

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/063877

発行日 平成29年8月31日 (2017.8.31)

(43) 国際公開日 平成28年4月28日 (2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5H029
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5H050
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

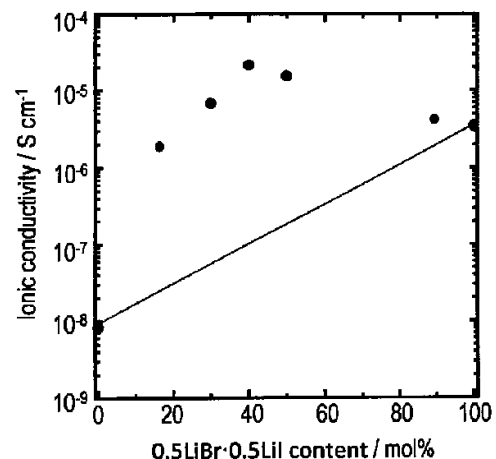
出願番号 特願2016-555235 (P2016-555235)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/079589	
(22) 国際出願日 平成27年10月20日 (2015.10.20)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-215393 (P2014-215393)	(74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日 平成26年10月22日 (2014.10.22)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100159385 弁理士 甲斐 伸二
	(74) 代理人 100163407 弁理士 金子 裕輔
	(74) 代理人 100166936 弁理士 稲本 潔
	(72) 発明者 林 晃敏 大阪府堺市中区学園町1番1号 公立大学 法人大阪府立大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池用の正極、その製造方法及び全固体二次電池

(57) 【要約】

A<sub>2</sub>S・AXで表される正極活物質を含み、前記Aは、アルカリ金属であり、前記Xは、I、Br、Cl、F、BF<sub>4</sub>、BH<sub>4</sub>、SO<sub>4</sub>、BO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>、O、Se、N、P、As、Sb、PF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>、ClO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>COO、N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>及びN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>から選択される全固体二次電池用の正極。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$A_2S \cdot AX$ で表される正極活物質を含み、

前記 A は、アルカリ金属であり、

前記 X は、I、Br、Cl、F、 $BF_4$ 、 $BH_4$ 、 $SO_4$ 、 $BO_3$ 、 $PO_4$ 、O、Se、N、P、As、Sb、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $NO_3$ 、 $CO_3$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $CF_3COO$ 、 $N(SO_2F)_2$ 及び $N(CF_3SO_2)_2$ から選択される全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 2】

前記アルカリ金属が、Li又はNaであり

前記 AX は、A が Li の場合、LiI、LiBr、LiCl、LiF、 $LiBF_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2O$ 、 $Li_2Se$ 、 $Li_3N$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3As$ 、 $Li_3Sb$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3COO$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 及び $LiN(CF_3SO_2)_2$ から選択され、A が Na の場合、NaI、NaBr、NaCl、NaF、 $NaBF_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Na_3BO_3$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $Na_2O$ 、 $Na_2Se$ 、 $Na_3N$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3As$ 、 $Na_3Sb$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaCF_3COO$ 、 $NaN(SO_2F)_2$ 及び $NaN(CF_3SO_2)_2$ から選択される請求項 1 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 3】

前記  $A_2S \cdot AX$  が、 $A_2S$  と AX とを 99 : 1 ~ 20 : 80 (モル比) の割合で含む請求項 1 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 4】

更に炭素材料からなる導電材を、前記正極活物質 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部の割合で含む請求項 1 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 5】

前記全固体二次電池が正極、固体電解質層及び負極の積層体であり、前記固体電解質層が  $A_2S \cdot M_xS_y$  (A は上記と同様、M は P、Si、Ge、B、Al、Ga から選択され、x 及び y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える整数である) を電解質として含み、前記正極が、前記電解質を含まない請求項 1 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の正極の製造方法であり、 $A_2S$  と AX とをメカニカルミリング処理に付すことで  $A_2S \cdot AX$  を得る全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 7】

前記メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて、50 ~ 700 回転/分、0.1 ~ 30 時間、1 ~ 100 kWh / 1 kg ( $A_2S$  と AX の合計量) の条件下で行われる請求項 6 に記載の全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 8】

前記正極が更に炭素材料からなる導電材を含み、前記正極が、 $A_2S \cdot AX$  と導電材とをメカニカルミリング処理に付すことで得られる請求項 6 に記載の全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載の正極と、 $A_2S \cdot M_xS_y$  (A は上記と同様、M は P、Si、Ge、B、Al、Ga から選択され、x 及び y は、M の種類に応じて、化学量論比を与える整数である) で表される固体電解質層とを含む全固体二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、全固体二次電池用の正極、その製造方法及び全固体二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極、その製造方法及び全固体二次電池に関する。

10

20

30

40

50

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次電池は、高電圧、高容量を有するため、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ノートパソコン、電気自動車等の電源として多用されている。一般に流通しているリチウム二次電池は、電解質として、電解塩を非水系溶媒に溶解した液状電解質を使用している。非水系溶媒には、可燃性の溶媒が多く含まれているため、安全性の確保が望まれている。

安全性を確保するために、非水系溶媒を使用せずに、電解質を固体材料から形成する、いわゆる固体電解質を使用した全固体リチウム二次電池が提案されている。この電池の正極には、正極活物質、導電材、電解質等の様々な成分が含まれている。これら成分の内、正極活物質として  $Li_2S$  が、その理論容量の高さから注目されている。

ところで、 $Li_2S$  それ自体はイオン伝導性が低いため、正極活物質として使用するには、導電成分を含ませる必要がある。そこで、本発明の発明者等は、 $Li_2S$  と、導電材としてのアセチレンブラックと、固体電解質としての  $Li_2S \cdot P_2S_5$  とを含む正極を提案している（第53回電池討論会講演要旨集、p555（2012）：非特許文献1）。

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0003】

【非特許文献1】53回電池討論会講演要旨集、p555（2012）

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

上記非特許文献1の正極では、 $Li_2S$  と、アセチレンブラックと、 $Li_2S \cdot P_2S_5$  とを25：25：50の重量比で含んでいる。この正極を使用した電池は、ある程度の高い充放電容量を保持しているとされている。しかし、更なる容量向上の観点から、正極活物質としての  $Li_2S$  の正極中での割合を可能な限り多くすることが望まれていた。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明の発明者等は、充放電容量を更に向上するために正極の構成部材について鋭意検討した結果、 $Li_2S$  をリチウムイオン二次電池で有機電解液の支持電解質として通常使用されているリチウム塩と複合化させることで、 $Li_2S$  の正極中での割合を増やしても、イオン伝導性を低下させることはなく、充放電容量を向上できることを見出し本発明に至った。この向上の傾向は、 $Na_2S$  に対するナトリウム塩でも同様であることを発明者等は見出ししている。

## 【0006】

かくして本発明によれば、 $A_2S \cdot AX$  で表される正極活物質を含み、

前記Aは、アルカリ金属であり、

前記Xは、I、Br、Cl、F、 $BF_4$ 、 $BH_4$ 、 $SO_4$ 、 $BO_3$ 、 $PO_4$ 、O、Se、N、P、As、Sb、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $NO_3$ 、 $CO_3$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $CF_3COO$ 、 $N(SO_2F)_2$  及び  $N(CF_3SO_2)_2$  から選択される全固体二次電池用の正極が提供される。

## 【0007】

更に、本発明によれば、上記正極の製造方法であり、 $A_2S$  とAXとをメカニカルミリング処理に付すことで  $A_2S \cdot AX$  を得る全固体二次電池用の正極の製造方法が提供される。

更に、本発明によれば、上記正極と、 $A_2S \cdot M_xS_y$ （Aは上記と同様、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である）で表される固体電解質層とを含む全固体二次電池が提供される。

## 【発明の効果】

## 【0008】

10

20

30

40

50

本発明によれば、高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極、その製造方法及び、その正極を含む全固体二次電池を提供できる。

更に、アルカリ金属が、Li又はNaであり

前記AXは、AがLiの場合、LiI、LiBr、LiCl、LiF、LiBF<sub>4</sub>、LiBH<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>Se、Li<sub>3</sub>N、Li<sub>3</sub>P、Li<sub>3</sub>As、Li<sub>3</sub>Sb、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>COO、LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>及びLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>から選択され、AがNaの場合、NaI、NaBr、NaCl、NaF、NaBF<sub>4</sub>、NaBH<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Na<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>Se、Na<sub>3</sub>N、Na<sub>3</sub>P、Na<sub>3</sub>As、Na<sub>3</sub>Sb、NaPF<sub>6</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、NaClO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、NaCF<sub>3</sub>COO、NaN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>及びNaN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>から選択される場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極を提供できる。

また、A<sub>2</sub>S・AXが、A<sub>2</sub>SとAXとを99：1～20：80（モル比）の割合で含む場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極を提供できる。

更に、炭素材料からなる導電材を、正極活物質100重量部に対して、0.1～50重量部の割合で含む場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極を提供できる。

また、全固体二次電池が正極、固体電解質層及び負極の積層体であり、固体電解質層がA<sub>2</sub>S・M<sub>x</sub>S<sub>y</sub>（Aは上記と同様、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である）を電解質として含み、正極が、電解質を含まない場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極を提供できる。

メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて、50～700回転/分、0.1～30時間、1～100kWh/kg（A<sub>2</sub>SとAXの合計量）の条件下で行われる場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極の製造方法を提供できる。

正極が更に炭素材料からなる導電材を含み、正極が、A<sub>2</sub>S・AXと導電材とをメカニカルミリング処理に付すことで得られる場合、より高い充放電容量を有する全固体二次電池用の正極の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1の正極のXRDパターンである。

【図2】実施例1の正極の半値幅及び格子定数と0.5LiBr・0.5LiI含量との関係を示すグラフである。

【図3】実施例1の正極の導電率と0.5LiBr・0.5LiI含量との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1の二次電池のセル電位と充放電容量との関係を示すグラフである。

【図5】実施例2の正極のXRDパターンである。

【図6】実施例2の正極の半値幅及び格子定数とLiI含量との関係を示すグラフである。

【図7】実施例2の正極の導電率とLiI含量との関係を示すグラフである。

【図8】実施例2の二次電池のセル電位と充放電容量との関係を示すグラフである。

【図9】実施例3の正極のXRDパターンである。

【図10】実施例3の正極の半値幅及び格子定数を示すグラフである。

【図11】実施例3の正極の導電率を示すグラフである。

【図12】実施例4の二次電池のセル電位と充電容量との関係を示すグラフである。

【図13】実施例5の正極のXRDパターンである。

【図14】実施例5の二次電池のセル電位と充放電容量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

## (1) 全固体二次電池用の正極

全固体二次電池用正極は、正極活物質としての $A_2S \cdot AX$ を含む。ここで、 $A_2S \cdot AX$ は、それから $A_2S$ と $AX$ とを単離し難い $A_2S$ と $AX$ との複合体を意味する。

## (正極活物質)

正極活物質としての $A_2S \cdot AX$ において、 $A$ は、アルカリ金属であり、具体的には $Li$ 又は $Na$ である。全固体二次電池は、 $A$ が $Li$ の場合、全固体リチウム二次電池を意味し、 $A$ が $Na$ の場合、全固体ナトリウム二次電池を意味する。

## 【0011】

$X$ は、 $I$ 、 $Br$ 、 $Cl$ 、 $F$ 、 $BF_4$ 、 $BH_4$ 、 $SO_4$ 、 $BO_3$ 、 $PO_4$ 、 $O$ 、 $Se$ 、 $N$ 、 $P$ 、 $As$ 、 $Sb$ 、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $NO_3$ 、 $CO_3$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $CF_3COO$ 、 $N(SO_2F)_2$ 及び $N(CF_3SO_2)_2$ から選択できる。

また、 $AX$ は、 $A$ が $Li$ の場合、 $LiI$ 、 $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $LiF$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2O$ 、 $Li_2Se$ 、 $Li_3N$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3As$ 、 $Li_3Sb$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3COO$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 及び $LiN(CF_3SO_2)_2$ から選択され、 $A$ が $Na$ の場合、 $NaI$ 、 $NaBr$ 、 $NaCl$ 、 $NaF$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Na_3BO_3$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $Na_2O$ 、 $Na_2Se$ 、 $Na_3N$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3As$ 、 $Na_3Sb$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaN_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaCF_3COO$ 、 $NaN(SO_2F)_2$ 及び $NaN(CF_3SO_2)_2$ から選択できる。なお、 $AX$ は、これら例示から1つ選択されてもよく、2つ以上選択されてもよい。

## 【0012】

上記 $AX$ の内、 $A$ が $Li$ の場合、 $LiBF_4$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、 $LiCl$ 、 $LiBH_4$ が好ましく、 $A$ が $Na$ の場合、 $NaBF_4$ 、 $NaBr$ 、 $NaI$ 、 $NaCl$ 、 $NaBH_4$ が好ましい。

## 【0013】

$A_2S \cdot AX$ は、 $A_2S$ と $AX$ とを99:1~20:80(モル比)の割合で含むことが好ましい。 $A_2S$ のモル比が99より大きい場合、イオン伝導性が低下して、正極として機能しないことがある。20より小さい場合、充放電容量を向上し難いことがある。より好ましいモル比は、40:60~95:5であり、更に好ましいモル比は、50:50~90:10であり、特に好ましいモル比は、60:40~80:20である。ここで、 $AX$ が2つ以上選択されている場合、選択された個々の $AX$ が、正極活物質中に少なくとも含まれていさえすれば、それらの含有割合は特に限定されない。ここで、 $AX$ として $LiBr$ と $LiI$ とを選択した場合、それらのモル比は、更なる充放電容量向上の観点から、25:75~75:25であることが好ましい。

## 【0014】

## (導電材)

正極には導電材が含まれていてもよい。導電材としては、特に限定されず、アセチレンブラック( $AB$ )、デンカブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックやカーボンナノチューブ、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長カーボンファイバ( $VGCF$ )等の二次電池の分野で導電材として使用されている炭素材料が挙げられる。

## 【0015】

導電材は、正極活物質100重量部に対して、0.1~50重量部の割合で含まれることが好ましい。0.1重量部未満である場合、正極へ移動可能な電子の量が減ることで、十分な充放電容量が得られないことがある。50重量部より多い場合、正極活物質の正極に占める量が相対的に少なくなり、充放電容量が低下することがある。より好ましい導電材の量は、10~30重量部である。

## 【0016】

## (その他の成分)

正極活物質及び導電材以外に、全固体二次電池に通常使用されている成分を含んでいて

もよい。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の活物質が挙げられる。これら活物質は、酸化物や硫化物による被膜を備えていてもよい。被膜を形成する方法としては、例えば、被膜の前駆体溶液中に活物質を浸漬し、次いで熱処理する方法、被膜の前駆体溶液を活物質に噴霧し、次いで熱処理する方法等が挙げられる。

また、結着材が含まれていてもよい。結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

#### 【0017】

なお、正極には、正極総重量あたりの更なる充放電容量向上の観点から、全固体二次電池の固体電解質層に通常含まれている電解質としての $\text{A}_2\text{S} \cdot \text{M}_x\text{S}_y$ （Aは上記と同様、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である）を含まないことが好ましい。具体的な $\text{M}_x\text{S}_y$ としては、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 等が挙げられる。 $\text{A}_2\text{S} \cdot \text{M}_x\text{S}_y$ は、AがLiの場合、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ を意味する。全固体二次電池が正極、固体電解質層及び負極の積層体であり、前記固体電解質層が $\text{A}_2\text{S} \cdot \text{M}_x\text{S}_y$ （Aは上記と同様、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である）を電解質として含み、前記正極が、前記電解質を含まない

10

#### 【0018】

##### (2) 正極の製造方法

正極の製造方法には、 $\text{A}_2\text{S}$ とAXとをメカニカルミリング処理に付すことで $\text{A}_2\text{S} \cdot \text{A}X$ を得る工程が含まれる。

20

原料としての $\text{A}_2\text{S}$ とAXとは、特に限定されず、市販の物を使用できる。 $\text{A}_2\text{S}$ とAXとは、純度ができるだけ高いものを使用することが好ましい。更に、 $\text{A}_2\text{S}$ とAXとの形状は、特に限定されず、粒状、塊状等の種々の形状が挙げられる。

#### 【0019】

メカニカルミリング処理は、原料を十分混合できさえすれば、処理装置及び処理条件には特に限定されない。

処理装置としては、通常ボールミルが使用できる。ボールミルは、大きな機械的エネルギーが得られるため好ましい。ボールミルの中でも、遊星型ボールミルは、ポットが自転回転すると共に、台盤が公転回転するため、高い衝撃エネルギーを効率よく発生させることができるので、好ましい。

30

#### 【0020】

処理条件は、使用する処理装置に応じて適宜設定できる。例えば、ボールミルを使用する場合、回転速度が大きいほど及び/又は処理時間が長いほど、原料を均一に混合・反応できる。具体的には、遊星型ボールミルを使用する場合、50～700回転/分の回転速度、0.1～30時間の処理時間、1～100kWh/1kg（ $\text{A}_2\text{S}$ とAXの合計量）の条件が挙げられる。より好ましい処理条件としては、200～600回転/分の回転速度、1～20時間の処理時間、6～50kWh/1kg（ $\text{A}_2\text{S}$ とAXの合計量）が挙げられる。

40

メカニカルミリング処理は、乾式でも、湿式でもよい。

#### 【0021】

ここで、正極が導電材や他の成分を含む場合、導電材や他の成分は、例えば、

(a)  $\text{A}_2\text{S}$ 、AX、導電材及び他の成分の混合物をメカニカルミリング処理に付す方法  
(b)  $\text{A}_2\text{S}$ とAXとをメカニカルミリング処理に付した後、 $\text{A}_2\text{S} \cdot \text{A}X$ 、導電材及び他の成分の混合物をメカニカルミリング処理に付す方法  
等により、正極に含ませ得る。

#### 【0022】

混合された原料は、例えばプレス成形することで、ペレット状の正極（成形体）とすることができる。ここで、正極は、アルミニウムや銅等の金属板からなる集電体上に形成さ

50

れていてもよい。

【0023】

(3) 全固体二次電池

全固体二次電池は、上記正極、電解質層及び負極を備えている。全固体二次電池は、例えば、正極、電解質層及び負極とを積層し、プレスすることにより得ることができる。

(電解質層)

電解質層を構成する電解質には、特に限定されず、全固体二次電池に通常使用される電解質をいずれも使用できる。例えば、 $A_2S \cdot M_xS_y$  (Aは上記と同様、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える整数である) で表される電解質が挙げられる。

$A_2S$ は、 $Li_2S$ 又は $Na_2S$ である。

【0024】

$M_xS_y$ 中、MはP、Si、Ge、B、Al、Gaから選択され、x及びyは、Mの種類に応じて、化学量論比を与える数である。Mとして使用可能な6種の元素は、種々の価数を取り得、その価数に応じてx及びyを設定できる。例えばPは3価及び5価、Siは4価、Geは2価及び4価、Bは3価、Alは3価、Gaは3価を取り得る。具体的な $M_xS_y$ としては、 $P_2S_5$ 、 $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $B_2S_3$ 、 $Al_2S_3$ 、 $Ga_2S_3$ 等が挙げられる。これら具体的な $M_xS_y$ は、1種のみ使用してもよく、2種以上併用してもよい。この内、 $P_2S_5$ が特に好ましい。

【0025】

更に、 $A_2S$ と $M_xS_y$ とのモル比は、50:50~90:10であることが好ましく、67:33~80:20であることがより好ましく、70:30~80:20であることが更に好ましい。

電解質には、 $A_2S \cdot M_xS_y$ 以外に、 $LiI$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $NaI$ 、 $Na_3PO_4$ 等の他の電解質が含まれていてもよい。

【0026】

なお、電解質層中、 $A_2S \cdot M_xS_y$ が占める割合は、90重量%以上であることが好ましく、全量であることがより好ましい。電解質層の厚さは、5~500 $\mu m$ であることが好ましく、20~100 $\mu m$ であることがより好ましい。電解質層は、例えば、電解質をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。

【0027】

(負極)

負極は、特に限定されず、全固体二次電池に通常使用される負極をいずれも使用できる。負極は、負極活物質のみからなってもよく、結着材、導電材、電解質等と混合されていてもよい。

負極活物質としては、In、Sn等の金属、それらの合金、グラファイト、ハードカーボン、 $SnO$ 、 $TiO_2$ 等の種々の遷移金属酸化物等が挙げられる。また、LiやNa、 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、 $Na_2Ti_3O_7$ 、 $Na_{15}Sn_4$ のようなLiもしくはNaを含む負極活物質を使用することも可能である。

【0028】

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等が挙げられる。

導電材としては、天然黒鉛、人工黒鉛、AB、VGCf、カーボンナノチューブ、活性炭等が挙げられる。

電解質としては、電解質層に使用される電解質が挙げられる。

【0029】

負極は、例えば、負極活物質及び、任意に結着材、導電材、電解質等を混合し、得られた混合物をプレスすることで、ペレット状として得ることができる。また、負極活物質として金属又はその合金からなる金属シート(箔)を使用する場合、そのまま使用可能である。

10

20

30

40

50

負極は、アルミニウム又は銅等の集電体の上に形成されていてもよい。

【実施例】

【0030】

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限されるものではない。

実施例 1

$\text{Li}_2\text{S}$  (出光興産社製：純度99.9%以上)と、 $\text{LiBr}$  (アルドリッチ社製：純度99.9%)と、 $\text{LiI}$  (アルドリッチ社製：純度99.9%)とを、50:25:25のモル比となるように0.3g秤量した。秤量物をメカニカルミリング処理に付すことで、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ を得た。処理装置には、ポット及びボールを備えた遊星型ボールミルであるFritsch社製Pulverisette P-7を使用した。ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、45mlのポット内で直径4mmのボールを160個使用した。処理条件は、室温(約25)、510回転/分、10時間とした。

10

【0031】

得られた $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 10mgをプレス(圧力360MPa)することで直径10mm、厚さ約0.05mmのペレット(正極)を得た。 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ のXRDパターンを図1に示す。図1の下部にはメカニカルミリング処理して得られた $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ のXRDパターンを記載している。図1中、 $\square$ は $\text{LiI}$ に対応するピークを、 $\triangle$ は $\text{LiBr}$ に対応するピークを、 $\circ$ は $\text{Li}_2\text{S}$ に対応するピークを意味する。

20

【0032】

$\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{LiBr}$ 及び $\text{LiI}$ のモル比を変更すること以外は、上記と同様にして、 $10\text{Li}_2\text{S} \cdot 90(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 、 $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ 、 $80\text{Li}_2\text{S} \cdot 20(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ のペレット(正極)を得た。上記と同様にしてXRDパターンを測定し、結果を図1及び2に示す。

【0033】

図1から $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ は、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ とのモル比にかかわらず、 $\text{LiBr}$ 及び $\text{LiI}$ 由来のピークが見られず、 $\text{Li}_2\text{S}$ 由来のピークのみが見られることが分かる。図2に $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ のXRDパターンにおける $\text{Li}_2\text{S}$ の(111)面のピークの半値幅(FWHM)と格子定数(Lattice constant)を示す。図2では、 $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ の含量の増加に伴い、FWHMと格子定数が増加することを示している。よって、 $\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$ が $\text{Li}_2\text{S}$ の結晶中に取り込まれ、固溶体として存在していることが推測される。

30

【0034】

図3に $\text{Li}_2\text{S} \cdot (0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ の導電率を示す。図3には、メカニカルミリング処理して得られた $\text{Li}_2\text{S}$ のみ、及び $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ のみの導電率も示す。図3において、 $0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI}$ のみの場合、導電率は比較的高いが、 $\text{Li}_2\text{S}$ が含まれていないため充放電容量が期待できない。一方、 $\text{Li}_2\text{S}$ のみの場合、 $\text{Li}_2\text{S}$ 自体の導電性は極めて低いため、リチウムイオンを十分移動させることができない。 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$ とを含むことで、導電率の向上と充放電容量の確保を両立することが期待できる。

40

【0035】

次に、 $60\text{Li}_2\text{S} \cdot 40(0.5\text{LiBr} \cdot 0.5\text{LiI})$ を0.27gと、気相成長炭素繊維(昭和電工社製、以下、VGCf)を0.03gとをメカニカルミリング処理に付した。処理装置は、上記装置を使用し、ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、45mlのポット内で直径4mmのボールを160個使用した。処理条件は、室温(約25)、510回転/分、10時間とした。

50



処理後の  $60 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 40 (0.5 \text{ LiBr} \cdot 0.5 \text{ LiI})$  と VGC F との複合体  $10 \text{ mg}$  をプレス (圧力  $360 \text{ MPa}$ ) することで直径  $10 \text{ mm}$ 、厚さ約  $0.05 \text{ mm}$  のペレット (正極) を得た。

【0036】

$\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$  からなる固体電解質 (以下 SE、 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{P}_2\text{S}_5$  とのモル比  $80:20$ )  $80 \text{ mg}$  をプレス (圧力  $360 \text{ MPa}$ ) することで直径  $10 \text{ mm}$ 、厚さ約  $0.7 \text{ mm}$  のペレット (電解質層、SE) を得た。使用した SE は、以下の方法で合成した。

【0037】

$\text{Li}_2\text{S}$  (出光興産社製: 純度  $99.9\%$  以上) 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  (アルドリッチ社製純度  $99\%$ ) を  $80:20$  のモル比で  $1 \text{ g}$  秤量し、遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理することで、SE を得た。遊星型ボールミルは、Fritsch 社製 Pulverisette P-7 を使用し、ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、 $45 \text{ ml}$  のポット内に直径  $4 \text{ mm}$  のボールが  $500$  個入っているミルを使用した。乾式メカニカルミリング処理は、 $510 \text{ rpm}$  の回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で  $10$  時間行った。なお、この合成法は、Akitooshi Hayashi et al., Journal of Non-Crystalline Solids  $356 (2010) 2670-2673$  の Experimental の記載に準じている。

10

【0038】

負極には、厚さ  $0.1 \text{ mm}$  のインジウム箔を使用した。

20

上記正極及び電解質層を積層し、ステンレススチール製集電体で挟み、プレス (圧力  $360 \text{ MPa}$ ) した後、電解質層側に負極を挿入してから再度プレス (圧力  $120 \text{ MPa}$ ) することで全固体リチウム二次電池を得た。

【0039】

得られた二次電池 (セル) を、 $25^\circ\text{C}$  下、 $0.064 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で充放電を  $1$  サイクル行った場合のセル電位と充放電容量との関係を図 4 に示す。図 4 において、左側の縦軸は  $\text{Li} \cdot \text{In}$  対極に対する電位を示す。図 4 から約  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  を超える可逆容量が得られることが分かる。

【0040】

実施例 2

30

$\text{LiBr} \cdot \text{LiI}$  の代わりに  $\text{LiI}$  のみを使用すること以外は、実施例 1 と同様にして、種々のモル比の  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$  を得た。得られた  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$  の XRD パターンを図 5 に示す。図 5 中、 $\square$  は  $\text{LiI}$  に対応するピークを、 $\triangle$  は  $\text{Li}_2\text{S}$  に対応するピークを、 $\times$  は内部標準物質として添加された  $\text{Si}$  に対応するピークを意味する。図 5 には、 $\text{Li}_2\text{S}$  のみをメカニカルミリング処理した後の XRD パターンも示す (最上部の  $\text{Li}_2\text{S after MM}$ )。

【0041】

図 5 から  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$  は、 $75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 25 \text{ LiI}$  以外の組成では  $\text{LiI}$  由来のピークが見られず、 $\text{Li}_2\text{S}$  由来のピークのみが見られることが分かる。図 6 に  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$  の XRD パターンにおける  $\text{Li}_2\text{S}$  の  $(111)$  面のピークの半値幅 (FWHM) と格子定数 (Lattice constant) を示す。図 6 では、 $\text{LiI}$  の含量が増えると、半値幅及び格子定数も増えているため、図 6 でも、 $\text{LiI}$  が  $\text{Li}_2\text{S}$  の結晶中に取り込まれ、固溶体として存在していることが推測される。

40

【0042】

図 7 に  $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{LiI}$  の導電率を示す。図 7 には、 $\text{Li}_2\text{S}$  のみの導電率も示す。 $\text{Li}_2\text{S}$  のみの場合、 $\text{Li}_2\text{S}$  自体の導電性は極めて低いため、リチウムイオンを十分移動させることができない。 $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{LiI}$  とを含むことで、導電率の向上と充放電容量の確保を両立することが期待できる。

【0043】

次に、 $80 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 20 \text{ LiI}$  を  $0.21 \text{ g}$  と、アセチレンブラック (電気化学工業

50

社製、以下、A B) を 0.09 g とをメカニカルミリング処理に付して得られた正極を使用すること以外は実施例 1 と同様にして得た全固体リチウム二次電池の 25 °C 下、0.013 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で充放電を 1 サイクル行った場合のセル電位と充放電容量との関係を図 8 に示す。図 8 から約 340 mAh/g<sup>-1</sup> を超える可逆容量が得られることが分かる。一方、Li<sub>2</sub>S と A B からなる正極を用いた場合には充放電が困難であった。よって Li<sub>2</sub>S・Li I はイオン伝導性が高いため、正極へ電解質を添加しなくても全固体電池として充放電が可能となる。

#### 【0044】

##### 実施例 3

LiBr・Li I の代わりに LiNO<sub>3</sub> と LiBF<sub>4</sub> とをそれぞれ使用すること以外は、実施例 1 と同様にして、80Li<sub>2</sub>S・20LiNO<sub>3</sub> 及び 80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> を得た。得られた 80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> の XRD パターンを 80Li<sub>2</sub>S・20Li I の XRD パターンと共に図 9 に示す。○ は Li<sub>2</sub>S に対応するピークを、× は内部標準物質として添加された Si に対応するピークを意味する。図 9 から、80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> は、LiBF<sub>4</sub> に由来するピークが観察されず、80Li<sub>2</sub>S・20Li I よりも、Li<sub>2</sub>S に対応するピークがブロード化していることが分かる。図 10 に 80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> の XRD パターンにおける Li<sub>2</sub>S の (111) 面のピークの半値幅 (FWHM) と格子定数 (Lattice constant) を示す。図 10 には、図 2 の Li<sub>2</sub>S・(0.5LiBr・0.5Li I) の半値幅と格子定数も併せて示す。図 10 から、80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> は、Li<sub>2</sub>S・(0.5LiBr・0.5Li I) と格子定数はほぼ同じであるが、半値幅がかなり大きい。このことから、LiBF<sub>4</sub> は Li<sub>2</sub>S 結晶の格子を広げつつ固溶体として存在することが推測される。

10

20

#### 【0045】

図 11 に 80Li<sub>2</sub>S・20LiNO<sub>3</sub> 及び 80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> の導電率を示す。図 11 には、図 3 の各種モル比の Li<sub>2</sub>S・(0.5LiBr・0.5Li I) 及び 80Li<sub>2</sub>S・20Li I の導電率も示す。図 11 から、80Li<sub>2</sub>S・20LiNO<sub>3</sub> は、80Li<sub>2</sub>S・20(0.5LiBr・0.5Li I) と同程度の導電率を示すことが分かる。80Li<sub>2</sub>S・20LiBF<sub>4</sub> は、80Li<sub>2</sub>S・20(0.5LiBr・0.5Li I) よりも高い導電率を示すことが分かる。

#### 【0046】

##### 実施例 4

Li<sub>2</sub>S、A B 及び実施例 1 と同様にして得た S E とをメカニカルミリング処理に付した (Li<sub>2</sub>S : A B : S E = 25 : 25 : 50 (重量比))。処理装置は、上記 S E 製造装置と同様のものを使用し、投入サンプル量は 1 g、ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、45 ml のポット内で直径 5 mm のボールを 100 個使用した。処理条件は、室温 (約 25 °C)、370 回転/分、2 時間とした。処理物を正極に用いて、実施例 1 と同様にして全固体リチウム二次電池を得た。得られた二次電池を、25 °C 下、0.064 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で充放電を 1 サイクル行った場合のセル電位と充電容量との関係を図 12 に示す。図 12 には、実施例 1 の二次電池のセル電位と正極総重量あたりの充電容量との関係を併せて示す。図 12 から、S E を含まない実施例 1 の二次電池は、S E 含む二次電池より正極総重量あたりの充電容量が大きいことが分かる。

30

40

#### 【0047】

##### 実施例 5

Na<sub>2</sub>S (ナガオ社製：純度 99% 以上) と、Na I (アルドリッチ社製：純度 99.99%) とを、75 : 25 のモル比となるように 0.3 g 秤量した。秤量物を実施例 1 と同じ条件でメカニカルミリング処理に付すことで、75Na<sub>2</sub>S・25Na I を得た。

#### 【0048】

得られた 75Na<sub>2</sub>S・25Na I (10 mg) をプレス (圧力 360 MPa) することで直径 10 mm、厚さ約 0.05 mm のペレットを得た。75Na<sub>2</sub>S・25Na I の XRD パターンを図 13 に示す。図 13 の下部には Na<sub>2</sub>S と Na I の XRD パターンをそ

50

れぞれ記載している。図13から $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{NaI}$ は、主に $\text{Na}_2\text{S}$ 由来のピークが見られており、一部 $\text{NaI}$ 由来のブロードなピークが見られた。 $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ の室温における導電率を測定したところ、 $1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ となり、 $\text{Na}_2\text{S}$ のみの場合の導電率( $2.3 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ )と比べて約4桁高いことがわかった。よって $\text{Na}_2\text{S}$ と $\text{NaI}$ をメカニカルミリング処理に付すことによって、導電率の向上と充放電容量の確保を両立することが期待できる。

#### 【0049】

$\text{Na}_2\text{S}$ 及び $\text{NaI}$ のモル比を変更すること以外は、上記と同様にして、 $65\text{Na}_2\text{S} \cdot 35\text{NaI}$ 、 $70\text{Na}_2\text{S} \cdot 30\text{NaI}$ 、 $80\text{Na}_2\text{S} \cdot 20\text{NaI}$ を得た。上記と同様にしてXRDパターンを測定し、結果を図13に示す。

10

#### 【0050】

次に、 $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ を0.18gと、気相成長炭素繊維(昭和電工社製、以下、VGCF)を0.02gとをメカニカルミリング処理に付した。処理装置は、上記装置を使用し、ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、45mlのポット内で直径4mmのボールを160個使用した。処理条件は、室温(約25)、510回転/分、10時間とした。

処理後の $75\text{Na}_2\text{S} \cdot 25\text{NaI}$ とVGCFとの複合体5mgをプレス(圧力360MPa)することで直径10mm、厚さ約0.03mmのペレット(正極)を得た。

#### 【0051】

$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ からなる固体電解質(以下SE、 $\text{Na}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とのモル比75:25)80mgをプレス(圧力360MPa)することで直径10mm、厚さ約0.7mmのペレット(電解質層)を得た。使用したSEは、以下の方法で合成した。

20

$\text{Na}_2\text{S}$ (ナガオ社製:純度99%以上)及び $\text{P}_2\text{S}_5$ (アルドリッチ社製純度99%)を75:25のモル比で1g秤量し、遊星型ボールミルに投入した。投入後、メカニカルミリング処理し、その後熱処理することで、SEを得た。遊星型ボールミルは、Fritsch社製Pulverisette P-7を使用し、ポット及びボールは酸化ジルコニウム製であり、45mlのポット内に直径4mmのボールが500個入っているミルを使用した。乾式メカニカルミリング処理は、510rpmの回転速度、室温、乾燥窒素グローブボックス内で1.5時間行った。その後、270で1時間熱処理を行ってSEを得た。なお、この合成法は、Akitooshi Hayashi et al., Journal of Power Sources 258 (2014) 420-423のExperimentalの記載に準じている

30

#### 【0052】

負極には、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  20mgをプレス(圧力360MPa)することで得られた、直径10mm、厚さ約0.1mmのペレットを使用した。

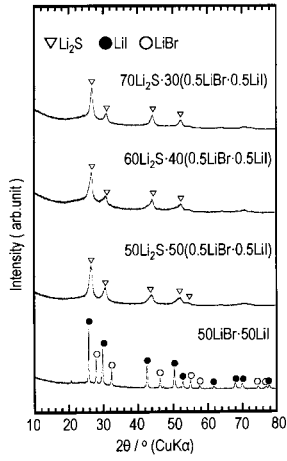
上記正極及び電解質層及び負極を積層し、ステンレススチール製集電体で挟み、プレス(圧力360MPa)することで全固体ナトリウム二次電池を得た。

#### 【0053】

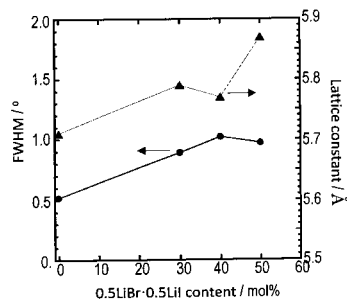
得られた二次電池(セル)を、25下、 $0.013 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度で充放電を1サイクル行った場合のセル電位と充放電容量との関係を図14に示す。図14において、左側の縦軸は $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 対極に対する電位を示す。図14から約 $200 \text{ mAh g}^{-1}$ を超える可逆容量が得られることが分かる。

40

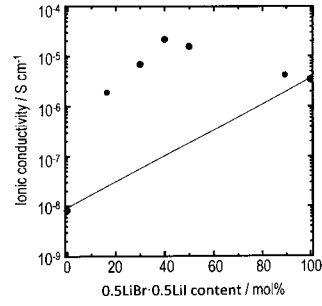
【 図 1 】



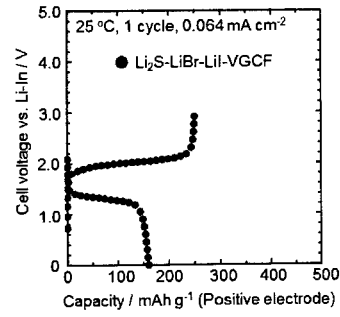
【 図 2 】



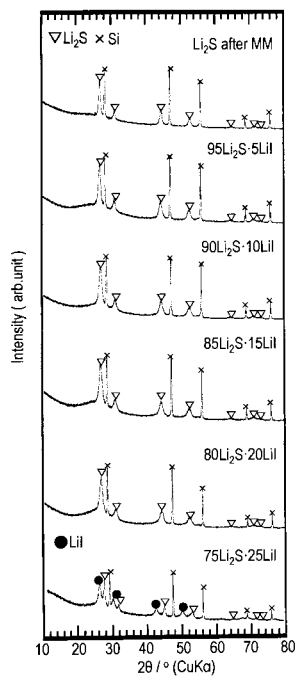
【 図 3 】



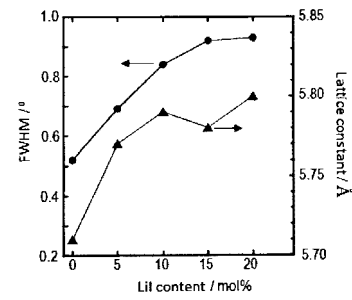
【 図 4 】



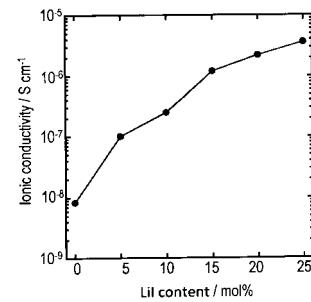
【 図 5 】



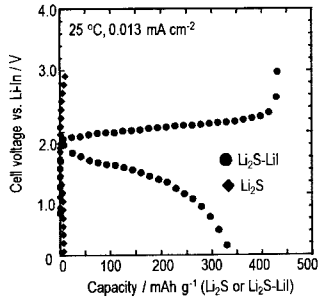
【 図 6 】



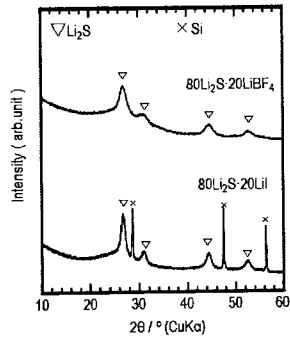
【 図 7 】



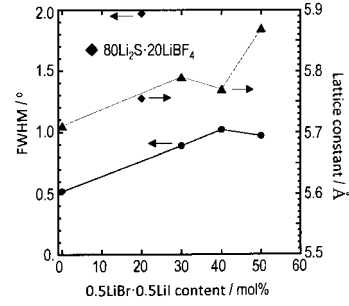
【 8 】



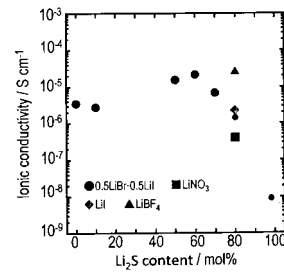
【 9 】



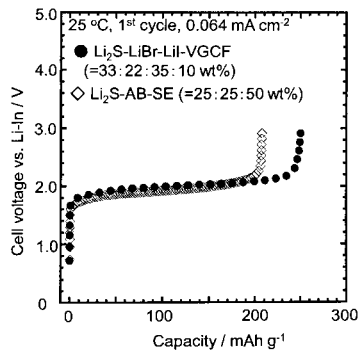
【 10 】



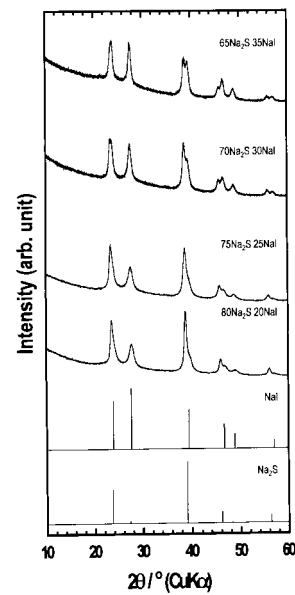
【 11 】



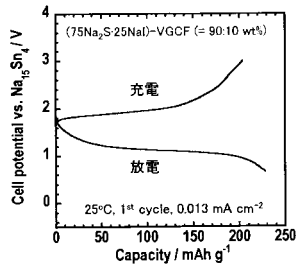
【 12 】



【 13 】



【 図 1 4 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成29年4月17日 (2017.4.17)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

$A_2S \cdot AX$  で表される正極活物質を含み、

前記 A は、アルカリ金属であり、

前記 X は、I、Br、Cl、F、 $BF_4$ 、 $BH_4$ 、 $SO_4$ 、 $BO_3$ 、 $PO_4$ 、O、Se、N、P、As、Sb、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $ClO_4$ 、 $NO_3$ 、 $CO_3$ 、 $CF_3SO_3$ 、 $CF_3COO$ 、 $N(SO_2F)_2$  及び  $N(CF_3SO_2)_2$  から選択される全固体二次電池用の正極。

【 請求項 2 】

前記アルカリ金属が、Li 又は Na であり

前記 AX は、A が Li の場合、LiI、LiBr、LiCl、LiF、 $LiBF_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_3BO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2O$ 、 $Li_2Se$ 、 $Li_3N$ 、 $Li_3P$ 、 $Li_3As$ 、 $Li_3Sb$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiNO_3$ 、 $Li_2CO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3COO$ 、 $LiN(SO_2F)_2$  及び  $LiN(CF_3SO_2)_2$  から選択され、A が Na の場合、NaI、NaBr、NaCl、NaF、 $NaBF_4$ 、 $NaBH_4$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $Na_3BO_3$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $Na_2O$ 、 $Na_2Se$ 、 $Na_3N$ 、 $Na_3P$ 、 $Na_3As$ 、 $Na_3Sb$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaAsF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaNO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaCF_3COO$ 、 $NaN(SO_2F)_2$  及び  $NaN(CF_3SO_2)_2$  から選択される請求項 1 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 3】

前記  $A_2S \cdot AX$  が、 $A_2S$  と  $AX$  とを 99 : 1 ~ 20 : 80 (モル比) の割合で含む請求項 1 又は 2 に記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 4】

更に炭素材料からなる導電材を、前記正極活物質 100 重量部に対して、0.1 ~ 50 重量部の割合で含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 5】

前記全固体二次電池が正極、固体電解質層及び負極の積層体であり、前記固体電解質層が  $A_2S \cdot M_x S_y$  ( $A$  は上記と同様、 $M$  は  $P$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$  から選択され、 $x$  及び  $y$  は、 $M$  の種類に応じて、化学量論比を与える整数である) を電解質として含み、前記正極が、前記電解質を含まない請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の全固体二次電池用の正極。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の正極の製造方法であり、 $A_2S$  と  $AX$  とをメカニカルミリング処理に付すことで  $A_2S \cdot AX$  を得る全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 7】

前記メカニカルミリング処理が、遊星型ボールミルを用いて、50 ~ 700 回転/分、0.1 ~ 30 時間、1 ~ 100 kWh / 1 kg ( $A_2S$  と  $AX$  の合計量) の条件下で行われる請求項 6 に記載の全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 8】

前記正極が更に炭素材料からなる導電材を含み、前記正極が、 $A_2S \cdot AX$  と導電材とをメカニカルミリング処理に付すことで得られる請求項 6 又は 7 に記載の全固体二次電池用の正極の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の正極と、 $A_2S \cdot M_x S_y$  ( $A$  は上記と同様、 $M$  は  $P$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$  から選択され、 $x$  及び  $y$  は、 $M$  の種類に応じて、化学量論比を与える整数である) で表される固体電解質層とを含む全固体二次電池。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)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) H01M4/58, H01M4/62, H01M10/0562		
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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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 2013-229227 A (Furukawa Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claim 1; paragraphs [0031], [0034], [0046], [0050] to [0051] (Family: none)	1-2, 4-5, 9 3, 6-8
A	WO 2012/117638 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 September 2012 (07.09.2012), claims 1, 5 to 6, 12 to 13 & JP 2014-67481 A & US 2014/0054492 A1 claims 5, 6, 16, 17 & EP 2541656 A1 & CN 102782915 A & KR 10-2012-0132460 A	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 08 January 2016 (08.01.16)		Date of mailing of the international search report 19 January 2016 (19.01.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/079589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/0255787 A1 (ROCKWOOD LITHIUM GMBH), 11 September 2014 (11.09.2014), claims 13 to 14 & JP 2014-530473 A claims 1, 2 & WO 2013/057023 A1 & EP 2769427 A1 & DE 102012109641 A1 & CN 103999266 A & KR 10-2014-0092300 A	1-9
A	JP 2008-103282 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0014] to [0015] (Family: none)	1-9
A	JP 2014-28717 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraph [0089] (Family: none)	1-9
A	WO 2012/160707 A1 (Toyota Motor Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), claim 1; paragraphs [0032] to [0034] & US 2015/0024280 A1 claim 1; paragraphs [0042] to [0044] & EP 2717364 A1 & CN 103548186 A & KR 10-2013-0130862 A	1-9
P,X	Ken KEI et al., "3E19 Mechanical Milling-ho o Mochiita Ryuka Lithium - Halogen-ka Lithium-kei Zairyo no Sakusei to Zen Kotai Denchi eno Oyo", Dai 55 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, 19 November 2014 (19.11.2014), page 417	1-9
P,X	Ken KEI et al., "Zen Kotai Lithium Niji Denchi ni Okeru Li <sub>2</sub> S-LiX(X=Cl,Br,I)-kei Seikyoku Katsubusshitsu no Sakusei to Ion Dendodo", The Ceramic Society of Japan 2015 Nen Nenkai Koen Yokoshu, 06 March 2015 (06.03.2015), page 3E02	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 9 5 8 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)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. H01M4/58, H01M4/62, H01M10/0562											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)											
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 A	JP 2013-229227 A (古河機械金属株式会社) 2013.11.07, 請求項1、段落0031、0034、0046、0050-0051 (ファミリーなし) WO 2012/117638 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.09.07, 請求項1, 5-6, 12-13 & JP 2014-67481 A & US 2014/0054492 A1, 請求項5, 6, 16, 17 & EP 2541656 A1 & CN 102782915 A & KR 10-2012-0132460 A	1-2, 4-5, 9 3, 6-8 1-9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 08.01.2016		国際調査報告の発送日 19.01.2016									
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) 松嶋 秀忠 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9836								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 9 5 8 9
C (続き) . 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
A	US 2014/0255787 A1 (ROCKWOOD LITHIUM GMBH) 2014.09.11, 請求項 1 3 - 1 4 & JP 2014-530473 A, 請求項 1, 2 & WO 2013/057023 A1 & EP 2769427 A1 & DE 102012109641 A1 & CN 103999266 A & KR 10-2014-0092300 A	1 - 9
A	JP 2008-103282 A (出光興産株式会社) 2008.05.01, 段落 0 0 1 4 - 1 5 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2014-28717 A (出光興産株式会社) 2014.02.13, 段落 0 0 8 9 (ファミリーなし)	1 - 9
A	WO 2012/160707 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.11.29, 請求項 1, 段落 0 0 3 2 - 0 0 3 4 & US 2015/0024280 A1, 請求項 1, 段落 0 0 4 2 - 0 0 4 4 & EP 2717364 A1 & CN 103548186 A & KR 10-2013-0130862 A	1 - 9
P, X	計賢 他, 3 E 1 9 メカニカルミリング法を用いた硫化リチウム- ハロゲン化リチウム系材料の作製と全固体電池への応用, 第 5 5 回 電池討論会講演要旨集, 2014.11.19, p. 4 1 7	1 - 9
P, X	計賢 他, 全固体リチウム二次電池における $\text{Li}_2\text{S-LiX}$ (X=Cl, Br, I) 系 正極活物質の作製とイオン伝導度, 公益社団法人日本セラミックス 協会 2 0 1 5 年 年会 講演予稿集, 2015.03.06, p. 3 E 0 2	1 - 9

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H 0 1 M 4/136 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/136	
<b>H 0 1 M 4/1397 (2010.01)</b>	H 0 1 M 4/1397	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号 公立大学法人大阪府立大学内

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK01 AK02 AK04 AK05 AL02 AL03 AL07 AL08  
 AL11 AM12 CJ01 DJ08 EJ04 HJ00 HJ01 HJ02 HJ16  
 5H050 AA08 AA12 BA15 BA16 BA17 CA01 CA02 CA10 CA11 CB02  
 CB03 CB08 CB09 CB11 DA02 DA10 EA08 GA05 HA01 HA02  
 HA16 HA20

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。