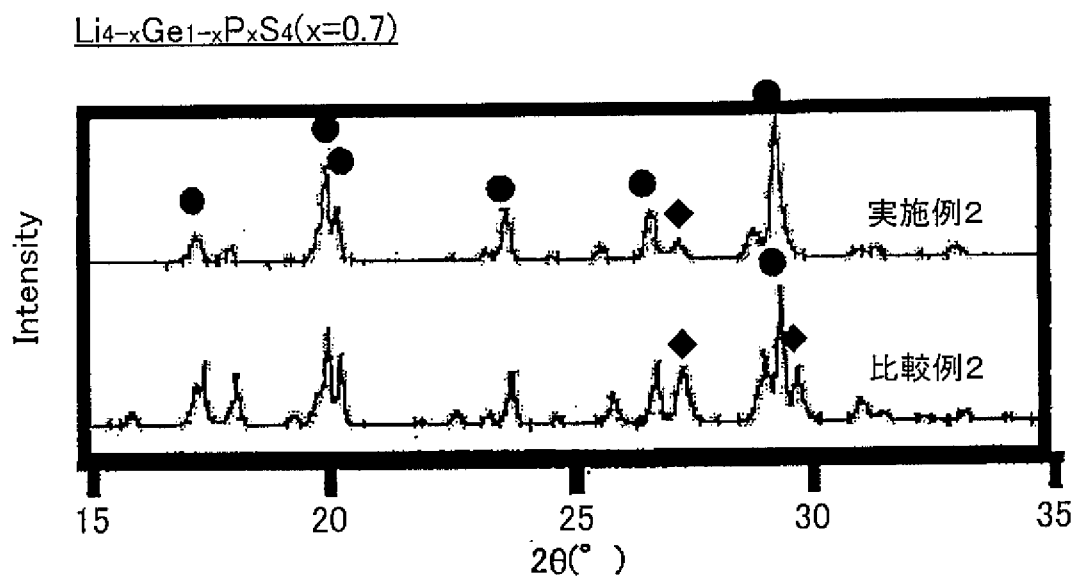
(b)



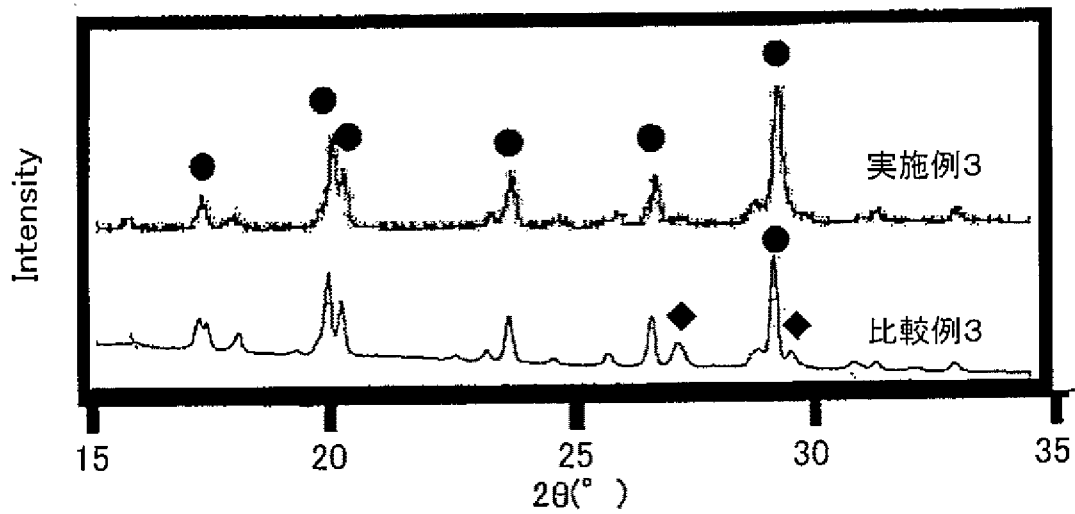
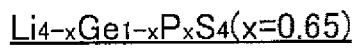
[図7]



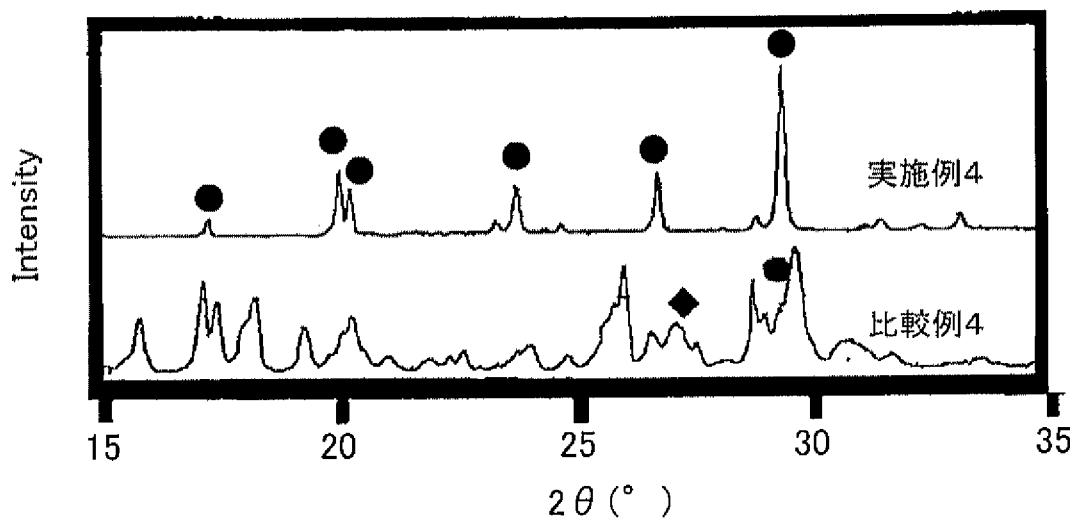
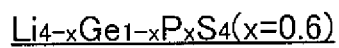
[図8]



[图9]

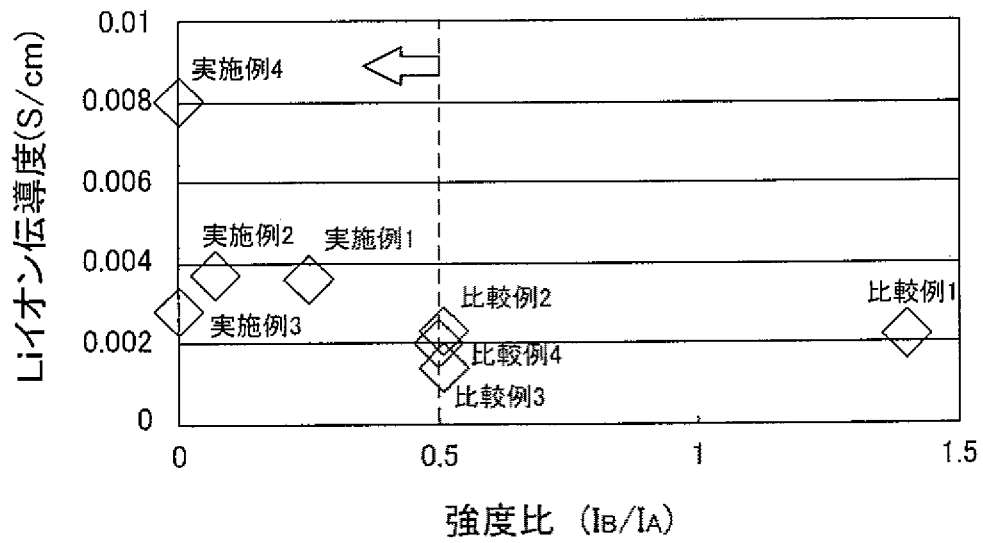


[图10]

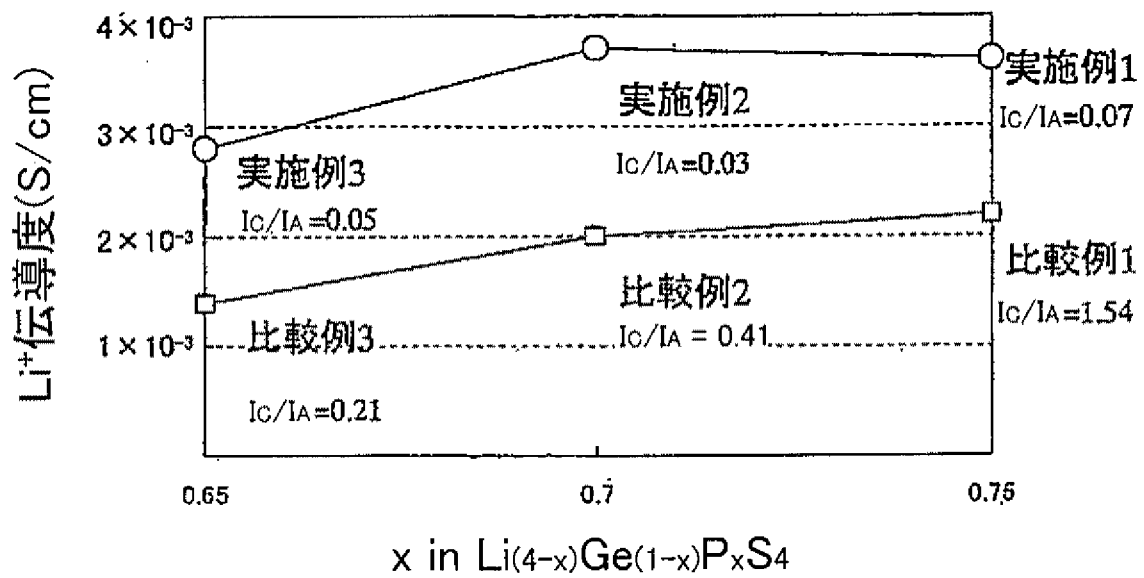




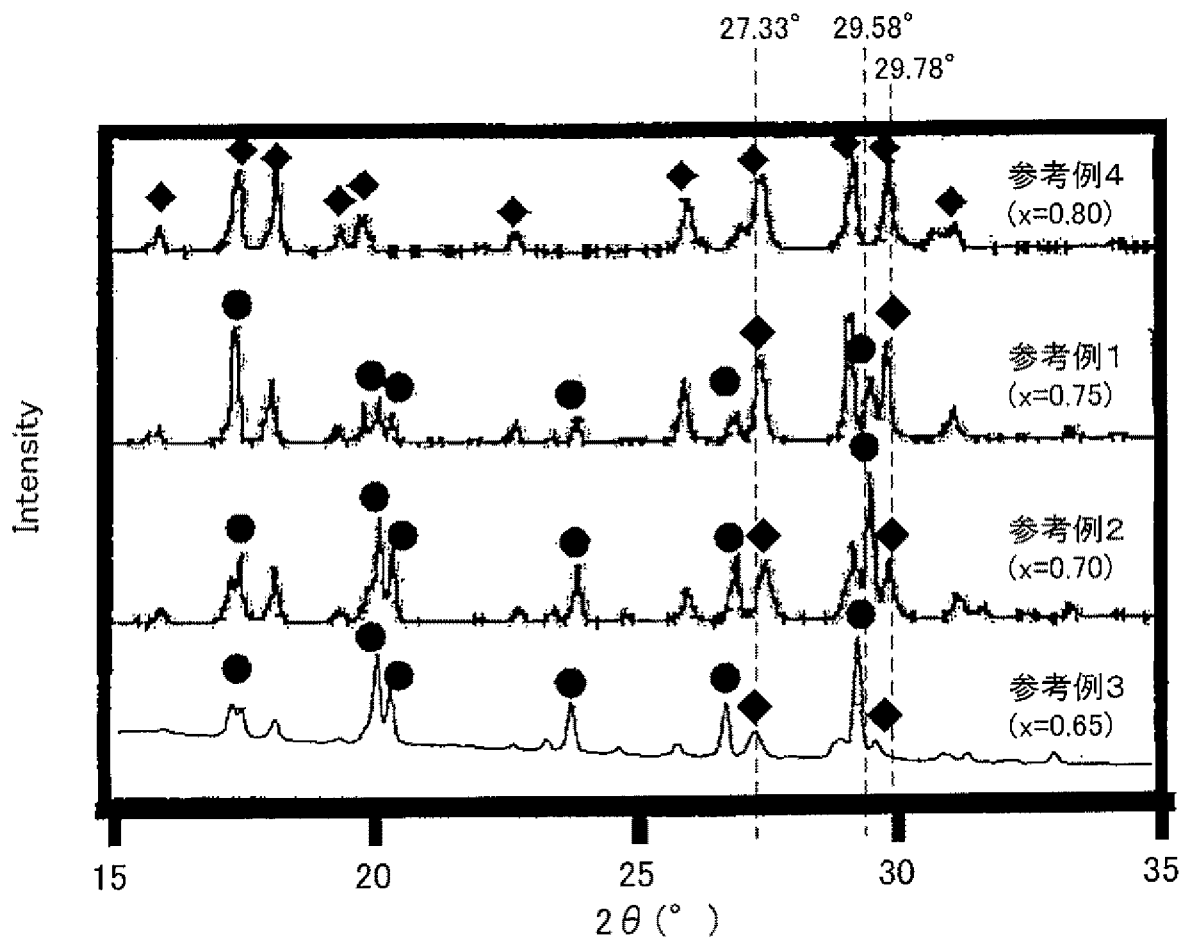
[図11]



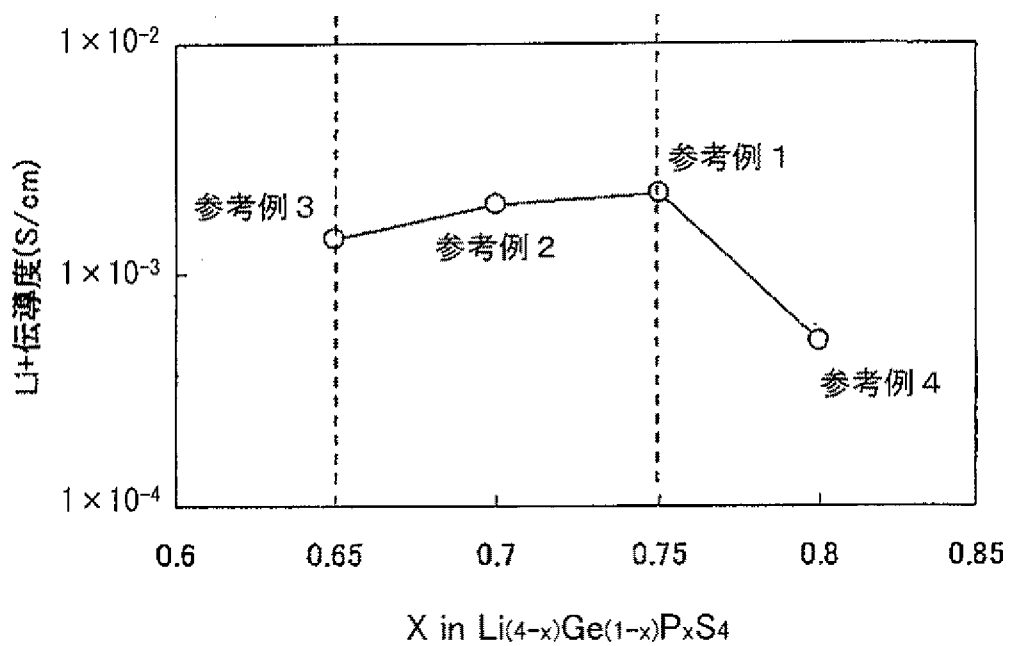
[図12]



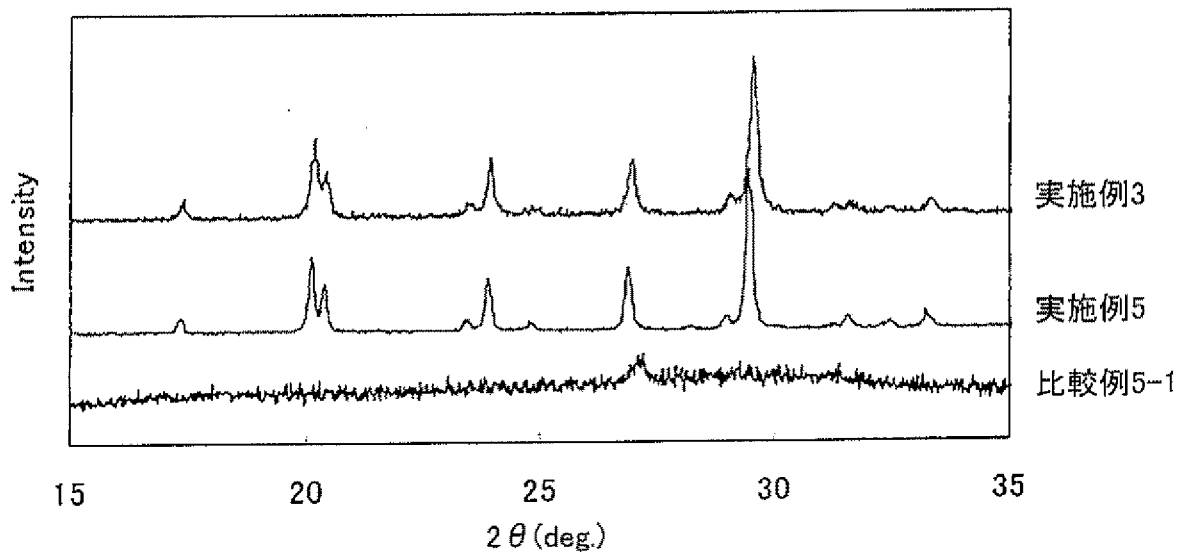
[图13]



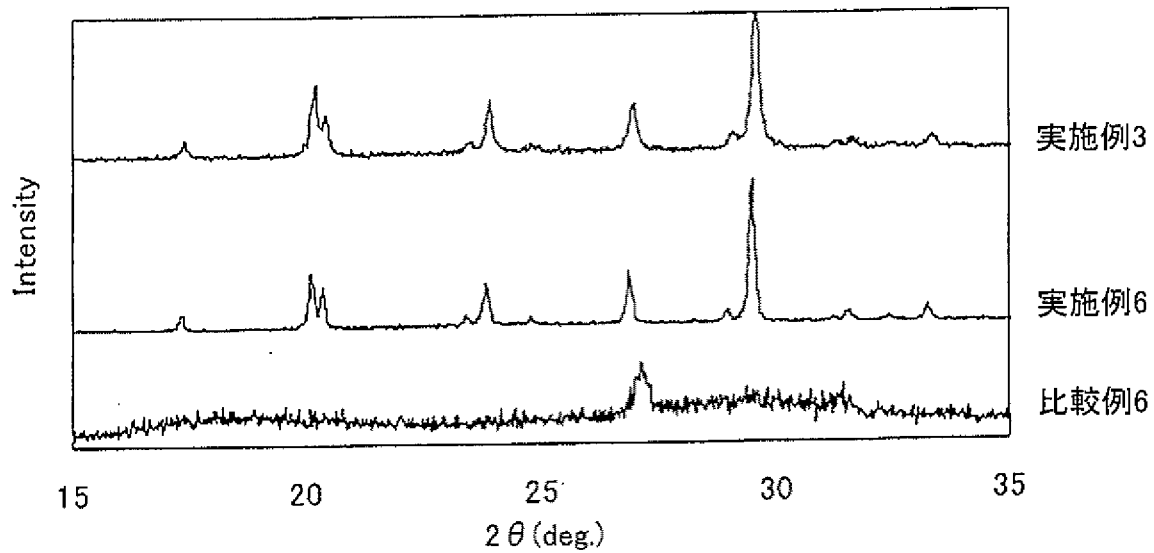
[图14]



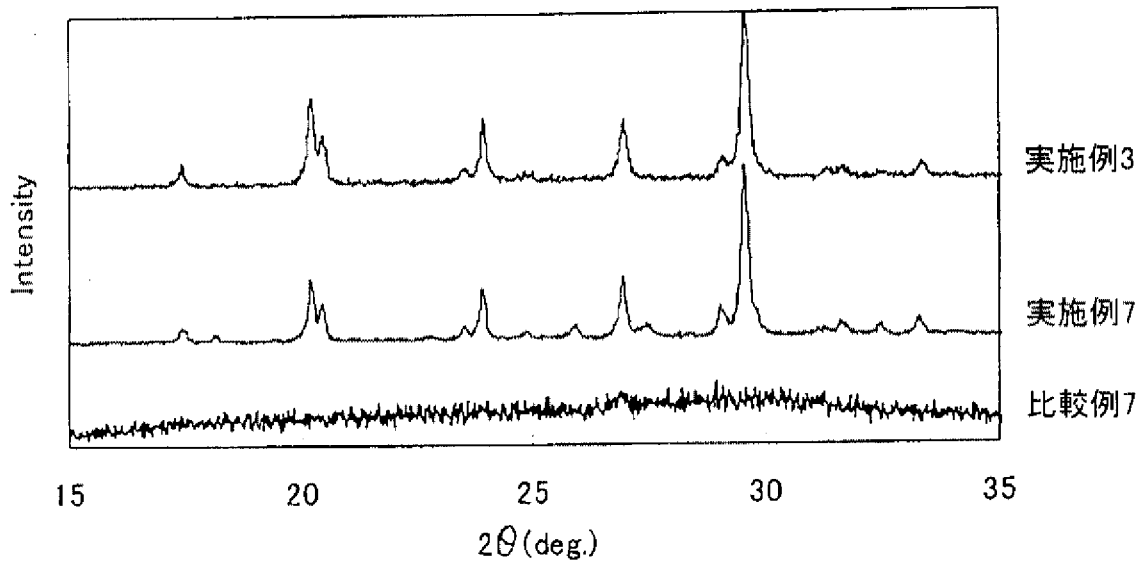
[圖15]



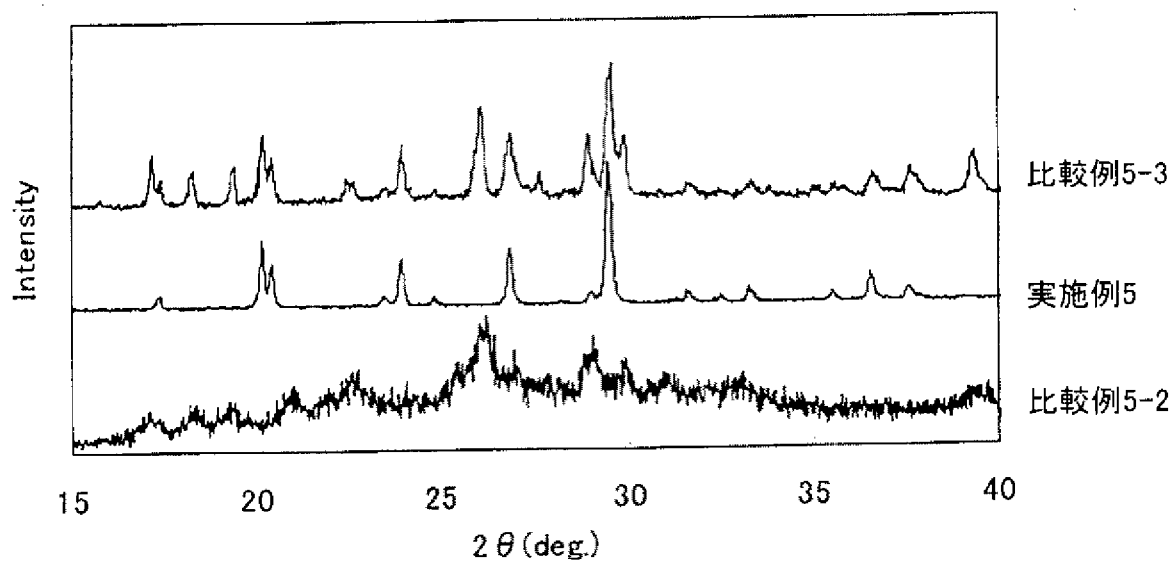
[圖16]



[圖17]

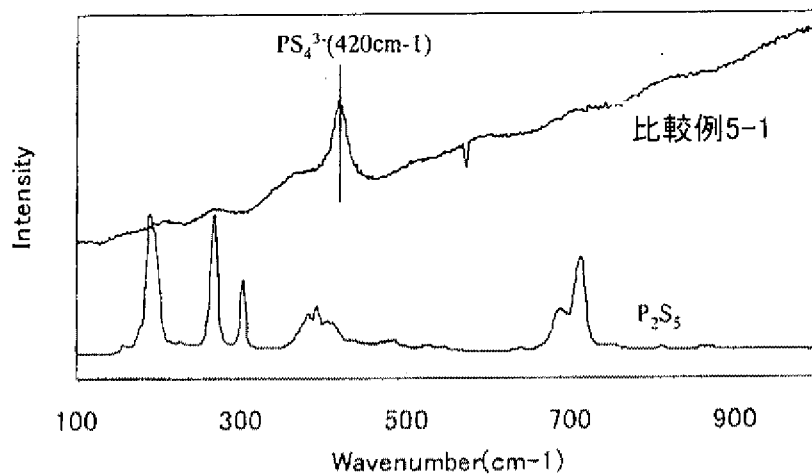


[圖18]

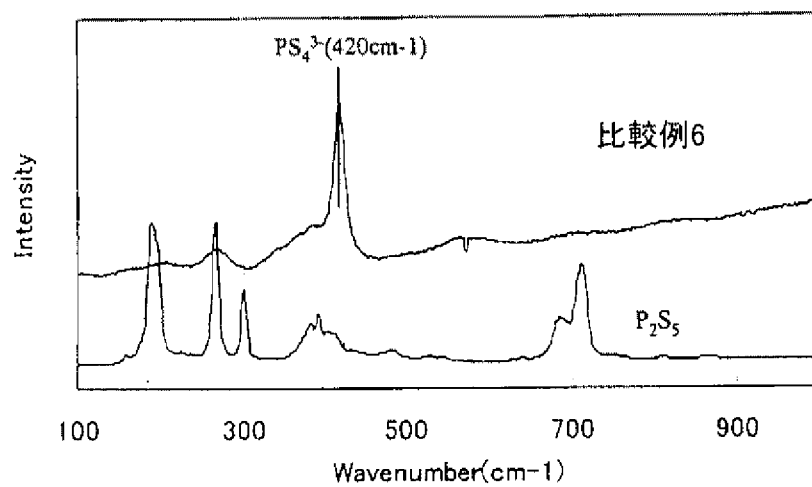


[圖19]

(a)

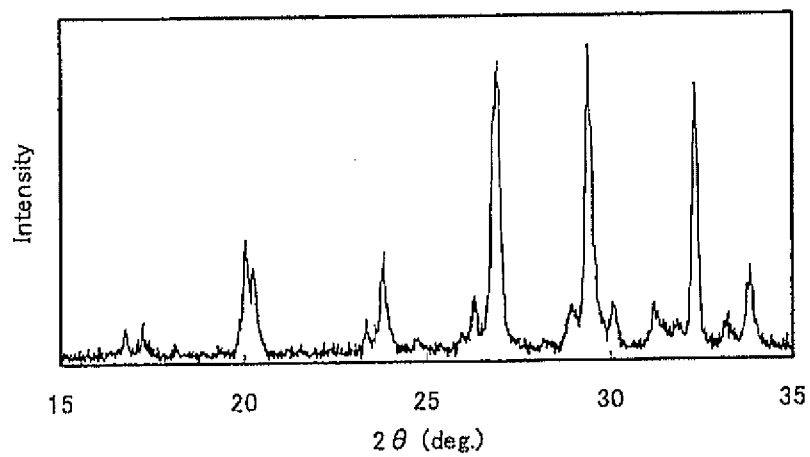


(b)

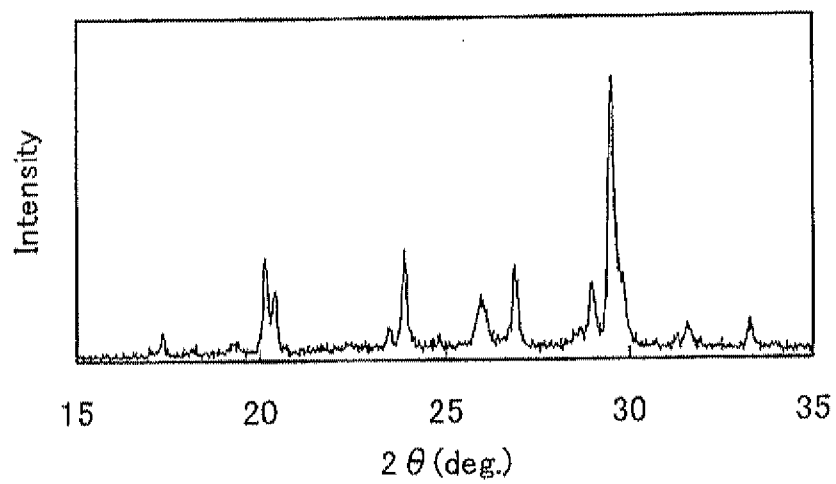


[図20]

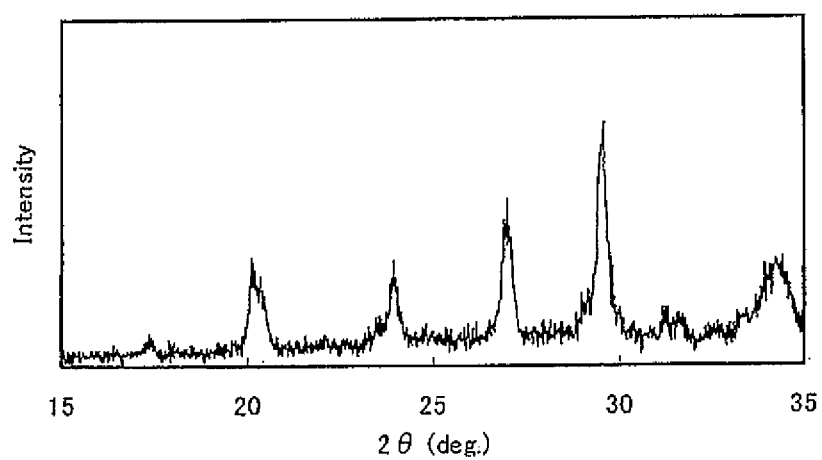
(a) 実施例8



(b) 実施例9

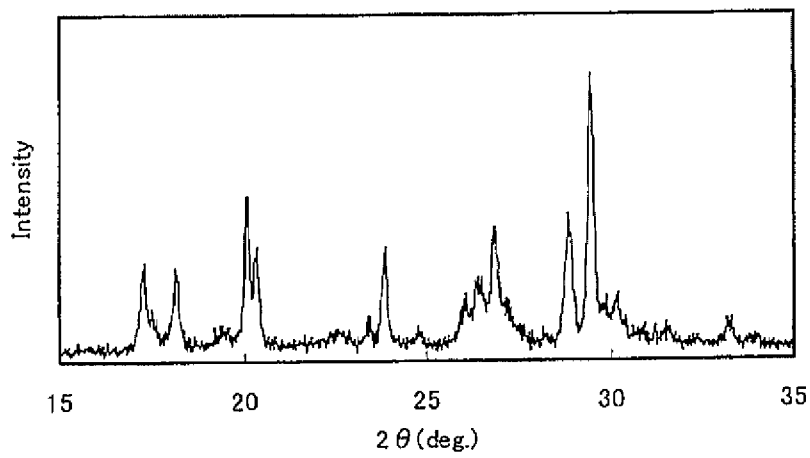


(c) 実施例10

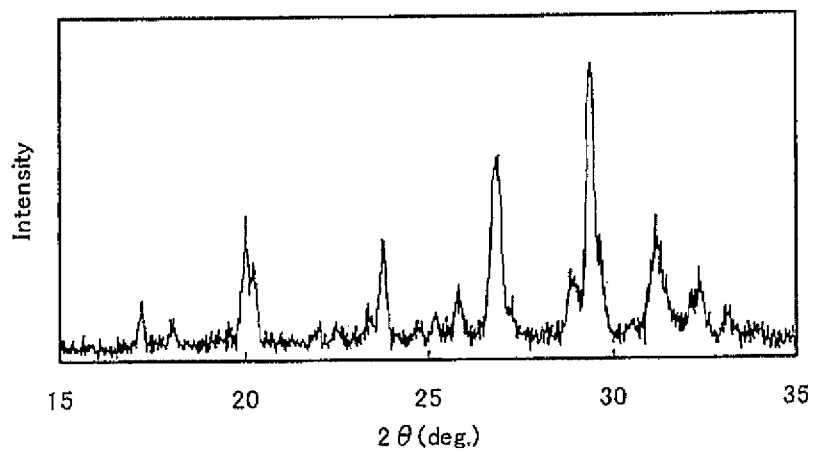


[図21]

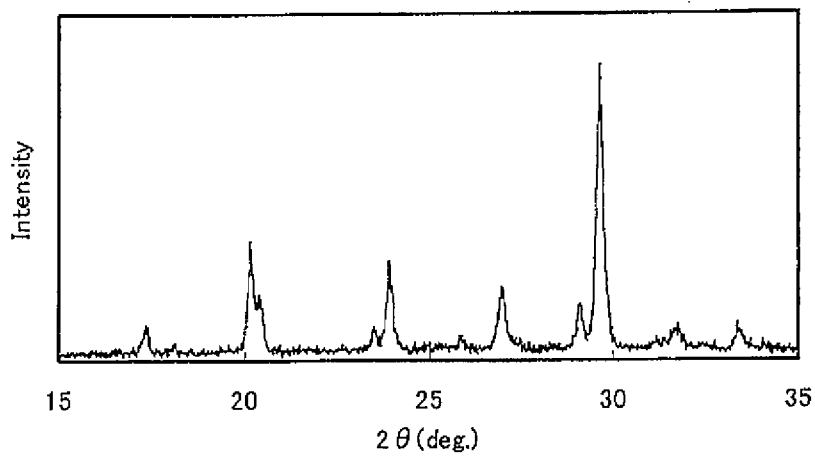
(a) 実施例11



(b) 実施例12



(c) 実施例13



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057421

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/14(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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)

H01M10/0562, C01B25/14, H01B1/06, H01B13/00, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-30889 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims 1, 4; fig. 5; paragraphs [0012], [0017], [0033], [0048] (Family: none)	1, 2, 10, 11, 15, 16 3-9, 12-14, 17
A	JP 2003-22841 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 24 January 2003 (24.01.2003), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2009-93995 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), entire text (Family: none)	1-17

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  
17 June, 2011 (17.06.11)

Date of mailing of the international search report  
28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/14(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562, C01B25/14, H01B1/06, H01B13/00, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

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

CA/REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-30889 A (出光興産株式会社) 2010.02.12, 請求項1, 4, 図5, 段落【0012】, 【0017】, 【0033】, 【0048】 (ファミリーなし)	1, 2, 10, 11, 15, 16 3-9, 12-14, 17
A	JP 2003-22841 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2003.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2009-93995 A (出光興産株式会社) 2009.04.30, 全文 (ファミリーなし)	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.06.2011

国際調査報告の発送日

28.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

4428