(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/004752 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/020793

(22) 国際出願日： 2024年6月6日(06.06.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-107590 2023年6月29日(29.06.2023) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者:古賀 英一(**KOGA Eiichi**).

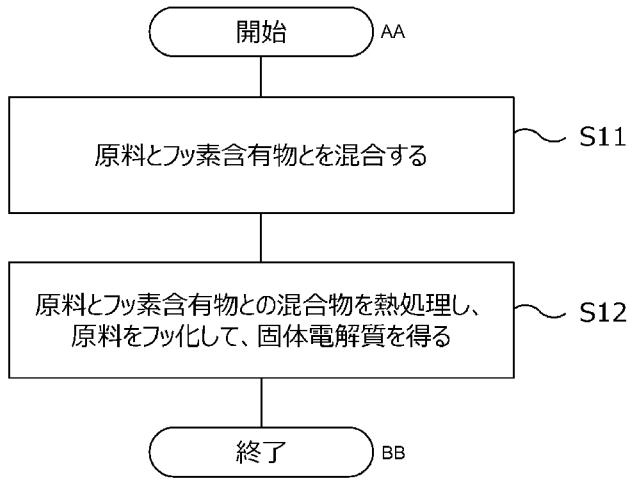
(74) 代理人:弁理士法人青藍国際特許事務所(**SEIRAN IP FIRM**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目３番２５号 梅田プラザビル別館８階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE, SOLID ELECTROLYTE, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電解質の製造方法、固体電解質、正極材料、および電池

[図1]



S11 Mix starting material and fluorine-containing material
S12 Subject mixture of starting material and fluorine-containing material to heat treatment so as to fluorinate starting material, thereby obtaining solid electrolyte
AA Start
BB End

(57) **Abstract:** A method for producing a solid electrolyte according to the present disclosure includes: (A) subjecting a starting material that contains a composite oxide containing Li and Ti to a fluorination treatment so as to obtain a solid electrolyte which contains a crystal phase that is represented by composition formula (1) Li_2TiF_6. The solid electrolyte according to the present disclosure contains a crystal phase that is represented by composition formula (1) Li_2TiF_6, and does not substantially contain TiF_4.

(57) 要約：本開示の固体電解質の製造方法は、（Ａ）ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料に対してフッ化処理を施して、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を得ること、を含む。本開示の固体電解質は、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつ実質的にTiF_4を含まない。

［続葉有］

WO 2025/004752 A1

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

固体電解質の製造方法、固体電解質、正極材料、および電池

技術分野

[0001]　本開示は、固体電解質の製造方法、固体電解質、正極材料、および電池に関する。

背景技術

[0002]　特許文献１には、$Li_3YBr_3Cl_3$の組成で表される固体電解質等のハロゲン化物固体電解質の製造方法が開示されている。また、非特許文献１には、$LiYF_4$の組成で表される固体電解質とその製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２０／１３６９５６号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Ｔｈｅｒｍｏｃｈｉｍｉｃａ　Ａｃｔａ　２６５（１９９５）１８９－１９５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　本開示の目的は、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる新規の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006]　本開示の固体電解質の製造方法は、

（Ａ）ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料に対してフッ化処理を施して、以下の組成式（１）により表される結晶相を含む固体電解質を得ること、

を含む。

組成式（１）：Li_2TiF_6

発明の効果

[0007] 本開示は、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる新規の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図１は、第１実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図２は、第２実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]図３は、第２実施形態による固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。

[図4]図４は、第３実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]図５は、第４実施形態による電池１０００の断面図を示す。

[図6]実施例１の製造方法において、熱処理後（すなわち、フッ化後）であって、かつ粉砕処理前の固体電解質のＸ線回折パターン（（ａ）フッ化後）と、実施例１で得られた粉砕処理後の固体電解質のＸ線回折パターン（（ｂ）粉砕後）と、比較例１で得られた固体電解質のＸ線回折パターン（（ｃ）比較例１）とを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態が図面を参照しながら具体的に説明される。

[0010] 以下で説明する実施形態は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下の実施形態で示される数値、形状、材料、構成要素などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

[0011] ［第１実施形態］

以下、第１実施形態における固体電解質の製造方法について説明する。

[0012] 第１実施形態による製造方法は、

（Ａ）ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料に対してフッ化処理を施して、以下の組成式（１）により表される結晶相を含む固体電解質を得ること、

を含む。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[0013] 第１実施形態による製造方法によれば、目的の組成を有する固体電解質を安定的に合成できる。以下に、その理由をより詳しく説明する。

[0014] Ｔｉを含有する固体電解質を製造する場合、従来の製造方法では、通常、Ｔｉ源としてフッ化チタン（例えば、TiF_4）が用いられることが一般的である。しかし、フッ化チタンは、蒸発しやすく、さらに潮解性を有する等、比較的不安定な物質である。したがって、製造される固体電解質に組成変動（すなわち、組成ズレ）および変質（例えば、水分などの含有）を生じさせる場合がある。これにより、従来の製造方法では、目的とする固体電解質を安定的に得ることが難しい場合がある。これに対し、第１実施形態による製造方法では、Ｔｉ源として、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を用いることができる。したがって、第１実施形態による製造方法では、上記のような不安定で高コストなフッ化チタンを原料として使用することなく、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を合成することができる。よって、第１実施形態による製造方法は、製造される固体電解質に上述のような組成変動および変質等を生じさせにくく、さらに２次相の生成も抑制しながら、目的の組成を有する固体電解質を再現良く安定的に合成できる。また、第１実施形態による製造方法によれば、フッ化物原料を固相反応させるような従来の製造方法よりも低温度でフッ化物を生成できるため、原料および製造された固体電解質が高温に曝されにくい。これにより、製造される固体電解質が焼結されて硬くなったり、固体電解質の粒成長が進行しすぎたりせず、柔らかく変形性に優れた、微細粒子の固体電解質が得られる。このような変形性に優れた微細粒子の固体電解質は、圧粉体としたときに粒

子同士が密着した界面が形成されやすく、高密度化できて薄層化しやすく、さらにイオン導電性の向上も期待しうる。なお、得られた固体電解質の硬さは、例えば粒子または圧粉体にするマイクロビッカース測定などの手法により、比較評価することができる。

[0015] 例えば、第１実施形態による製造方法によって合成されるＬｉ$_2$ＴｉＦ$_6$をある圧力で圧粉体とした場合、一例として、この圧粉体の密度は２．１５ｇ／ｃｍ^{3}以上２．１８ｇ／ｃｍ^{3}以下を示すことができる。これは、フッ化物を原料として用い、フッ化物からの固相合成で得られるＬｉ$_2$ＴｉＦ$_6$を同じ圧力で圧粉体とすることによって実現できる圧粉体の密度２．０４ｇ／ｃｍ^{3}以上２．１３ｇ／ｃｍ^{3}以下よりも大きい。

[0016] よって、第１実施形態による製造方法によれば、例えば、電池の固体電解質層に用いられた場合に、その固体電解質層の薄層化を実現できたり、活物質粒子の被覆層に好適に用いられたりすることができる、有用な固体電解質が得られる。したがって、第１実施形態による製造方法で製造された固体電解質によれば、高性能な電池が実現される。

[0017] 上記（Ａ）において、原料のフッ化処理は、例えば、熱分解性を有するフッ素含有物を熱処理することによって行われてもよい。

[0018] 熱分解性を有するフッ素含有物の熱処理によって、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料のフッ化処理が行われることにより、原料のフッ化と、固体電解質を合成するための固相反応とを同時に生じさせることができる。よって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有するフッ素含有物を熱処理することによってフッ化処理を行うので、原料に含まれる複合酸化物の反応性（フッ化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、例えば、選択するフッ素含有物の熱分解温度に応じて、原料のフッ化反応および固相反応の温度、ならびにそれらの反応の進行を制御することもできる。このため、所望の固体電解質を得ることができる。

[0019] 原料のフッ化処理に熱分解性を有するフッ素含有物が用いられる場合、第

１実施形態による製造方法において、上記（Ａ）は、

（Ａ－１）上記原料と上記フッ素含有物とを混合することと、

（Ａ－２）上記（Ａ－１）において得られた上記原料と上記フッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、上記原料をフッ化して固体電解質を得ることと、

を含んでいてもよい。

[0020] 第１実施形態による製造方法において、上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）が実施されることにより、原料とフッ素含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、フッ化処理のための熱処理を実施できる。また、原料とフッ素含有物との接触面積を増大することができる。これにより、原料のフッ化が均質に促進されるので、均質で優れた特性を有する固体電解質を得ることができる。

[0021] 図１は、第１実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、第１実施形態による製造方法の一例として、上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）が実施される製造方法の例を説明する。

[0022] 図１に示すように、第１実施形態による製造方法の一例では、まず、上記（Ａ－１）に相当する工程として、原料とフッ素含有物とを混合する（Ｓ１１）。上述のとおり、原料は、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む。フッ素含有物は、熱分解性を有する。次に、上記（Ａ－２）に相当する工程として、得られた原料とフッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料をフッ化する（Ｓ１２）。これにより、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質が得られる。

[0023] 以下、上記原料、上記フッ素含有物、ならびに上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）に相当するそれぞれの工程について、具体的に説明する。

[0024] ＜原料＞

原料は、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む。

[0025] ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物がＴｉ源として用いられることにより、製造される固体電解質の組成変動および変質を抑制して、例えばイオン導電

性および信頼性の高い、所望の固体電解質を製造することができる。第１実施形態の製造方法によれば、Ｔｉ源として酸化チタン（例えば、TiO_2）を用いる必要がない。酸化チタンは、結晶の晶系（ルチル、アナターゼ）に関わらず、フッ化の過程において、蒸発および潮解の問題を招きやすいフッ化チタン（たとえば、TiF_4）を生成しやすい。このため、合成過程でＴｉ成分が消失したり、フッ化チタンの潮解性によって水分が含まれたりするため、所望の組成からのズレを招くことがある。よって、フッ化チタンは、固体電解質のイオン導電性および信頼性の低下を招く原因となる場合がある。第１実施形態による製造方法では、Ｔｉ源としてＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を用いることができるので、酸化チタンを用いる必要がない。したがって、上記のような、酸化チタンを用いることに起因する固体電解質の組成変動および変質を抑制することができるので、高いイオン導電性を有する固体電解質を安定的に製造できる。

[0026] 上記のような理由から、原料は、実質的にTiO_2を含まないことが望ましい。ここで、本明細書において、「原料が実質的にTiO_2を含まない」とは、原料全体におけるTiO_2の含有割合が０．３質量％以下であることをいう。

[0027] ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物は、例えば、以下の組成式（２）により表される。

組成式（２）：$Li_xTi_yO_z$

[0028] ここで、上記組成式（２）において、

１．９５≦ｘ≦２．０５

０．９５≦ｙ≦１．０５

２．９５≦ｚ≦３．０５

が充足される。

[0029] 上記組成式（２）$Li_xTi_yO_z$により表される複合酸化物は、大気環境で安定な酸化物である。したがって、上記組成式（２）$Li_xTi_yO_z$により表される複合酸化物が用いられることにより、大気環境下で安定的に再現性良く、

特性の良い、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を合成できる。

[0030] ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物は、Li_2TiO_3であってもよい。Li_2TiO_3が複合酸化物として用いられることにより、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良い、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を、より効率良く製造することができる。

[0031] 原料のフッ化は表面から進行するため、原料は、例えば粒子状であってもよい。これにより、原料の粒子表面からのフッ化（すなわち、フッ素元素と酸素元素との置換）と、原料における固相反応とが、同時に生じやすくなる。したがって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、フッ化物が合成されうる。よって、均質で優れた特性を有する固体電解質を得ることができる。また、粒子状の原料は、フッ化性および固相反応性等の反応性が良いので、優れた生産性も実現できる。

[0032] 原料に含まれる上記複合酸化物は、粒子状であってもよく、当該複合酸化物のＢＥＴ比表面積は、１．０m^2／ｇ以上かつ３０m^2／ｇ以下であってもよい。このようなＢＥＴ比表面積を有する複合酸化物は、フッ化処理に適している。したがって、このような構成を有する複合酸化物を原料として用いることにより、複合酸化物の粒子表面からのフッ化（すなわち、フッ素元素と酸素元素との置換）と固相反応とが、同時に生じやすくなる。したがって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、例えば組成式（１）：Li_2TiF_6を有するフッ化物を合成することができる。その結果、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を、低コストで大量合成することができる。

[0033] フッ化処理をより効率良く進行させて、より効率良く固体電解質を作製するために、上記複合酸化物のＢＥＴ比表面積は、１．５m^2／ｇ以上かつ３０m^2／ｇ以下であってもよく、１．５m^2／ｇ以上かつ１０m^2／ｇ以下であってもよく、１．０m^2／ｇ以上かつ１０m^2／ｇ以下であってもよい。例えば原料を湿式混合する場合、ＢＥＴ比表面積が大きいために複合酸化物の分散が難

しい場合は、分散剤を使用してもよい。この場合、分散剤には、固体電解質を製造する際に用いることができる公知の分散剤を用いることができる。

[0034] 原料は、例えば、０．１μｍ以上かつ２０μｍ以下の平均粒子径を有していてもよく、０．５μｍ以上かつ２０μｍ以下の平均粒子径を有していてもよい。原料に含まれる複合酸化物の平均粒子径も、例えば、０．１μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよく、０．５μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよい。原料は、さらに微細化されてもよく、例えば０．１μｍ以上かつ１．０μｍ以下の平均粒子径を有していてもよい。原料に含まれる複合酸化物の平均粒子径も、例えば、０．１μｍ以上かつ１．０μｍ以下の平均粒子径を有していてもよい。ただし、原料および複合酸化物の平均粒子径は、上記の範囲に限定されず、フッ化および固相反応の観点で、任意の粒子径および形状を適宜選択しうる。例えば、原料および複合酸化物の粒子径が小さいほど、フッ化物への変換温度を低下させることができる。

[0035] なお、原料および複合酸化物の平均粒子径は、メジアン径であり、レーザー回折散乱法によって体積基準で測定された粒度分布から求められる、体積累積５０％に相当する粒径（ｄ５０）を意味する。本明細書において特定される、フッ素含有物の平均粒子径についても同様である。

[0036] 上記複合酸化物は、例えば、第１実施形態による製造方法によって製造する目的の固体電解質に含まれる、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相の前駆体となりうる。例えば、Li_2TiF_6の単相を得るためには、余計な相を析出させることなくフッ化物へ変換されることができるので、上記複合酸化物がLi_2TiO_3の単相であることが望ましい。例えば、上記複合酸化物のＸＲＤ測定において、Li_2TiO_3単一相であることが確認できる場合、これをフッ化処理することで、TiF_4を生成させることなく、Li_2TiF_6の単一相を得ることができる。

[0037] 原料として用いられる上記複合酸化物は、第１実施形態による製造方法において合成されてもよい。

[0038] 例えば、第１実施形態による製造方法において、上記（Ａ）は、Ｌｉの酸

化物、Ｌｉの炭酸塩、およびＬｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つと、Ｔｉの酸化物、Ｔｉの炭酸塩、およびＴｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つとを用いて、上記複合酸化物を合成すること、を含んでいてもよい。この製造方法によれば、ＬｉＦおよびTiF_4と比較して、大気および水分に対してより高い安定性を有し、かつより低コストのＬｉ源及びＴｉ源を使用して、原料としての上記複合酸化物を合成することができる。このように合成された複合酸化物は、フッ化処理によって、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を再現性良く、かつ高品質で作製できる。また、この製造方法によれば、例えば、単一相に制御された高品質のLi_2TiO_3を再現性良く得ることもできる。したがって、この製造方法によれば、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良い固体電解質を合成できる。

[0039] 以下、上記複合酸化物の合成に用いられる原料について、Ｌｉの酸化物、Ｌｉの炭酸塩、およびＬｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つをＬｉ原料と記載し、Ｔｉの酸化物、Ｔｉの炭酸塩、およびＴｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つをＴｉ原料と記載する。

[0040] 上記複合酸化物の合成に用いられるＬｉ原料およびＴｉ原料は、例えば粒子状である。Ｌｉ原料およびＴｉ原料の粒子径および形状は、任意であり、特に限定されない。一般的な酸化物合成プロセスで、Li_2TiO_3のような複合酸化物を製造するには、例えば、取扱いの容易さから、Ｌｉ原料およびＴｉ原料の平均粒子径は、０．１μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよい。Ｌｉ原料およびＴｉ原料の粒子は、球形、楕円形、または微細粒子の凝集体であってもよい。なお、一般的な酸化物合成プロセスとは、通常のセラミックス材料の製造プロセスのことを意味する。上記複合酸化物の合成は、例えば一般的な固相法によって行われてもよい。

[0041] 上記複合酸化物の合成のための原料の混合は、乾式でも湿式混合でもよく、原料を均一化できる混合方法であればよい。湿式混合においては、粒子径の小さい粉体の混合、均一混合、および処理量の増大化（すなわち、スラリ

一の固形分量増加）のために、公知の一般的な分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム系や非イオン系界面活性剤等）を使用してもよい。これにより、微細な粉体（例えば、ＢＥＴ比表面積が３０m^2／ｇ程度の粉体）であってもハンドリングしやすくなり、その後の工程のフッ化処理において均質なフッ化が可能となる。

[0042] 合成された上記複合酸化物は、例えば、固相合成後に、粉砕処理されていてもよい。粉砕処理が施されることにより、複合酸化物の粒子径を小さくしたり、粉砕処理によって破断された粒子の破断面を露出させたりすることができる。なお、粒子の破断面は、破断されていない面と比較して、活性が高い。したがって、このような粉砕処理によって、複合酸化物の反応性（すなわち、固相反応およびフッ化反応についての反応性）を高めることができる。よって、上記複合酸化物に粉砕処理を施すことにより、当該複合酸化物を反応性に富む前駆体原料にすることができ、その結果、固体電解質の合成のための温度を低下させることができ、さらに反応の均一化も実現できる。このため、上記複合酸化物に対する粉砕処理の導入は、上記複合酸化物の合成の安定性および特性の点から適宜調整してよい。また、上記複合酸化物は、粉砕粉と、粉砕されていない粉体との混合物であってもよい。なお、上記複合酸化物の粉砕粉の破断面は、複合酸化物の粉体の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察により、自由表面とは異なる状態から観察することができる。原料として用いられる上記複合酸化物は、当該複合酸化物の安定性、特性、および製造工程のハンドリングを鑑みて、適切なものを使用することができる。

[0043] ＜フッ素含有物＞

フッ素含有物は、熱分解性を有する。

[0044] 使用するフッ素含有物の熱分解開始温度は、例えば、１００℃以上かつ６００℃以下であってもよい。フッ素含有物が上記の温度範囲内に熱分解開始温度を有することにより、フッ素含有物は、保管および混合等のハンドリングにおける安定性を有し、かつ得られる固体電解質が硬くなりすぎることを防ぐことができる。

[0045] フッ素含有物は、例えば粒子状であってもよい。これにより、フッ素含有物が熱分解しやすくなる。したがって、粒子状のフッ素含有物を用いることにより、効率良く原料をフッ化することができ、かつ最終的に得られる固体電解質にフッ素含有物に残存させにくい。また、フッ素含有物の粒子形状によって、フッ化反応を制御できる。例えば、フッ素含有物の粒子を細かくすることにより、フッ化の温度を低下させたり、フッ化の速度を上げたりすることができる。また、原料とフッ素含有物とを混合させることにより、粉体全体の均質なフッ化が可能になる。また、フッ素量の精密な制御が可能となる。よって、所望の固体電解質の合成が可能になる。また、原料のフッ化に必要な量だけフッ素含有物を使用することができるので、フッ素ガスを炉内へ導入使用する場合と異なり、余分なフッ素ガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。

[0046] フッ素含有物は、例えば、０．５μｍ以上かつ５００μｍ以下の平均粒子径を有していてもよく、０．５μｍ以上かつ１５０μｍ以下の平均粒子径を有していてもよく、０．５μｍ以上かつ１００μｍ以下の平均粒子径を有していてもよい。複合酸化物と同様に、フッ素含有物も、任意の粒子径および形状を有していてもよい。

[0047] フッ素含有物の平均粒子径は、原料の平均粒子径よりも大きくてもよい。これにより、原料とフッ素含有物との混合粉の嵩が大きく、ふわっとした状態となる。すなわち、原料の表面露出面積（すなわち暴露面積）が大きい状態となり、原料粒子同士の接点が低減する。フッ素含有物のフッ素は、熱分解したガス状態で原料の粒子と反応する。よって、原料の粒子表面からフッ化が進行しやすくなるため、均質なフッ化物固体電解質を得ることができる。また、原料の粒子間の接点が不連続化するため（すなわち、原料の粒子同士の接点が低減するため）、フッ素含有物が分解して消失した後、フッ化反応および固相反応時の粒子間のネッキングが分断される。したがって、微細な粒子を有する固体電解質が合成されうる。フッ素含有物の平均粒子径は、

５μｍ以上かつ１５０μｍ以下であってもよいし、５μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよいし、５μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよいし、５０μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよいし、５０μｍ以上かつ２０μｍ以下であってもよいし、８０μｍ以上かつ１５０μｍ以下であってもよい。フッ化の温度または反応性を考慮して、フッ素含有物の平均粒子径を適宜調整できる。例えば、フッ素含有物の平均粒子径を大きくすることで、フッ化処理のための熱処理温度が高くなる。

[0048] フッ素含有物は、フッ化アンモニウム（NH_4F）を含んでいてもよい。フッ化アンモニウムは比較的低温度（例えば、約１５０℃）から熱分解を開始する。したがって、フッ化アンモニウム塩は、最終的に得られる固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温度で熱分解して、原料をフッ化することができる。よって、フッ素含有物としてフッ化アンモニウムを用いることにより、最終的に得られる固体電解質に、フッ素含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。また、フッ化アンモニウムは低い温度（例えば、約１５０℃）で原料をフッ化させることが可能であるため、粒成長と焼結を進行させることなく固体電解質を合成することができる。したがって、フッ化物原料からの固相反応によって得られる固体電解質と比較して、柔らかい、微細な固体電解質を得ることができる。よって、実施形態１による製造方法において、フッ素含有物を用いて原料のフッ化処理を行うことにより、圧粉体の緻密化および薄層化を実現できる固体電解質を製造することができる。得られた固体電解質は、電池の固体電解質層に用いられた場合に、その固体電解質層のさらなる薄層化および高イオン導電性化を実現できたり、活物質粒子の被覆層に好適に用いられて電極の高イオン導電性化を実現したりすることができる。したがって、実施形態１による製造方法において製造された固体電解質を用いて、導電性および信頼性が向上した、性能の良い電池を得ることができる。なお、フッ化物原料を固相反応させる場合、例えば、１５０℃以上かつ６００℃以下程度の低温では、組成式（１）：Li_2TiF_6で表される結晶相を含む固体電解質を生成することは難しく、少

なくとも６００℃を超える温度（例えば、６００℃から８００℃程度の温度）が必要である。したがって、フッ化物原料を固相反応させる場合、柔らかい、微細な固体電解質を得ることは難しい。

[0049] さらに、フッ素含有物としてフッ化アンモニウムを用いることにより、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温度での固体電解質の合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニングコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。フッ素含有物として、アンモニウム塩のみが用いられてもよい。

[0050] フッ素含有物は、樹脂を含んでいてもよい。フッ素含有物として樹脂を含むことにより、フッ素含有物は、比較的高い温度（例えば、約４５０℃以上６００℃以下）で熱分解しながら、原料をフッ化できる。したがって、フッ素含有物として樹脂を含む方法は、フッ化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約４５０℃以上６００℃以下）で実行したい場合に適している。

[0051] フッ素含有物として用いられる樹脂の例は、フッ素樹脂である。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）およびポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等を用いることができる。ＰＴＦＥおよびＰＶＤＦのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約４００℃以上６００℃以下）で熱分解しながら、原料をフッ化できる。したがって、フッ素含有物としてフッ素樹脂を用いる方法は、フッ化および固相反応を比較的高い温度で実行したい場合に適している。例えば、ＰＶＤＦの場合は４００℃以上でのフッ化に適しており、ＰＴＦＥの場合は５００℃以上のフッ化に適している。

[0052] フッ素含有物は、例えば、上記（Ａ）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ素元素を除き、製造される固体電解質に実質的に含ませない物質を含んでいてもよい。フッ化処理に用いられるフッ素含有物には、上記（Ａ）における熱処理により熱分解することによって生じるフッ素元素は原料の酸素元素と置換しつつ、かつ他の成分は最終的に得られる固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。フッ素含有物として、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ

素元素を除き、最終的に得られる固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、固体電解質への無機残渣の混入を抑制し、所望の固体電解質を得ることができる。ここで、本明細書において、「熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ素元素を除き、製造される固体電解質に実質的に含ませない」とは、固体電解質における上記無機成分の含有割合が例えば０．５質量％以下であることをいう。

[0053] フッ素含有物は、複数種のフッ素含有化合物を含んでいてもよい。例えば、熱分解性が互いに異なる複数種のフッ素含有化合物を用いたり、粒度が互いに異なる複数種のフッ素含有化合物を用いたりすることにより、原料のフッ化を適切に行うことができる。例えば、フッ化アンモニウムとフッ素樹脂との両方をフッ素含有物として用いてもよい。これにより、フッ素含有物がフッ素源として作用する温度範囲を広く制御できるので、原料のフッ化物への変換および固相反応温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、所望の固体電解質を得ることが容易となる。

[0054] 使用されるフッ素含有物の量は、フッ化対象の化合物の全量をフッ化するのに十分な量であればよく、特には限定されない。例えば、フッ素含有物の量は、フッ化対象の化合物をフッ化する反応において、化学量論的に当該化合物の全てをフッ化するためのフッ素含有物のモル量（すなわち、化学量論的に当量のモル量、換言すると、フッ化対象の化合物のアニオンをＦアニオンで完全置換するために必要なモル量）を１００％とした場合、例えば１０３％以上かつ１５０％以下であってもよく、１０３％以上かつ１３０％以下であってもよく、１０３％以上かつ１１０％以下であってもよい。

[0055] ＜（Ａ－１）について＞

（Ａ－１）では、原料とフッ素含有物とを混合する。原料とフッ素含有物との混合において、例えば、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料と、熱分解性を有するフッ素含有物とを、均一に混合する。

[0056] このように、フッ化処理の前に、予備工程として、原料とフッ素含有物とを均一に混合する工程を実施することにより、原料からフッ化物への変換を

均一に生じさせることができる。これにより、均質な固体電解質を合成できる。

[0057] この予備工程において、フッ素含有物の粒度調整を目的に、粉砕処理が行われてもよい。混合粉を微粉砕化することにより、固体電解質の合成温度を、例えば１０℃から５０℃程度低くすることができる。したがって、固体電解質の焼結および粒成長をさらに抑制することができるので、より柔らかく、かつより微細な固体電解質を得ることができる。

[0058] 例えば、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料の粉体とフッ素含有物の粉体とを、所望の比率で混合する。例えば、原料およびフッ素含有物の粉体が均一になるように混合できればよい。例えば、スパチュラで繰り返し混ぜて均一に混合したり、乳鉢と乳棒、擂潰機、またはＶブレンダーなどの乾式混合機器などを用いて混合したりしてもよい。また、ジルコニアボールなどの媒体を使用して混合し、必要に応じて粉砕してもよい。これらの粉体を均一に混合することができれば、いずれの混合手段を利用してもよい。均一性の評価は、たとえば、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＳ）または電子線プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）などを用いて行うことができる。たとえば、組成マッピング像を観察することにより、均一性を確認することができる。

[0059] ＜（Ａ－２）について＞

（Ａ－２）では、上記（Ａ－１）において得られた原料とフッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料に対してフッ化処理を施す。

[0060] 熱処理には、一般的な電気炉を使用してもよい。必要に応じて熱処理の雰囲気を選択してもよく、大気中、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素ガスまたはアルゴンガス）、還元性ガス（例えば、水素または二酸化炭素）で熱処理してよい。合成されたフッ化物は、通常は粉体として得られるが、融点以上で熱処理した場合は、溶融体、焼結体、あるいは粉体が固着してしまったブロック状の塊として得られる場合もある。

[0061] 熱処理では、例えば、アルミナ製耐熱性容器（サヤ）に、上述の均一に混

合した混合物を入れて、任意の雰囲気中で焼成炉を用いて混合物を焼成する。例えば、炉内へ窒素ガス等の不活性ガスをフローし、フッ化に伴い発生したガス（例えば、アンモニウム、塩化水素、二酸化炭素等）を排出しながら、例えば２００℃以上かつ６００℃以下の温度で、例えば１時間以上かつ４０時間以下の時間、雰囲気炉で熱処理し、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を合成する。このように、ガスを焼成炉内へ導入して排出することにより、不要な反応ガス成分等を、炉内、即ち固体電解質に残留させないようにする。

[0062] 不活性ガスの炉内への導入は、不活性ガスが、混合物を収めたサヤに直接当たらないようにするのがよい。不活性ガスの代わりに、大気を炉内に導入してもよい。ガス導入口とサヤとの間に、ガス導入口より大きい板を設置する。板の厚みはガスの流れまたはハンドリングで破損しなければよい。例えばアルミナ板などの板を立てかける程度で部分的に遮蔽するとよりよい。このように、ガス導入口とサヤの間とを遮蔽することにより、ガスは遮蔽用の板を回り込んでからサヤに接触することとなる。このように迂回させてガスを間接的にサヤに接触させることにより、ガスが直接的にあたる部位で温度が低くなり、サヤ内の温度分布が大きくなる問題が低減される。これにより、原料のフッ化反応および固相反応による固体電解質の合成反応について、進行状態の分布が不均一化すること（すなわち、進行状態のバラツキ）が抑制される。

[0063] ガス導入口は、炉の底側に設置し、排気口は上側（例えば天井側または側壁の上側）に設けるのがよい。これにより、炉内の対流（下から上）の流れにのせて、反応ガスを炉外へスムースに排出できるため、不要な残留成分が固体電解質に混入することを低減できる。

[0064] 導入ガスを加温させてから炉内へ導入してもよい。これにより、サヤ内の温度分布が不均一化するのを抑制できる。このため、固体電解質の合成反応が均一に行われることとなり、より均質な固体電解質を得ることができる。

[0065] 熱処理温度は、上記のように例えば２００℃以上かつ６００℃以下である

。熱処理時間は、上記のように例えば１時間以上かつ４０時間以下である。熱処理温度を低く、処理時間を短くした方が、固体電解質の焼結と粒成長が進行しないため、柔らかい微細粒子で構成された固体電解質を得ることができる。このように製造することにより、緻密でイオン導電性に優れた圧粉体を形成しうる固体電解質を得ることができる。熱処理温度および熱処理時間は、原料の性状（例えば、結晶系および粉体特性等）、合成目的の固体電解質の性状（例えば、結晶系および粉体特性等）、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質の合成に必要な温度、合成に必要な時間、および反応ガスの排出時間等を考慮して、任意に決定することができる。

[0066] 熱処理に使う炉としては、公知の焼成炉（例えば、電気炉）または雰囲気焼成炉を使用できる。なお、サヤ内深くの粒子間の大気および水分を取り除き、不活性ガスへ完全に置き換えるために、真空置換してから不活性ガスをフローしてもよい。これにより、大気中に含まれる反応成分および水分などの影響を低減できる。真空置換は、繰り返し行ってもよい。

[0067] 熱処理時のサヤ内の温度分布は、一般的に用いられる焼成炉の温度分布幅、例えば３０℃以内でよい。なお、ここでいうサヤ内の温度分布とは、サヤ内の最高温度と最低温度との差である。

[0068] なお、フッ化チタンなどの蒸発しやすい材料を反応させるための熱処理ではないため、密閉して熱処理する必要はない。原料とフッ素含有物との混合物をサヤへ収めて、必要に応じて、ゴミおよび異物の落下防止のフタ（例えば、アルミナ製のフタ）を載置して、熱処理してよい。したがって、密閉型の熱処理治具のように、サイズによって処理量が限定されるような、フッ化物を原料とする従来の製造方法での熱処理（すなわち、フッ化物原料を固相反応させるための熱処理）とは異なり、第１実施形態による製造方法における熱処理は、生産性および作業性はきわめて良好であり、きわめて工業的な利用価値は大きい。第１実施形態による製造方法によれば、このように生産性に優れる製造方法により、イオン導電性および安定性（例えば、電気化学

的な安定性および耐熱性）に優れた、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を得ることができる。なお、原料に不純物として微量の酸化チタンが含まれている場合、微量のフッ化チタン（例えば、TiF_4）が生成する可能性がある。しかし、熱処理が開放雰囲気で実施されることにより、その程度の微量なフッ化チタンは蒸発して消失する。したがって、このような場合でも、フッ化チタンを含まない、特性および信頼性に優れた固体電解質を得ることができる。

[0069] なお、サヤの材質は、アルミナでなくてもよい。サヤには、アルミナ製の他に、ムライト製、ＳｉＣ製など、種々の緻密（例えば、相対密度９８％以上）な材質で形成された耐熱性容器が使用できる。サヤに収容される原料、フッ素含有物、および固体電解質とサヤとの反応の観点から、サヤに適する材質を選択してもよい。上述のサヤの材質以外にも、緻密質であって、耐熱性を有し、かつ熱容量の小さいものを、サヤの材質として用いることができる。サヤの形状には、円筒状、角柱状、瓢箪状など、各種の形状が使用できる。

[0070] なお、ここでは、熱処理にサヤを用いる例について説明したが、これに限定されない。例えば、ロータリーキルン等の回転式の炉が用いられてもよいし、スプレードライ等のように混合粉体を噴霧して熱処理してもよい。

[0071] なお、第１実施形態による製造方法の一例として、上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）が実施される方法について詳しく説明したが、フッ化処理の前に原料とフッ素含有物とを予め均一に混合する工程は、必ずしも実施されなくてもよい。例えば、原料にフッ素含有物を添加し、十分に混合することなく熱処理を行ってもよい。また、効率的なフッ化処理のためには熱処理を行うことが望ましいが、例えば、原料にフッ素含有物を添加した後、室温で長時間置いておくことによって、原料のフッ化を行ってもよい。

[0072] フッ化処理によって合成された固体電解質であって、かつ後述の第２実施形態による製造方法のようにその後で粉砕処理が施されていない固体電解質の表面は、自由表面である。この自由表面は、粉砕後に露出する反応性に富

む活性面ではないため、表面の安定性が高い。このような固体電解質は、安定であり、特に耐環境性（保存特性）に優れる。したがって、長期保存後に粉砕処理を行うなど、用途や必要に応じて、フッ化後の粉砕工程を省いたり、適宜追加したりすることもできる。

[0073] 第１実施形態による製造方法において、フッ化処理の前に、原料に必要に応じて添加剤が添加されてもよい。例えば、原料のフッ化反応を促進させるための添加剤、原料の固相反応を促進させる添加剤、等が添加されてもよい。原料として用いられるＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物が第１実施形態による製造方法において合成される場合、上記添加剤は、原料として用いられるＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物が合成される際に添加されてもよい。このような添加剤の例として、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｐ、Ｇａ、Ｋ、Ｎａ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｓｉ、およびＣｕからなる群より選択される少なくとも１つの元素を含む酸化物が挙げられる。例えば、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物は、原料に微量に添加された場合、フッ化反応および固相反応の反応温度を例えば約１０℃から２０℃程度低下させたり、フッ化反応および固相反応の反応性を向上させたりすることができる。これにより、原料のフッ化反応および固相反応が促進されうる。Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物からなる群より選択される２つ以上が共添加されてもよいし、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物からなる群より選択される１つのみが添加されてもよい。なお、Ｐは、リン酸水溶液にして希釈し、添加することもできる。これにより、正確に微量添加ができ、また、湿式混合の場合は、Ｐを均一に分散させることもできる。添加剤の添加量は、添加する化合物およびその目的等に応じて適宜選択されればよいため、特には限定されない。例えば、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物が、フッ化反応および固相反応の促進を目的として添加される場合、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物の添加量の合計は、原料に対して、例えば０．００１ｍｏｌ％以上かつ０．３ｍｏｌ％以下であってもよい。

[0074] Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物等の添加剤は、例えば粒子状であってもよい。添加剤の粒子形態および原料に対する分散状態によって、添加剤の作用効果は変わる場合がある。Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物については、一般に、粒子サイズが小さいほど、反応促進効果等の添加剤の効果が得られる。例えば、添加剤の粒子径を、原料を構成している複合酸化物の粒子よりも小さくしてもよい。一例として、添加剤は、粒子径が０．１μｍ以下、ＢＥＴが１００m^2／ｇ以上の微細粒子であってもよい。なお、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物は、粗大な粒子を使用したり、過剰に添加したりすると、固体電解質以外の余分な析出相を生成し、イオン導電性を低下させる場合がある。そのため、適切な粒子サイズおよび適切な添加量に調整することが望ましい。添加剤として添加されたＺｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物に由来するＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰは、例えば、フッ化物への変換と固相反応の助剤として作用して、固体電解質に取り込まれる。例えば、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物は、最終的に得られる固体電解質のＸ線回折測定において、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰが組成物相として検出されない粒子サイズおよび添加量とすることが望ましい。これにより、反応促進効果を得ながら、高いイオン導電性を有する固体電解質を合成できる。

[0075] 第１実施形態による製造方法において、添加剤としてＺｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物からなる群より選択される少なくとも１つが用いられる場合、得られる固体電解質に、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つが含まれる。すなわち、この場合、第１実施形態による製造方法により得られる固体電解質は、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含むものとなる。この構成により、均質でイオン導電性に優れた固体電解質が得られる。

[0076] 第１実施形態による製造方法により得られる固体電解質における不純物と

しての酸素量は、０．５質量％以下であってもよい。第１実施形態による製造方法によれば、酸素の混入が少ない固体電解質を得ることができる。固体電解質における不純物としての酸素量は、例えば０．１質量％以上であってもよい。

[0077] 上述のとおり、Ｚｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物からなる群より選択される少なくとも１つが、原料の反応促進のための添加剤として添加される場合、Ｘ線回折測定において、Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰが組成物相として検出されない場合がある。この場合でも、固体電解質にＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰが含まれることは、電子線プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）のような高感度の組成分析（面分析など）によって確認することができる。固体電解質に含まれるＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰの含有割合の合計は、例えば０．０００３ａｔ．％以上かつ０．３ａｔ．％以下であってもよい。Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰの含有割合は、ＥＰＭＡ等によって求めることができる。

[0078] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、実質的にＴｉF_4を含まないことが望ましい。

[0079] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつ実質的にＴｉF_4を含まない固体電解質であってもよい。ここで、「固体電解質が、実質的にＴｉF_4を含まない」とは、固体電解質におけるＴｉF_4の含有割合が、例えば０．５質量％以下、望ましくは０．１質量％以下であることをいう。なお、固体電解質におけるＴｉF_4の含有割合は、例えば、ハロゲン化固体電解質の圧粉体の断面または固体電解質の粒子表面について、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＳ）または電子線プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）による元素分析によって組成解析し、検出されるＴｉF_4部分の面積比から含有割合を求めることができる。この構成により、ＴｉF_4の蒸発および潮解に起因して生じる固体電解質の特性および機械的性質等の経時変化を抑制することができるので、イオン導電性および信頼性に優れた固体電解質が実現できる。なお

、固体電解質の原料である原料に微量の酸化チタン（TiO_2）が含まれている場合、フッ化過程で微量のTiF_4が生成することがある。しかし、この場合でも、フッ化処理が開放されて実行されることにより、TiF_4を蒸発させて消失させることができる。このため、実質的にTiF_4を含まない、特性や信頼性に優れた固体電解質を得ることができる。

[0080] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、実質的にTiF_4を含まず、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相の単一相で構成されていてもよい。第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質が、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相の単一相で構成されていることは、Ｘ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンで確認できる。Ｘ線回折パターンは、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５Å、および、１．５４４４Å）をＸ線源として用いて、θ－２θ法により測定され得る。具体的には、Ｘ線回折パターンにLi_2TiF_6に由来するピークのみが存在し、他の結晶相に由来するピークが存在しないことによって、確認することができる。ここで、本開示においてＸ線回折パターンのピークとは、ＳＮ比（すなわち、バックグラウンドノイズＮに対する信号Ｓの比）の値が１．３以上で、かつ半値幅が１０°以下である山状の部分の最大強度を示す角度と定義される。半値幅とは、Ｘ線回折ピークの最大強度をI_{MAX}としたとき、強度がI_{MAX}の半分の値となる２つの回折角の差で表わされる幅のことである。半値幅が５°を超えるピークについては、ピークが存在しないものとみなす。

[0081] 上述のように、第１実施形態による製造方法においてＺｎ酸化物、Ｍｇ酸化物、Ｎｂ酸化物、およびＰ酸化物からなる群より選択される少なくとも１つが添加剤として用いられる場合、得られる固体電解質は、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含む。このような固体電解質においても、実質的にTiF_4が含まれないことが望ましい。

[0082] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、粒子状であってよい。この構成によれば、比較的柔らかい粒子状の固体電解質を実現で

きる。したがって、このような固体電解質の圧粉体は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。したがって、このような特性を有する固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層あるいは活物質粒子の被覆層を実現できる。これにより、第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質によれば、高性能で高い信頼性を有する電池が実現される。なお、固体電解質粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0083] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む。この結晶相は、例えば、正方晶系に属する第１結晶相を含む。この構成により、高いイオン導電性を有する固体電解質を得ることができる。また、固体電解質が約２５０℃から３００℃の耐熱性を備えることができるので、高い信頼性の電池を得ることができる。第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、第1結晶相とは異なる結晶系を有する第２結晶相をさらに含んでいてもよい。

[0084] 第１実施形態による製造方法によって得られる固体電解質は、非晶質相を含んでいてもよい。この構成により、固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れ、粒子間の接合性も向上する。したがって、固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、固体電解質が非晶質相を含んでいる場合、その固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層あるいは活物質粒子の被覆層を実現できる。その結果、高性能で高い信頼性を有する電池が実現される。

[0085] 第１実施形態による製造方法と、特許文献１および非特許文献１に記載の製造方法とを比較すると、下記の差異がある。

[0086] 特許文献１には、$Li_3YBr_3Cl_3$などのハロゲン化物固体電解質とその製造方法が開示されている。この$Li_3YBr_3Cl_3$などのハロゲン化物固体電解質は、単純酸化物Y_2O_3を含み、さらにNH_4Clおよび$LiBr$などを含む原料から合成されている。第１実施形態による固体電解質の製造方法のように

複合酸化物を用いる方法とは異なり、特許文献１に開示されているような単純酸化物（すなわち、カチオンが１種である酸化物）および複数の単純ハロゲン化物（すなわち、カチオンが１種であるハロゲン化物）を用いて、複数のカチオンを含むハロゲン化物を合成する方法の場合、単純酸化物および単純ハロゲン化物ごとに、ハロゲン化の条件（すなわち、ハロゲン化の挙動）が異なる。すなわち、ハロゲン化の条件が互いに異なる物質の集合体の反応となる。このため、反応経路が複雑になり、途中に生成する中間合成物が残存しやすく、目的の組成を有する固体電解質が得られにくい問題がある。

[0087] また、非特許文献１には、$LiYF_4$の組成で表される固体電解質とその製造方法が開示されている。$LiYF_4$は、Li_2CO_3と、Y_2O_3と、NH_4Fを用いて、固相反応によって合成されている。Li_2CO_3およびY_2O_3にはそれぞれのハロゲン化の挙動の違いがあり、やはり特許文献１に記載されている方法と同様の問題を有している。

[0088] 第１実施形態による固体電解質の製造方法は、特許文献１および非特許文献１に記載されている製造方法が有する上記の問題を解決するものであり、複数のカチオンを含む前駆体酸化物（例えば、Li_2TiO_3）を原料として用い、その前駆体酸化物をフッ化物へ変換する合成法である。したがって、第１実施形態による製造方法は、特許文献１および非特許文献１に開示されている製造方法とは明らかに異なっており、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる。

[0089] ［第２実施形態］

以下、第２実施形態における固体電解質の製造方法について説明する。

[0090] 第２実施形態による製造方法は、第１実施形態による製造方法における上記（Ａ）よりも後に、

（Ｂ）上記（Ａ）で得られた固体電解質に対して、粉砕処理を施すこと、

をさらに含む。

[0091] 第２実施形態による製造方法によれば、上記（Ｂ）の粉砕処理が実施されることにより、イオン導電性と信頼性とに優れた固体電解質を、用途に適す

る粉体特性（例えば、粒子形状および粒度等）で得ることができる。また、固体電解質の少なくとも一部を非晶質化させることができるので、イオン導電性を向上させたり、固体電解質の粒子の柔らかさを向上させたりすることができる。固体電解質の粒子の柔らかさが向上することにより、固体電解質の圧粉体の密度を向上させることができる。よって、第２実施形態による製造方法によって得られる固体電解質によれば、緻密でイオン導電性の高い圧粉体を形成できる。

[0092] 図２は、第２実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、第１実施形態において説明した製造方法の一例である、上記（Ａ）として上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）が実施される製造方法において、上記（Ａ－２）の後に上記（Ｂ）が実施される製造方法の例を説明する。

[0093] 図２に示すように、まず、原料とフッ素含有物とを混合する（Ｓ２１）。次に、得られた原料とフッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料に対してフッ化処理を施す（Ｓ２２）。これにより、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質が得られる。次に、上記（Ｂ）に相当する工程として、Ｓ２２で得られた固体電解質に対して、粉砕処理を施す（Ｓ２３）。

[0094] Ｓ２１およびＳ２２は、それぞれ、第１実施形態で説明したＳ１１およびＳ１２と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0095] 上記（Ａ）によって合成された固体電解質は、例えば３μｍ以上かつ２０μｍ以下程度の平均粒子径を有する。上記（Ｂ）においては、上記（Ａ）によって合成されたそのような固体電解質を、例えば、平均粒子径が０．１μｍ以上かつ２μｍ以下程度となるように粉砕処理する。

[0096] 上記（Ａ）において粉砕された固体電解質は、例えば、ＢＥＴ比表面積が２．０m^2／ｇ以上３０m^2／ｇ以下の微細な粒子を含む。このような、固体電解質は、イオン導電性に優れ、さらに大気中での安定性にも優れた特性を有し、さらに、柔らかいので変形性を有し、かつ粉砕されることもできる。し

たがって、を備えるため、固体電解質層や、活物質層の合材成分、活物質粒子の被覆層へ有用である。よって、電池の高性能化や高信頼性化を実現する。上記（Ｂ）において粉砕された固体電解質は、例えば、ＢＥＴ比表面積が４．０m^2／ｇ以上１５０m^2／ｇ以下の微細な粒子を含む。

[0097] 粉砕処理は、フッ化物を所望の粒子サイズへ細かく砕くことができればよく、乾式でも、水または溶剤（例えば、エタノール、酢酸ブチルなど）を用いる湿式でもよい。例えば、ボールミル容器に、ジルコニア製のボール（例えば、直径１ｍｍから３０ｍｍのボール）と、上記（Ａ）で得られた固体電解質とを入れて、例えば約４時間から８０時間粉砕する。ボールミル容器は、例えば、ポリエチレン製の容器、フッ素樹脂またはジルコニアで内張された容器等を用いることができる。

[0098] 上記（Ｂ）における粉砕処理は、例えば、メカノケミカル処理を含んでいてもよい。ここでのメカノケミカル処理は、固体電解質の結晶に対して、歪んだ結晶または非晶質性を導入するために実施される。歪んだ結晶または非晶質性は、主に、固体電解質の粒子の表層に導入される。具体的な手段は、上述した粉砕処理と同様でよく、例えばボールミルが用いられる。ただし、粉砕条件を強化したり、時間を延長したりしてもよい。メカノケミカル処理のために使用する装置および媒体などは、粉砕処理と同様でよく、一般に、粉砕とメカノケミカル処理は同時に進行する。一例として、乾式の場合、内張がジルコニア製のボールミル容器を用いて、その容積比１０％から６０％のジルコニアボールを入れて、粉砕とともに、メカノケミカルミリングする。ジルコニアボールの直径は、特に限定されず、任意のサイズを使用することができる。通常は、上記のように、直径１ｍｍから３０ｍｍの市販品のボールが使用されるが、これらよりも小さい直径を有するものであってもよいし、大きい直径を有するものであってもよい。目的とする粒子サイズまたは非晶質化の度合いに応じて、使用するボールの直径を任意に選択してもよい。また、固体電解質がジルコニアボールまたはジルコニア容器の内壁に付着することを抑制するために、エタノールなどの、固体電解質の特性へ悪影響

を与えない添加剤を適量添加してもよい。添加剤は、後で乾燥して除去できるものがよい。

[0099] 固体電解質に非晶質性が導入されたことは、Ｘ線回折測定によって得られるＸ線回折パターンで確認できる。Ｘ線回折パターンは、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５Å、および、１．５４４４Å）をＸ線源として用いて、θ－２θ法により測定され得る。具体的には、粉砕処理を行う前の固体電解質のＸ線回折パターンのピークに対し、粉砕処理後の固体電解質のＸ線回折パターンのピークが拡がっていることによって確認できる。ピークが拡がっているとは、すなわち、ピークがブロードになって半値幅が拡がっていることを意味する。

[0100] 固体電解質に歪んだ結晶が導入されたこと、すなわち結晶性の乱れた領域が存在することは、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって、格子像の規則性の高い領域と、格子像の乱れた領域とによる像として観察することができる。

[0101] また、非晶質化による変形性の変化は、マイクロビッカースなどの評価法によって、評価することができる。

[0102] 以上のとおり、第２実施形態による製造方法は粉砕処理を含むので、第２実施形態による製造方法によって得られた固体電解質は、例えば、非晶質相を含む。この構成により、固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れる。したがって、固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、非晶質相を含む固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。

[0103] 第２実施形態による製造方法の変形例として、上記（Ｂ）の粉砕処理の際に、粉砕処理と同時に、固体電解質を塗工膜形成用にスラリー化してもよい。

[0104] 図３は、第２実施形態による固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。第２実施形態による製造方法の変形例についても、ここでは、第１実施形態において説明した製造方法の一例である、上記（Ａ）とし

て上記（Ａ－１）および上記（Ａ－２）が実施される製造方法において、上記（Ａ－２）の後に上記（Ｂ）が実施される製造方法の例を説明する。

[0105] 図３に示すように、まず、原料とフッ素含有物とを混合する（Ｓ３１）。次に、得られた原料とフッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料に対してフッ化処理を施す（Ｓ３２）。これにより、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質が得られる。次に、上記（Ｂ）に相当する工程として、Ｓ３２で得られた固体電解質に対して、粉砕処理を施すと共に、スラリー化処理を行う（Ｓ３３）。

[0106] Ｓ３１およびＳ３２は、それぞれ、第１実施形態で説明したＳ１１およびＳ１２と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0107] Ｓ３３において、粉砕処理は、第２実施形態の製造方法の一例として説明したＳ２３の粉砕処理と同様である。第２実施形態の製造方法の変形例では、さらに、スラリー化処理が実施される。スラリー化処理は、例えば、有機バインダおよび可塑剤などを、テトラリンなどの有機溶剤に分散させて含ませた状態で、粉砕処理と同時に固体電解質に加えることによって行われる。有機バインダの例は、例えば、スチレンブタジエンブロック共重合体（ＳＢＳ）である。可塑剤の例は、例えば、フタル酸ビスブチル（ＤＢＰ）およびフタル酸ブチルベンジル（ＢＢＰ）である。

[0108] 得られた固体電解質のスラリーを用いて、印刷または塗工することができる。塗工膜の厚みは、例えば、１０μｍ以上かつ１００μｍ以下でよく、これにより、例えば、粉砕されて非晶質部分を含むような固体電解質のスラリーを、直接塗工することができる。このように、粉砕処理において、有機バインダおよび可塑剤等を加えて固体電解質のスラリーを作製し、そのスラリーを用いて塗工膜を形成してもよい。これにより、優れた特性の固体電解質の塗工膜を形成できる。このような塗工膜は、例えば、塗工型セルの製造に利用されうる。

[0109] ［第３実施形態］

以下、第３実施形態における固体電解質の製造方法について説明する。

[0110] 第３実施形態による製造方法は、第１実施形態において説明した上記（Ａ）において、フッ素含有物を熱処理することによってフッ素ガスを発生させ、フッ素ガスを原料に接触させることによって、原料に対してフッ化処理を施す。第３実施形態による製造方法において、上記（Ａ）の後に、第２実施形態で説明された上記（Ｂ）の粉砕処理が行われてもよい。

[0111] 図４は、第３実施形態による固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図４に示すように、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料を調製する（Ｓ４１）。次に、原料とフッ素含有物とを所定の位置に配置して、フッ素含有物を熱処理して、発生したフッ素ガスを原料に接触させる（Ｓ４２）。これにより、原料に対するフッ化処理が実施される。その後、上記（Ｂ）に相当する工程として、Ｓ４２で得られた固体電解質に対して、粉砕処理を施してもよい（Ｓ４３）。

[0112] 第３実施形態による製造方法によれば、原料をフッ素含有物に直接接触させることなく、発生させたフッ素ガスによって原料をフッ化することができる。したがって、フッ素元素の他に無機成分を含むフッ素含有物（例えば、CuF_2など、加熱によってフッ素ガスとして排出する物質）を用いても、製造される固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できるフッ素含有物の範囲を広げることができる。

[0113] 具体例として、原料を例えば目の細かいニッケル網上に配置し、フッ化アンモニウムなどのフッ素含有物をニッケル網の下に配置する。このようにして、原料とフッ素含有物とを互いに接触させずに配置する。この状態において、フッ素含有物を熱処理することにより、フッ素ガスが発生し、そのガスがニッケル網を通過して、原料と接触する。これにより、原料がフッ化物へと変換する。原料およびフッ素含有物については、第１実施形態で説明したとおりである。なお、熱処理は大気中で行うことも可能であるが、ニッケル網が酸化しないように、窒素雰囲気または還元雰囲気での熱処理が望ましい。

[0114] ［第４実施形態］

以下、第４実施形態が説明される。第１実施形態、第２実施形態、および第３実施形態において説明された事項は、適宜、省略される。

[0115] 第４実施形態による電池は、正極、電解質層、および負極を備える。電解質層は、正極および負極の間に設けられている。

[0116] 正極、電解質層、および負極からなる群より選択される少なくとも１つは、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつ実質的にTiF_4を含まない固体電解質、または、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含む固体電解質を含む。当該固体電解質は、例えば、第１実施形態、第２実施形態、または第３実施形態による製造方法によって製造されることができる。

[0117] 以下、第４実施形態による電池に含まれる、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつ実質的にTiF_4を含まない固体電解質、または、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含み、かつＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含む固体電解質を、第４実施形態による固体電解質と記載する。

[0118] 第４実施形態による固体電解質は、第１実施形態、第２実施形態、または第３実施形態において、例えば第１実施形態、第２実施形態、または第３実施形態による製造方法によって製造されうる固体電解質の一例として説明したものである。第４実施形態による固体電解質は、粒子状であってもよい。また、第４実施形態による固体電解質は、第２実施形態において説明したように、非晶質相を含んでいてもよい。

[0119] 第４実施形態による電池は、第４実施形態による固体電解質を含有するため、優れた充放電特性を有する。

[0120] 図５は、第４実施形態による電池１０００の断面図を示す。

[0121] 第４実施形態による電池１０００は、正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３を備える。電解質層２０２は、正極２０１および負極２０３の間に設けられている。

[0122] 正極２０１は、第４実施形態によるハロゲン化物電解質を含む正極材料を含んでいてもよい。正極２０１は、正極活物質２０４および固体電解質１００を含有する。

[0123] 電解質層２０２は、電解質材料を含有する。

[0124] 負極２０３は、負極活物質２０５および固体電解質１００を含有する。

[0125] 固体電解質１００は、例えば、第４実施形態による固体電解質を含む。固体電解質１００は、第４実施形態による固体電解質を主たる成分として含む粒子であってもよい。第４実施形態による固体電解質を主たる成分として含む粒子とは、モル比で最も多く含まれる成分が第４実施形態による固体電解質である粒子を意味する。固体電解質１００は、第４実施形態による固体電解質からなる粒子であってもよい。

[0126] 正極２０１は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、正極活物質２０４である。

[0127] 正極活物質２０４の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ）O_2、Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ａｌ）O_2、またはＬｉＣｏO_2である。

[0128] 本開示において、「（Ａ，Ｂ，Ｃ）」は、「Ａ、Ｂ、およびＣからなる群より選択される少なくとも１つ」を意味する。

[0129] 正極活物質２０４の形状は、特定の形状に限定されない。正極活物質２０４は、粒子であってもよい。正極活物質２０４は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質２０４が０．１μｍ以上のメジアン径を有する場合、正極２０１において、正極活物質２０４および固体電解質１００が良好に分散し得る。これにより、電池１０００の充放電特性が向上する。正極活物質２０４が１００μｍ以下のメジアン径を有する場合、正極活物質２０４内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池１０００が高出力で動作し得る。

[0130] 正極活物質２０４は、固体電解質１００よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極２０１において、正極活物質２０４および固体電解質１００が良好に分散し得る。

[0131] 電池１０００のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極２０１において、正極活物質２０４の体積および固体電解質１００の体積の合計に対する正極活物質２０４の体積の比は、０．３０以上かつ０．９５以下であってもよい。

[0132] 正極活物質２０４の表面の少なくとも一部には、被覆層が形成されていてもよい。被覆層は、例えば、導電助剤および結着剤と混合する前に、正極活物質２０４の表面に形成され得る。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、または固体電解質である。固体電解質１００が硫化物固体電解質を含有する場合、当該硫化物固体電解質の酸化分解を抑制するために、被覆材料は第４実施形態による固体電解質を含有していてもよい。固体電解質１００が第４実施形態による固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の酸化分解を抑制するために、被覆材料は酸化物固体電解質を含有していてもよい。当該酸化物固体電解質として、高電位での安定性に優れるニオブ酸リチウムが使用されてもよい。酸化分解を抑制することにより、電池１０００の過電圧上昇を抑制できる。

[0133] 上述のとおり、正極２０１が第４実施形態による固体電解質を含む正極材料を含む場合、当該正極材料は、第４実施形態による固体電解質を固体電解質１００として含んでいてもよいし、正極活物質２０４を被覆する被覆材料として含んでいてもよい。

[0134] 電池１０００のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極２０１は、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0135] 電解質層２０２は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質である。当該固体電解質は、第４実施形態による固体電解質を含んでいてもよい。電解質層２０２は、固体電解質層であってもよい。

[0136] 電解質層２０２は、第４実施形態による固体電解質を５０質量％以上含ん

でいてもよい。電解質層２０２は、第４実施形態による固体電解質を７０質量％以上含んでいてもよい。電解質層２０２は、第４実施形態による固体電解質を９０質量％以上含んでいてもよい。電解質層２０２は、第４実施形態による固体電解質のみからなっていてもよい。

[0137] 以下、第４実施形態による固体電解質は、第１固体電解質という。第１固体電解質とは異なる固体電解質は、第２固体電解質という。

[0138] 電解質層２０２は、第１固体電解質だけでなく、第２固体電解質を含有していてもよい。電解質層２０２において、第１固体電解質および第２固体電解質は、均一に分散していてもよい。第１固体電解質からなる層および第２固体電解質からなる層が、電池１０００の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0139] 第４実施形態による電池は、正極２０１、第２電解質層、第１電解質層、および負極２０３を、この順で備えていてもよい。ここで、第１電解質層に含まれる固体電解質は、第２電解質層に含まれる固体電解質よりも低い還元電位を有していてもよい。これにより、第２電解質層に含まれる固体電解質を還元させずに用いることができる。その結果、電池１０００の充放電効率を向上させることができる。例えば、第２電解質層が第１固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の還元分解を抑制するために、第１電解質層は硫化物固体電解質を含有していてもよい。これにより、電池１０００の充放電効率を向上させることができる。第２電解質層は、第１固体電解質を含んでいてもよい。第１固体電解質は高い酸化耐性を有するため、充放電特性に優れた電池を実現できる。

[0140] 電解質層２０２は、第２固体電解質のみからなっていてもよい。

[0141] 電解質層２０２は、１μｍ以上かつ１０００μｍ以下の厚みを有していてもよい。電解質層２０２が１μｍ以上の厚みを有する場合、正極２０１および負極２０３が短絡しにくくなる。電解質層２０２が１０００μｍ以下の厚みを有する場合、電池１０００が高出力で動作し得る。

[0142] 第２固体電解質の例は、Li_2MgX_4、Li_2FeX_4、Ｌｉ（Ａｌ，Ｇａ，

Ｉｎ）X_4、Li_3（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）X_6、またはＬｉＩである。ここで、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩ からなる群より選択される少なくとも１つである。

[0143] 電池１０００のエネルギー密度および出力を向上させるために、電解質層２０２は、１μｍ以上かつ１０００μｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0144] 負極２０３は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、負極活物質２０５である。

[0145] 負極活物質２０５の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。金属材料は、単体の金属であってもよく、あるいは合金であってもよい。金属材料の例は、リチウム金属またはリチウム合金である。炭素材料の例は、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、または非晶質炭素である。容量密度の観点から、負極活物質の好適な例は、珪素（すなわち、Ｓｉ）、錫（すなわち、Ｓｎ）、珪素化合物、または錫化合物である。

[0146] 負極活物質２０５は、負極２０３に含まれる固体電解質の還元耐性を考慮して選択されてもよい。例えば、負極２０３が第１固体電解質を含有する場合、負極活物質２０５は、リチウムに対して０．２７Ｖ以上でリチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料であってもよい。このような負極活物質の例は、チタン酸化物、インジウム金属、またはリチウム合金である。チタン酸化物の例は、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTi_2O_4$、またはTiO_2である。上記の負極活物質を使用することにより、負極２０３に含まれる第１固体電解質が還元分解するのを抑制できる。その結果、電池１０００の充放電効率を向上させることができる。

[0147] 負極活物質２０５の形状は、特定の形状に限定されない。負極活物質２０５は、粒子であってもよい。負極活物質２０５は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質２０５が０．１μｍ以上のメジアン径を有する場合、負極２０３において、負極活物質２０５および固体電解質１００が良好に分散し得る。これにより、電池１０００の

充放電特性が向上する。負極活物質２０５が１００μｍ以下のメジアン径を有する場合、負極活物質２０５内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池１０００が高出力で動作し得る。

[0148] 負極活物質２０５は、固体電解質１００よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、負極２０３において、負極活物質２０５および固体電解質１００が良好に分散し得る。

[0149] 電池１０００のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極２０３において、負極活物質２０５の体積および固体電解質１００の体積の合計に対する負極活物質２０５の体積の比は、０．３０以上かつ０．９５以下であってもよい。

[0150] 電池１０００のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極２０３は、１０μｍ 以上かつ５００μｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0151] 正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３からなる群より選択される少なくとも１つは、イオン伝導性、化学的安定性、および電気化学的安定性を高める目的で、第２固体電解質を含有していてもよい。

[0152] 第２固体電解質は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0153] 硫化物固体電解質の例は、$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、または$Li_{10}GeP_2S_{12}$である。

[0154] 電解質層２０２が第１固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の還元分解を抑制するために、負極２０３は硫化物固体電解質を含有していてもよい。電気化学的に安定な硫化物固体電解質が負極活物質を覆うことにより、第１固体電解質が負極活物質と接触するのを抑制できる。その結果、電池１０００の内部抵抗を低減することができる。

[0155] 第２固体電解質は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0156] 酸化物固体電解質の例は、

（ｉ）$LiTi_2(PO_4)_3$またはその元素置換体のようなＮＡＳＩＣＯＮ型固体電解質、

（ｉｉ）（ＬａＬｉ）ＴｉＯ$_3$のようなペロブスカイト型固体電解質、

（ｉｉｉ）Ｌｉ$_{14}$ＺｎＧｅ$_4$Ｏ$_{16}$、Ｌｉ$_4$ＳｉＯ$_4$、ＬｉＧｅＯ$_4$またはその元素置換体のようなＬＩＳＩＣＯＮ型固体電解質、

（ｉｖ）Ｌｉ$_7$Ｌａ$_3$Ｚｒ$_2$Ｏ$_{12}$またはその元素置換体のようなガーネット型固体電解質、

または

（ｖ）Ｌｉ$_3$ＰＯ$_4$またはそのＮ置換体、

である。

[0157] 上述のように、第２固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0158] ハロゲン化物固体電解質の例は、Ｌｉ$_2$ＭｇＸ$_4$、Ｌｉ$_2$ＦｅＸ$_4$、Ｌｉ（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）Ｘ$_4$、Ｌｉ$_3$（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）Ｘ$_6$、またはＬｉＩである。ここで、Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１つである。

[0159] ハロゲン化物固体電解質の他の例は、Ｌｉ$_a$Ｍｅ$_b$Ｙ$_c$Ｚ$_6$により表される化合物である。ここで、ａ＋ｍｂ＋３ｃ＝６、およびｃ＞０が充足される。Ｍｅは、ＬｉおよびＹ以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも１ つである。Ｚは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１つである。ｍは、Ｍｅの価数を表す。「半金属元素」とは、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、およびＴｅである。「金属元素」とは、周期表第１族から第１２族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第１３族から第１６族に含まれるすべての元素（ただし、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｃ、Ｎ、Ｐ、Ｏ、Ｓ、およびＳｅを除く）である。

[0160] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を向上させるために、Ｍｅは、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、およびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つであってもよい。

[0161] ハロゲン化物固体電解質は、Li_3YCl_6またはLi_3YBr_6であってもよい。

[0162] 第２固体電解質は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。

[0163] 有機ポリマー固体電解質の例は、高分子化合物およびリチウム塩の化合物である。

[0164] 高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有できるため、イオン導電率をより高めることができる。

[0165] リチウム塩の例は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3F_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、または$LiC(SO_2CF_3)_3$である。これらから選択される１種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0166] 正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３からなる群より選択される少なくとも１つは、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上させるために、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。

[0167] 非水電解液は、非水溶媒および当該非水溶媒に溶けたリチウム塩を含む。

[0168] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、または１，３－ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒は、１，２－ジメトキシエタンまたは１，２－ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、γ－ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレ

ンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択される１種の非水溶媒が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される２種以上の非水溶媒の組み合わせが使用されてもよい。

[0169] リチウム塩の例は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、または$LiC(SO_2CF_3)_3$である。これらから選択される１種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上かつ２ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲にある。

[0170] ゲル電解質として、非水電解液を含浸させたポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0171] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

（ｉ）テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状４級塩類、

（ｉｉ）ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または

（ｉｉｉ）ピリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン、である。

[0172] イオン液体に含まれるアニオンの例は、PF_6^-、BF_4^-、SbF_6^-、AsF_6^-、$SO_3CF_3^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$、$N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$、または$C(SO_2CF_3)_3^-$である。

[0173] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0174] 正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３からなる群より選択される少なくとも１つは、粒子同士の密着性を向上させるために、結着剤を含有していてもよい。

[0175] 結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、またはカルボキシメチルセルロースである。共重合体もまた、結着剤として使用され得る。このような結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される２種以上の材料の共重合体である。これらのうちから選択される２種以上の材料の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0176] 正極２０１および負極２０３から選択される少なくとも一方は、電子伝導性を向上させるために、導電助剤を含有していてもよい。

[0177] 導電助剤の例は、

（ｉ）天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、

（ｉｉ）アセチレンブラックまたはケッチェンブラックのようなカーボンブラック類、

（ｉｉｉ）炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

（ｉｖ）フッ化カーボン、

（ｖ）アルミニウムのような金属粉末類、

（ｖｉ）酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウィスカー類、

（ｖｉｉ）酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

（ｖｉｉｉ）ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物、である。低コスト化のために、上記（ｉ）または（ｉｉ）の導電助剤が使用されてもよい。

[0178] なお、電解質層に代えて電解液を含浸させたセパレータを用いてもよく、正極、セパレータ部及び負極が収容される外装内を電解液で満たしていてもよい。電解液は、例えば、上述の非水電解液であってもよい。第４実施形態による電池の形状の例は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、または積層型である。

[0179] 第４実施形態による電池は、例えば、正極形成用の材料、電解質層形成用の材料、および負極形成用の材料を準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順で配置された積層体を作製することによって製造してもよい。

[0180] ［他の実施形態］

（付記）

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0181] （技術１）

（Ａ）ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料に対してフッ化処理を施して、以下の組成式（１）により表される結晶相を含む固体電解質を得ること、

を含む、固体電解質の製造方法。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[0182] フッ化チタン（TiF_4）は、蒸発しやすい、および、潮解性を有する等、比較的不安定な物質である。さらに、フッ化チタンは、非常に高コストな物質である。技術１の製造方法によれば、Ｔｉ源として、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を用いることができる。したがって、技術１の製造方法によれば、上記のような不安定で高コストなフッ化チタンを原料として使用するこ

となく、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を、再現良く安定的に合成することができる。さらに、技術１の製造方法によれば、露点管理されたドライルームは不要となる。よって、技術１の製造方法によれば、例えば、組成変動（すなわち、組成ズレ）、変質（例えば、水分などの含有）、および２次相の生成が抑制された、例えばイオン導電性などの特性に優れた固体電解質を、再現良く安定的にかつ低コストで製造できる。また、技術１の製造方法によれば、従来の製造方法よりも低温度でフッ化物が生成されるため、原料および製造された固体電解質が高温に曝されにくい。これにより、製造される固体電解質が焼結されて硬くなったり、固体電解質の粒成長が進行しすぎたりせず、柔らかく変形性に優れた、微細粒子の固体電解質が得られる。このような変形性に優れた微細粒子の固体電解質は、圧粉体としたときに粒子同士が密着した界面が形成されやすい。より詳しく説明すると、変形しにくい粒子同士の接触は点接触になるのに対し、変形しやすい粒子同士の接触は、粒子同士の接点が広がって面（接合界面）を形成することになる。これにより、空隙が減少し、緻密化が実現される。したがって、上記構成を有する固体電解質は、高密度化できて薄層化しやすく、さらにイオン導電性の向上も期待しうる。よって、例えば、電池の固体電解質層に用いられた場合に、その固体電解質層の薄層化を実現できたり、活物質粒子の被覆層に好適に用いられたりすることができる、有用な固体電解質が得られる。したがって、技術１の製造方法で製造された固体電解質によれば、高性能な電池が実現される。

[0183] （技術２）

前記複合酸化物は、以下の組成式（２）により表され、

組成式（２）：$Li_xTi_yO_z$

ここで、上記組成式（２）において、

$1.95 \leqq x \leqq 2.05$

$0.95 \leqq y \leqq 1.05$

$2.95 \leqq z \leqq 3.05$

が充足される、

技術１に記載の固体電解質の製造方法。

[0184] 技術２の製造方法によれば、例えば、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物として、大気環境で安定な酸化物を用いることができる。したがって、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良い固体電解質を合成できる。

[0185] （技術３）

前記複合酸化物は、Li_2TiO_3である、

技術２に記載の固体電解質の製造方法。

[0186] 技術３の製造方法によれば、例えば、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物として、大気環境で安定なLi_2TiO_3を用いることができる。また、Li_2TiO_3のフッ化処理によって、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を、再現性良く高品質で作製することができる。したがって、技術３の製造方法によれば、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良い固体電解質を合成できる。

[0187] （技術４）

前記（Ａ）は、Ｌｉの酸化物、Ｌｉの炭酸塩、およびＬｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つと、Ｔｉの酸化物、Ｔｉの炭酸塩、およびＴｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つとを用いて、前記複合酸化物を合成すること、

を含む、

技術１から３のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0188] 技術４の製造方法によれば、ＬｉＦおよびTiF_4と比較して、大気および水分に対してより高い安定性を有し、かつより低コストのＬｉ源及びＴｉ源を使用して、原料としての複合酸化物（すなわち、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物）を合成することができる。このように合成された複合酸化物は、フッ化処理によって、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を再現性良く、かつ高品質で作製できる。また、技術４の製造方法によれば、例えば、単一相に制御された高品質のLi_2TiO_3を再現性良く得ることもでき

る。したがって、技術４の製造方法によれば、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良い固体電解質を合成できる。

[0189] （技術５）

前記複合酸化物は粒子状であり、

前記複合酸化物のＢＥＴ比表面積は、１．０m^2／ｇ以上かつ３０m^2／ｇ以下である、技術１から４のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0190] 上記構成を有する複合酸化物は、フッ化処理に適している。したがって、技術５の製造方法によれば、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を、低コストで大量合成することができる。

[0191] （技術６）

前記原料は、実質的にTiO_2を含まない、

技術１から５のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0192] 技術６の製造方法によれば、例えば、原料からフッ化物への変換過程において、蒸発しやすく、かつ潮解性を有する４フッ化チタン（TiF_4）が生成されにくくなる。よって、製造される固体電解質の組成変動および変質が抑制されることとなり、高いイオン導電性を有する固体電解質を安定的に製造できる。

[0193] （技術７）

前記（Ａ）において、前記原料のフッ化処理は、熱分解性を有するフッ素含有物を熱処理することによって行われる、

技術１から６のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0194] 技術７の製造方法によれば、ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料のフッ化と、固相反応とを同時に生じさせて、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を合成することができる。よって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有するフッ素含有物を熱処理することによってフッ化処理を行うので、原料に含まれる複合酸化物の反応性（フッ化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、熱分解温度が異なるフッ素

含有物の選択、原料の粒子径の調整等により、原料のフッ化反応および固相反応の温度、ならびにそれらの反応速度を制御できる。このため、各種の原料に適したフッ化処理を実行できる。

[0195] （技術８）

前記熱処理の温度は、２００℃以上かつ６００℃以下である、

技術７に記載の固体電解質の製造方法。

[0196] フッ化物（例えば、ＬｉＦおよびTiF_4）を出発原料として用い、かつ固相反応によって固体電解質材料を合成する従来の製造方法では、高温（例えば、６００℃以上かつ８００℃以下）での熱処理が必要であった。これに対し、技術８の製造方法によれば、従来の製造方法よりも低温度で、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を合成できる。また、技術８の製造方法によれば、製造される固体電解質が焼結されて硬くなったり、固体電解質の粒成長が進行しすぎたりすることを、さらに抑制することができる。したがって、より柔らかく、より変形性に優れた微細粒子状の固体電解質が得られる。これにより、技術８の製造方法によって得られた固体電解質は、圧粉体の緻密化および薄層化をより実現しやすくなる。例えば、技術８の製造方法で得られた固体電解質は、電池の固体電解質層に用いられた場合に、その固体電解質層のさらなる薄層化および高イオン導電性化を実現できたり、活物質粒子の被覆層に好適に用いられて電極の高イオン導電性化を実現したりすることができる。したがって、技術８の製造方法で製造された固体電解質によれば、より高性能な電池が実現される。

[0197] （技術９）

前記フッ素含有物は、粒子状である、

技術７または８に記載の固体電解質の製造方法。

[0198] 技術９の製造方法によれば、フッ素含有物が熱分解しやすくなるとともに、原料とフッ素含有物との接触面積が増加する。よって、技術９の製造方法によれば、効率良く原料をフッ化することができ、かつ最終的に得られる固体電解質にフッ素含有物に残存させにくい。また、フッ素含有物の粒子形状

によって、フッ化反応を制御できる。例えば、フッ素含有物の粒子を細かくすることにより、フッ化の温度を低下させたり、フッ化の速度を上げたりすることができる。また、原料とフッ素含有物とを混合させることにより、粉体全体の均質なフッ化が可能になる。また、フッ素量の精密な制御が可能となる。よって、所望の固体電解質の合成が可能になる。また、原料のフッ化に必要な量だけフッ素含有物を使用することができるので、フッ素ガスを炉内へ導入使用する場合と異なり、余分なフッ素ガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。

[0199] （技術１０）

前記（Ａ）は、

（Ａ－１）前記原料と前記フッ素含有物とを混合することと、

（Ａ－２）前記（Ａ－１）において得られた前記原料と前記フッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記原料をフッ化して、前記固体電解質を得ることと、

を含む、技術７から９のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0200] 技術１０の製造方法によれば、原料とフッ素含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、フッ化処理のための熱処理を実施できる。また、原料とフッ素含有物との接触面積を増大することができる。したがって、技術１０の製造方法によれば、原料のフッ化を均質に促進できる。よって、均質で優れた特性を有する固体電解質を生産性良く得ることができる。

[0201] （技術１１）

前記（Ａ）において、前記フッ素含有物を熱処理することによってフッ素ガスを発生させ、前記フッ素ガスを前記原料に接触させることによって前記原料をフッ化して、前記固体電解質を得る、

技術７から９のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0202] 技術１１の製造方法によれば、原料をフッ素含有物に直接接触させることなく、発生させたフッ素ガスによって原料をフッ化することができる。した

がって、フッ素元素の他に無機成分を含むフッ素含有物を用いても、製造される固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できるフッ素含有物の範囲を広げることができる。

[0203] （技術１２）

前記フッ素含有物は、フッ化アンモニウムを含む、

技術７から１１のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0204] フッ化アンモニウムは比較的低温度（例えば、約１５０℃）から熱分解を開始する。したがって、アンモニウム塩は、最終的に得られる固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温度で熱分解して、原料をフッ化することができる。よって、技術１２の製造方法によれば、フッ素含有物が低い温度（例えば１５０から２００℃程度）での原料のフッ化に有効に作用する。これにより、技術１２の製造方法によれば、製造される固体電解質が焼結されて硬くなったり、固体電解質の粒成長が進行しすぎたりすることを、さらに抑制することができる。したがって、より柔らかく、より変形性に優れた微細粒子状の固体電解質が得られる。これにより、技術１２の製造方法によって得られた固体電解質は、圧粉体の緻密化および薄層化を実現しやすくなる。例えば、技術１２の製造方法で得られた固体電解質は、電池の固体電解質層に用いられた場合に、その固体電解質層のさらなる薄層化および高イオン導電性化を実現できたり、活物質粒子の被覆層に好適に用いられて電極の高イオン導電性化を実現したりすることができる。したがって、技術１２の製造方法で製造された固体電解質によれば、より高性能な電池が実現される。最終的に得られる固体電解質に、フッ素含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。さらに、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温度での合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニングコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。

[0205] （技術１３）

前記フッ素含有物は、樹脂を含む、

技術７から１２のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0206] 技術１３の製造方法によれば、フッ素含有物は、比較的高い温度（例えば、約４５０℃以上６００℃以下）で熱分解しながら、原料をフッ化できる。したがって、技術１３の製造方法は、原料のフッ化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約４５０℃以上６００℃以下）で実行したい場合に適している。

[0207] （技術１４）

前記樹脂は、フッ素樹脂である、

技術１３に記載の固体電解質の製造方法。

[0208] ＰＴＦＥおよびＰＶＤＦのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約４００℃以上６００℃以下）で熱分解しながら、原料をフッ化できる。したがって、技術１４の製造方法は、原料のフッ化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約４００℃以上６００℃以下）で実行したい場合に適している。

[0209] （技術１５）

前記フッ素含有物は、前記（Ａ）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ素元素を除き、前記固体電解質に実質的に含ませない物質を含む、

技術７から１４のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0210] フッ素含有物には、上記（Ａ）における熱処理により熱分解することによって生じるフッ素元素は原料の酸素元素と置換しつつ、かつ他の成分は最終的に得られる組成式（１）：Li_2TiF_6で表される結晶相を含む固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。フッ素含有物として、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ素元素を除き、最終的に得られる固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、フッ素元素のみが酸化物の酸素と置換して、固体電解質への無機残渣の混入が抑制される。その結果、所望の組成を有する高純度の固体電解質を得ることができる。なお、熱処理により熱分解することによって生じるフッ素

元素を除く無機成分を、最終的に得られる固体電解質に実質的に含ませないフッ素含有物とは、例えば、熱処理により熱分解することによって生じるフッ素元素を除く無機成分が、ガスとなって排気される物質等が挙げられる。

[0211] （技術１６）

前記フッ素含有物は、複数種のフッ素含有化合物を含む、

技術７から１６のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0212] 技術１６の製造方法によれば、例えば、フッ化アンモニウムとフッ素樹脂との両方をフッ素含有物として用いることができる。これにより、フッ素含有物がフッ素源として作用する温度範囲を広く制御できる。よって、原料のフッ化物への変換および固相反応温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、技術１６の製造方法によれば、所望の固体電解質を得ることが容易となる。

[0213] （技術１７）

前記（Ａ）よりも後に、

（Ｂ）前記（Ａ）で得られた前記固体電解質に対して、粉砕処理を施すこと、

をさらに含む、

技術１から１６のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法。

[0214] 技術１７の製造方法によれば、固体電解質を、用途に適する粉体特性（例えば、粒子形状および粒度等）で得ることができる。また、固体電解質の少なくとも一部を非晶質化させることができるので、イオン導電性を向上させたり、固体電解質の粒子の柔らかさを向上させたりすることができる。固体電解質の粒子の柔らかさが向上することにより、固体電解質の圧粉体の密度を向上させることができる。よって、技術１７の製造方法によって得られる固体電解質によれば、緻密でイオン導電性の高い圧粉体を形成できる。

[0215] （技術１８）

以下の組成式（１）により表される結晶相を含み、かつ

実質的にTiF_4を含まない、

固体電解質。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[0216] この構成により、イオン導電率に優れた固体電解質を得ることができる。また、技術１８に係る固体電解質は、実質的にTiF_4を含まないことにより、TiF_4の蒸発および潮解に起因して生じる固体電解質の特性および機械的性質等の経時変化を抑制することができる。したがって、特性および信頼性に優れた固体電解質が実現できる。なお、原料に微量のTiF_4が含まれている場合でも、フッ化処理のための熱処理によって、TiF_4を蒸発させて消失させることができる。このため、実質的にTiF_4を含まない、特性や信頼性に優れた固体電解質を得ることができる。

[0217] （技術１９）

以下の組成式（１）により表される結晶相を含み、かつ

Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含む、固体電解質。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[0218] この構成により、均質でイオン導電性に優れた固体電解質が得られる。

[0219] （技術２０）

実質的にTiF_4を含まない、

技術１８または１９に記載の固体電解質。

[0220] この構成により、TiF_4の蒸発および潮解に起因して生じる固体電解質の特性および機械的性質等の経時変化を抑制することができる。したがって、特性および信頼性に優れた固体電解質が実現できる。なお、原料に微量のTiF_4が含まれている場合でも、フッ化処理のための熱処理によって、TiF_4を蒸発させて消失させることができる。このため、実質的にTiF_4を含まない、特性や信頼性に優れた固体電解質を得ることができる。

[0221] （技術２１）

前記固体電解質は、粒子状である、

技術１８から２０のいずれか一項に記載の固体電解質。

[0222] この構成によれば、柔らかく界面形成しやすい固体電解質が得られる。したがって、技術２１の固体電解質の圧粉体は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。また、任意形状をとりうるので、技術２１の固体電解質の圧粉体は、変形性に優れる。よって、技術２２の固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層あるいは活物質粒子の被覆層を実現できる。その結果、技術２１の固体電解質によれば、高性能で高い信頼性を有する電池が実現される。なお、固体電解質の粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0223] （技術２２）

前記結晶相は、正方晶系に属する第１結晶相を含む、

技術１８から２１のいずれか一項に記載の固体電解質。

[0224] この構成により、高いイオン導電性を有する固体電解質を得ることができる。また、固体電解質が約２５０℃から３００℃の耐熱性を備えることができるので、高い信頼性の電池を得ることができる。

[0225] （技術２３）

前記固体電解質は、非晶質相を含む、

技術１８から２２のいずれか一項に記載の固体電解質。

[0226] この構成により、固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れ、粒子間の接合性も向上する。したがって、固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、技術２４の固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層あるいは活物質粒子の被覆層を実現できる。その結果、技術２４の固体電解質によれば、高性能で高い信頼性を有する電池が実現される。

[0227] 以上、本開示に係る固体電解質の製造方法および固体電解質について、実施形態に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施形態に限定されるものではない。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態に施したものや、実施の形態における一部の構成要素を組み合わ

せて構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

[0228] また、上記の実施形態は、特許請求の範囲またはその均等の範囲において種々の変更、置き換え、付加、省略などを行うことができる。

実施例

[0229] 以下、実施例を参照しながら、本開示をより詳細に説明する。

[0230] ＜固体電解質の合成＞

（実施例１）

まず、原料として用いる複合酸化物であるLi_2TiO_3を合成した。Li_2TiO_3を合成するための出発原料として、Li_2O粉末（平均粒子径：約１．５μｍ）およびTiO_2粉末（平均粒子径：約０．３μｍ、ルチル型）を、Li_2TiO_3の組成比となるように準備した。さらに、添加剤としてＺｎＯ（平均粒子径：約１．５μｍ）、ＭｇＯ（平均粒子径：２．２μｍ）、Nb_2O_5（平均粒子径：約１．６μｍ）、およびP_2O_5（平均粒子径：約２．４μｍ）を準備した。添加剤については、合成されるLi_2TiO_3に対して、ＺｎＯが０．０２ｍｏｌ％、ＭｇＯが０．００４ｍｏｌ％、Nb_2O_5が０．１５ｍｏｌ％、P_2O_5が０．０３ｍｏｌ％となるように各粉末を秤量した。これらの出発原料および添加剤の秤量は、大気雰囲気で行われた。

[0231] 上記のように秤量された出発原料および添加剤の粉末を混合した。得られた混合粉３０ｇと、φ５ｍｍのジルコニアボール６００ｇと、エタノール２００ｍＬとを、容量６００ｍＬのボールミルに入れて、２０ｈ混合粉砕し、スラリーを作製した。得られたスラリーを、約５０から６０℃の熱風乾燥機を用いて、大気圧下で２０ｈ乾燥した。乾燥した粉末を、乳鉢と乳棒とを用いて約１０分間解砕の後、＃３２メッシュのふるいを通して、Li_2TiO_3を含む原料粉末を得た。得られた原料粉末の平均粒子径は、約０．８μｍであった。なお、原料粉末には、上記添加剤も含まれていた。

[0232] 続いて、フッ素含有物であるNH_4F粉末（平均粒子径：約１２０μｍ）を準備し、上記の方法で準備した原料粉末と混合した。NH_4F粉末は、原料のフッ化に必要な分量が添加された。具体的には、反応式上、原料の全てをフ

ッ化する量のNH_4Fが用いられた。

[0233] 原料粉末とNH_4F粉末との混合物を、アルミナ乳鉢を用いて、約１０分間、乳棒で均一になるように混合した（上記（Ａ－１）に相当する工程）。これにより、複合酸化物であるLi_2TiO_3、上記添加剤、およびフッ素含有物を含む混合物が得られた。なお、これらの物質の混合は、秤量時と同じく通常の大気中で行われた。

[0234] 次に、得られた混合物を熱処理した（上記（Ａ－２）に相当する工程）。サヤには、高純度（ＳＳＡ－Ｈ）アルミナ質のルツボ（直径φ：３６ｍｍ、高さ：４０ｍｍ）を使用し、ルツボへ上記混合物を約３ｇ入れた。熱処理時に排出される反応ガス（主にアンモニア、CO_2）が抜けやすくなるように、隙間を設けるため、サヤ上面外縁部にスペーサー（厚み０．５ｍｍ）を載置して、異物の落下防止用のアルミナの板状のフタを載せた。次いで、このようにフタが載置されたサヤを、焼成炉の中央部分に設置して、熱処理した。焼成炉において、サヤは、ムライト製の気孔率約２０％の熱容量の小さいツクの上へ載置された。長さ１０ｍｍ、幅１０ｍｍ、高さ１０ｍｍのツクを使用し、一つのサヤの下に３つツクを置き、炉底からサヤを浮かした。このようにして、サヤ底にもヒータ（輻射）熱および不活性ガスが回り込むようにした。炉の扉を閉めて密閉した後、不活性ガスとして、窒素ガスを炉底の導入口から２Ｌ／ｍｉｎで流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、熱処理が終了するまでガスをフローし続けた。熱処理の温度は、７００℃であった。

[0235] 本実施例では、出発原料に酸化物を使用したため、すなわち原料にフッ化チタンが含有されなかったため、一般的な酸化物セラミックスと同様の方法で熱処理することができた。例えば、フッ化チタンを本実施例と同様に密閉せずに熱処理すると、５０℃から１００℃周辺で蒸発しはじめ、２００℃では大半（約７０％）が消失してしまうこととなる。このため、通常の固相合成におけるフッ化物は、大きな組成変動を有することとなる。このため、Ｔｉ成分は、Ｔｉを含む複合酸化物にしておくことが、蒸発や環境安定性の観

点から、組成変動抑制にはきわめて有効である。

[0236] 上記の熱処理で得られた固体電解質に対し、粉砕処理を行った（上記（Ｂ）に相当する工程）。本実施例では、乾式粉砕処理を行った。具体的には、内張がジルコニア製のボールミル（容積：１Ｌ）に、ジルコニア製のボール（直径：１５ｍｍ）と、上記の熱処理で得られた固体電解質を入れて、２０ｈ粉砕した。

[0237] （比較例１）

出発原料としてフッ化物が用いられ、メカノケミカル合成によって比較例１の固体電解質が作製された。具体的には、ＬｉＦおよびTiF_4が、ＬｉＦ：TiF_4＝２：１のモル比となるように用意された。Ａｒ雰囲気中（グローブボックス）で、これらの材料は乳鉢中で約５分回粉混合された。得られた混合物１０ｇを、容量５００ｍＬの遊星ボールミルにφ５ｍｍのジルコニアボール４００ｇと一緒に投入して密閉し、２０ｈ、５００ｒｐｍでメカノケミカルミリング処理した。このようにして、比較例１の固体電解質が合成された。

[0238] ＜固体電解質の評価＞

以上のように合成された実施例１の固体電解質について、結晶相、イオン導電率、電子導電率、平均粒子径、およびＢＥＴ比表面積を評価した。なお、結晶相、イオン導電率、平均粒子径、およびＢＥＴ比表面積については、熱処理後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方の固体電解質について評価した。また、結晶相については、比較例１の固体電解質も評価した。また、実施例１の固体電解質について、微量成分の分析も行った。

[0239] （結晶相）

結晶相は、粉末Ｘ線回折測定により、熱処理後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方で確認した。測定には、Ｘ線回折装置（ＲＩＧＡＫＵ社製、ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００）が用いられた。Ｘ線源として、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５Åおよび１．５４４４Å）が使用された。

[0240] 図６は、実施例１の製造方法において、熱処理後（すなわち、フッ化後）

であって、かつ粉砕処理前の固体電解質のＸ線回折パターン（（ａ）フッ化後）と、実施例１で得られた粉砕処理後の固体電解質のＸ線回折パターン（（ｂ）粉砕後）と、比較例１で得られた固体電解質のＸ線回折パターン（（ｃ）比較例１）とを示すグラフである。図６に示されているように、フッ化後の固体電解質においては、正方晶系のLi_2TiF_6単相のＸＲＤパターンが確認できた。このフッ化後の固体電解質をさらに粉砕した後の固体電解質では、非晶質化が進行する様子がＸ線回折パターンから確認できる。なお、粉砕前後の固体電解質では、粉砕処理前の固体電解質と比較して、粉砕処理により結晶性は低下したものの、余計な析出相は見られなかった。比較例１で得られた固体電解質には、Ｘ線回折パターンにおいて回折角２θが１２°の付近にピークが確認されており、実施例１の固体電解質と比較すると組成変動が確認された。また、比較例１の固体電解質では、焼結が進んだことにより硬くなったため、非晶質化、すなわちＸ線回折パターンにおけるピークのブロード化が進行しなかったことがわかる。

[0241] （イオン導電率）

イオン導電率は、直径１０ｍｍの金型に固体電解質の粉末を入れ、１軸油圧プレスを使用して、約３ｔ／ｃｍの圧力を印加して得られた圧粉体試料における、面積、厚み、および室温のインピーダンス特性から、イオン導電率を算出した。インピーダンスの測定は、圧力を印加したまま、常温で行った。なお、インピーダンス測定は、測定周波数１０Ｈｚから１０ＭＨｚ、測定電圧１Ｖｒｍｓ、無ＤＣバイアス下で行われた。ケーブルおよび測定治具の電気長のズレは、オフセットして評価した。実施例１の固体電解質について、粉砕処理前のイオン導電率は０．８７μＳ／ｃｍであり、粉砕処理後のイオン導電率は１．６μＳ／ｃｍであった。

[0242] （電子導電率）

電子導電率は、ＤＣ電圧と電流特性から算出した。実施例１の固体電解質の電子導電率は、＜１．０×$10^{-9}$$\mu$Ｓ／ｃｍであり、電子的な伝導性を有さないと判断できる値であった。

[0243] （平均粒子径）

平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置によって測定された体積粒度分布から得られたメジアン径Ｄ５０の値である。具体的には、０．０１ｗｔ％のヘキサメタリン酸Ｎａ水溶液に、固体電解質の粉末をホモジナイザーで分散し、次いでレーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック製、商品名：ＭＴ３１００ＩＩ）で固体電解質の粒度分布を測定した。測定された粒度分布のＤ５０（すなわち、累積５０％粒子径）の値を平均粒径とみなした。実施例１の固体電解質について、粉砕処理前の平均粒子径は０．７４μｍであり、粉砕処理後の平均粒子径は０．６１μｍであった。

[0244] （ＢＥＴ比表面積）

ＢＥＴ比表面積は、窒素ガス吸着法の装置を用いて、ＢＥＴ多点法により求められた。実施例１の固体電解質について、粉砕処理前のＢＥＴ比表面積は２．７m^2／ｇであり、粉砕処理後のＢＥＴ比表面積は３．６m^2／ｇであった。

[0245] （微量成分の分析）

ＥＰＭＡにより、固体電解質に含まれる微量成分を分析した。具体的には、次のように分析された。固体電解質の試料（粉体）を、導電性テープに付着させて固定（５ｍｍ×５ｍｍの範囲に試料を固着させて固体）し、点分析の組成分析により、組成（定量）を調べた。Ｘ線回折測定では確認されなかったが、実施例１の固体電解質にＺｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰが含まれていることが確認された。Ｚｎの含有割合は０．０２ａｔ．％、Ｍｇの含有割合は０．００３ａｔ．％、Ｎｂの含有割合は０．２ａｔ．％、Ｐの含有割合は０．０６ａｔ．％、であった。

[0246] 実施例１で得られた固体電解質の評価結果から、本開示の製造方法によれば、酸化物から均質なフッ化物へ変換させることができ、その結果として、１．６μＳ／ｃｍの高いイオン導電率が得られた。このイオン導電性は、フッ化物原料からの合成と同等以上の導電性レベルであり、本開示の製造方法

によれば、特性の優れた固体電解質を得ることができた。なお、電子伝導性は、＜１．０×１０$^{-9}$μＳ／ｃｍであり、電子的な伝導性を有さない（すなわち、無視できるレベルの電子伝導性である）、イオン導電性固体電解質であることを確認した。

[0247] 図６に示されたＸ線回折パターンから、実施例１の方法によれば、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相が確認された。また、これらのＸ線回折パターンから、実施例１で得られた固体電解質は、従来の方法で合成された比較例１の固体電解質と同程度の結晶品質を有し、かつ比較例１の固体電解質と比べて組成変動が抑制されていることが確認された。また、実施例１の固体電解質について、粉砕処理後のＸ線回折パターンは、粉砕処理前のＸ線回折パターンよりもブロードなピークへ変化し、非晶質化の進行が確認された。ただし、粉砕処理による新たな析出相は現れなかった。粉砕処理前後のイオン導電率、平均粒子径、およびＢＥＴ比表面積の変化は、各評価項目についての説明箇所に記載したとおりである。これらの結果から、粉砕処理は、固体電解質の用途等に応じて実施してもしなくてもよく、粉砕処理の有無にかかわらず固体電解質の組成および結晶相はほぼ変動しないので、優れた特性が維持されることがわかる。

[0248] また、実施例１の固体電解質における不純物としての酸素量は、０．１２質量％であり、酸化物中の酸素はフッ素へ変換されていることが確認できた。酸素量は、溶融抽出方式の装置を用い、固体電解質の試料（粉体）を溶融して発生したガス（CO_2、ＣＯ）を検出器で測定し、その測定結果に基づいて評価した。実施例１の固体電解質の酸素量は、フッ化物を出発原料とする合成方法によって得られる固体電解質よりもむしろ少ないレベルであった。なお、フッ化物を出発原料とする合成方法によって得られる固体電解質の酸素量は、通常、０．５質量％を超え、かつ１．０質量％以下程度である。この理由として、保管またはハンドリングなどの合成過程で不安定なフッ化物原料に取り込まれた水分または酸素などが、合成後にも残留することに起因していると考えられる。なお、フッ化物原料を混合して、本開示の製造方法

と同様に、密閉ジグを使用することなく固相反応させた場合、開放されているためにＴｉ成分がフッ化チタンとして蒸発してフッ化物から消失してしまう。このため、組成が変動して、実施例１よりも小さいイオン導電率を有するものしか得られない。また、この場合、合成のための熱処理温度も６００℃程度の高温が必要になる。

[0249] 以上のように、本開示の製造方法によれば、組成式（１）：Li_2TiF_6により表される結晶相を含む固体電解質を、通常の合成プロセスで（すなわち、密閉などすることなく、また、大気中の合成環境で）、組成変動等が少なく、従来の製造方法と同程度の高いイオン導電性を有し、柔らかく、かつ変形性に優れた固体電解質を製造することができる。また、フッ化物原料は極めて高コストであるのに対し、本開示の製造方法では安価な酸化物原料が用いられるので、固体電解質の製造コストを低減することができる。したがって、本開示の製造方法は、工業的利用価値が大きい。

産業上の利用可能性

[0250] 本開示に係る固体電解質の製造方法は、例えば、各種の電子機器又は自動車などに用いられる全固体電池などの二次電池用の固体電解質の製造方法として利用されうる。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料に対してフッ化処理を施して、以下の組成式（１）により表される結晶相を含む固体電解質を得ること、

を含む、固体電解質の製造方法。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[請求項2] 前記複合酸化物は、以下の組成式（２）により表され、

組成式（２）：$Li_xTi_yO_z$

ここで、上記組成式（２）において、

１．９５≦ｘ≦２．０５

０．９５≦ｙ≦１．０５

２．９５≦ｚ≦３．０５

が充足される、

請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項3] 前記複合酸化物は、Li_2TiO_3である、

請求項２に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項4] 前記（Ａ）は、Ｌｉの酸化物、Ｌｉの炭酸塩、およびＬｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つと、Ｔｉの酸化物、Ｔｉの炭酸塩、およびＴｉの水酸化物からなる群より選択される少なくとも１つとを用いて、前記複合酸化物を合成すること、

を含む、

請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項5] 前記複合酸化物は粒子状であり、

前記複合酸化物のＢＥＴ比表面積は、１．０m^2／ｇ以上かつ３０m^2／ｇ以下である、請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項6] 前記原料は、実質的にTiO_2を含まない、

請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項7] 前記（Ａ）において、前記原料のフッ化処理は、熱分解性を有する

フッ素含有物を熱処理することによって行われる、

請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記熱処理の温度は、２００℃以上かつ６００℃以下である、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項9] 前記フッ素含有物は、粒子状である、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項10] 前記（Ａ）は、

（Ａ－１）前記原料と前記フッ素含有物とを混合することと、

（Ａ－２）前記（Ａ－１）において得られた前記原料と前記フッ素含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記原料をフッ化して、前記固体電解質を得ることと、

を含む、請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項11] 前記（Ａ）において、前記フッ素含有物を熱処理することによってフッ素ガスを発生させ、前記フッ素ガスを前記原料に接触させることによって前記原料をフッ化して、前記固体電解質を得る、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項12] 前記フッ素含有物は、フッ化アンモニウムを含む、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項13] 前記フッ素含有物は、樹脂を含む、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項14] 前記樹脂は、フッ素樹脂である、

請求項１３に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項15] 前記フッ素含有物は、前記（Ａ）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、フッ素元素を除き、前記固体電解質に実質的に含ませない物質を含む、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項16] 前記フッ素含有物は、複数種のフッ素含有化合物を含む、

請求項７に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項17] 前記（Ａ）よりも後に、

（Ｂ）前記（Ａ）で得られた前記固体電解質に対して、粉砕処理を施すこと、

をさらに含む、

請求項１に記載の固体電解質の製造方法。

[請求項18] 以下の組成式（１）により表される結晶相を含み、かつ

実質的にTiF_4を含まない、

固体電解質。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[請求項19] 以下の組成式（１）により表される結晶相を含み、かつ

Ｚｎ、Ｍｇ、Ｎｂ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含む、固体電解質。

組成式（１）：Li_2TiF_6

[請求項20] 実質的にTiF_4を含まない、

請求項１９に記載の固体電解質。

[請求項21] 前記固体電解質は、粒子状である、

請求項１８または１９に記載の固体電解質。

[請求項22] 前記結晶相は、正方晶系に属する第１結晶相を含む、

請求項１８または１９に記載の固体電解質。

[請求項23] 前記固体電解質は、非晶質相を含む、

請求項１８または１９に記載の固体電解質。

[請求項24] 請求項１８または１９に記載の固体電解質を含む正極材料。

[請求項25] 請求項２４に記載の正極材料を含む正極を備える電池。

[請求項26] 正極、

負極、および

前記正極および前記負極の間に設けられている電解質層、

を備え、

前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択され

る少なくとも１つは、請求項１８または１９に記載の固体電解質を含有する、

電池。

WO 2025/004752 PCT/JP2024/020793

[図1]

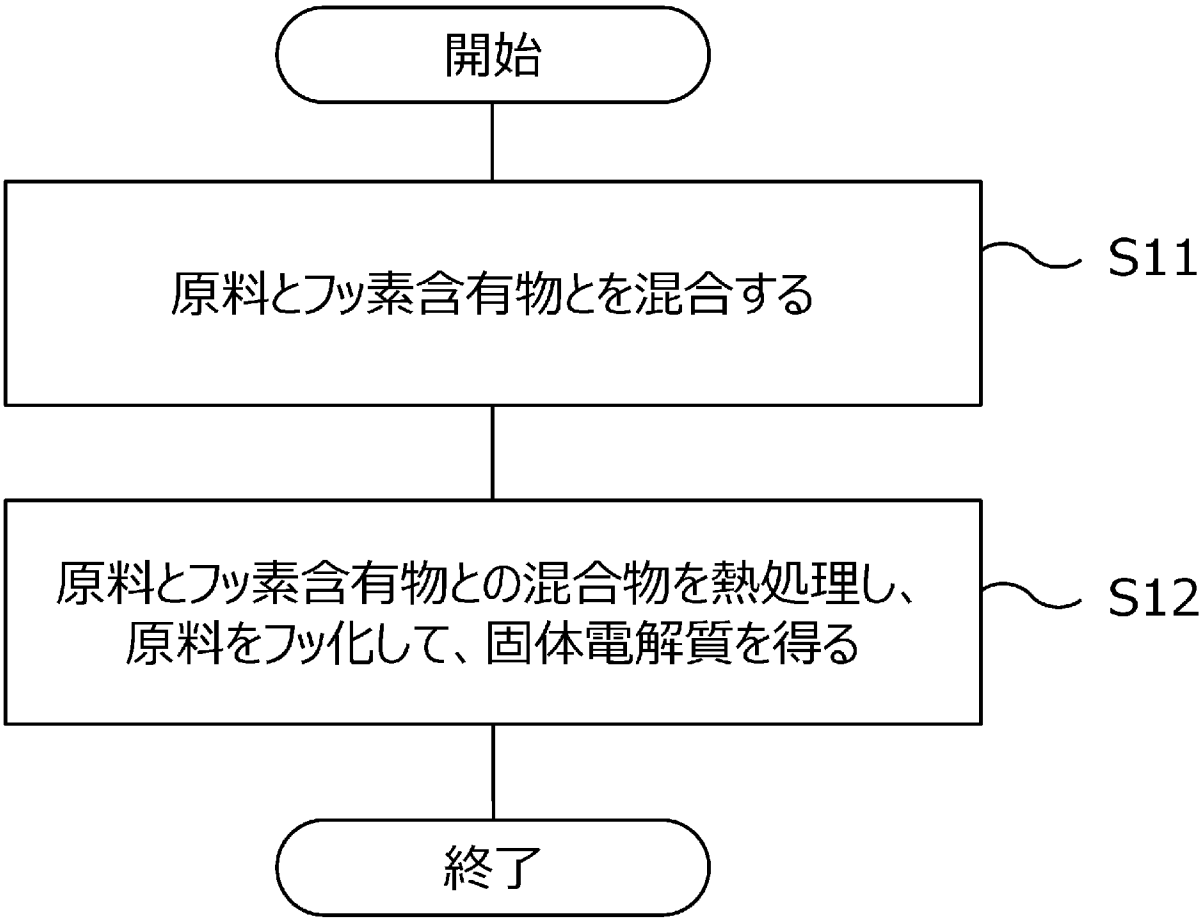


FIG. 1

[図2]

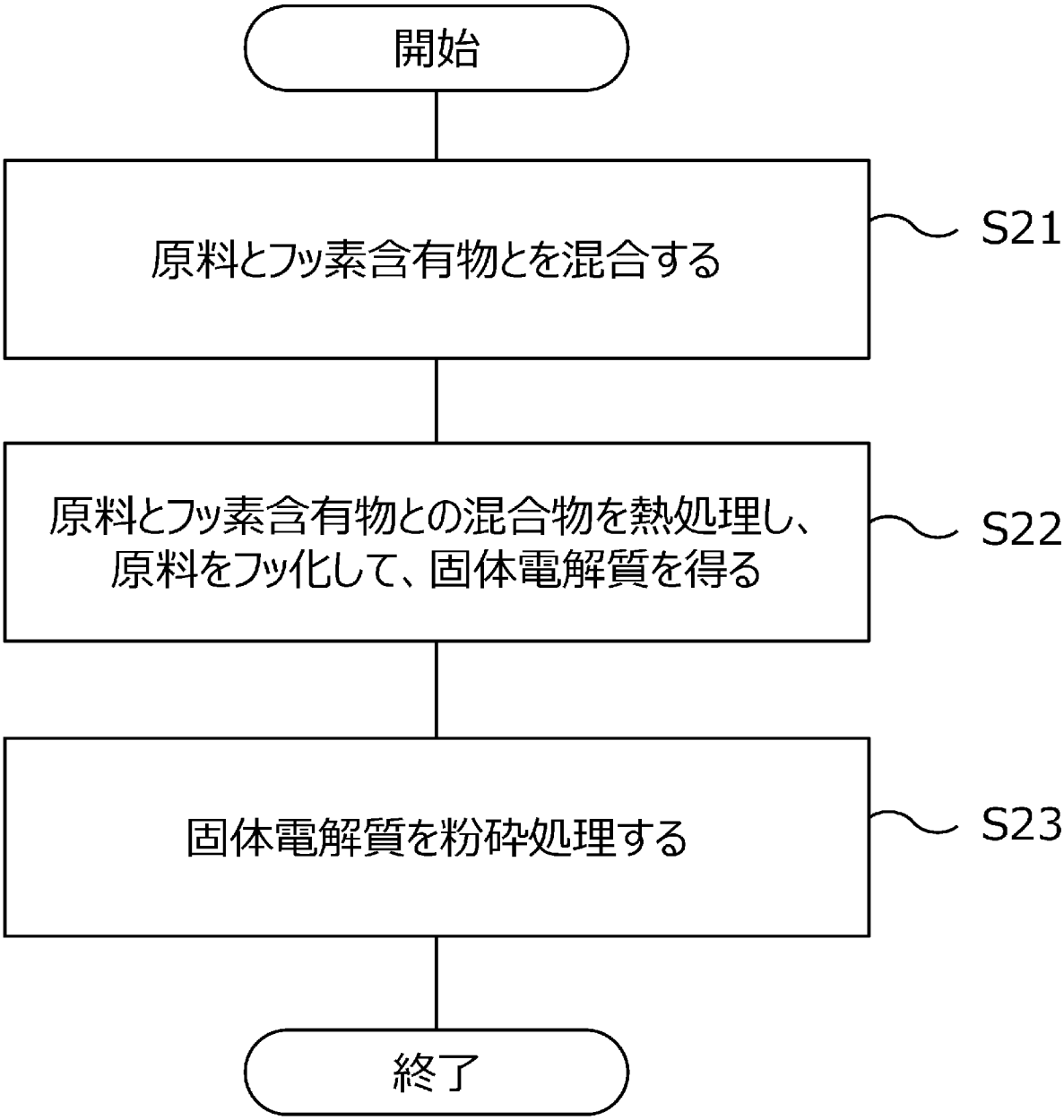

開始
原料とフッ素含有物とを混合する
S21
原料とフッ素含有物との混合物を熱処理し、
原料をフッ化して、固体電解質を得る
S22
固体電解質を粉砕処理する
S23
終了

FIG. 2

[図3]

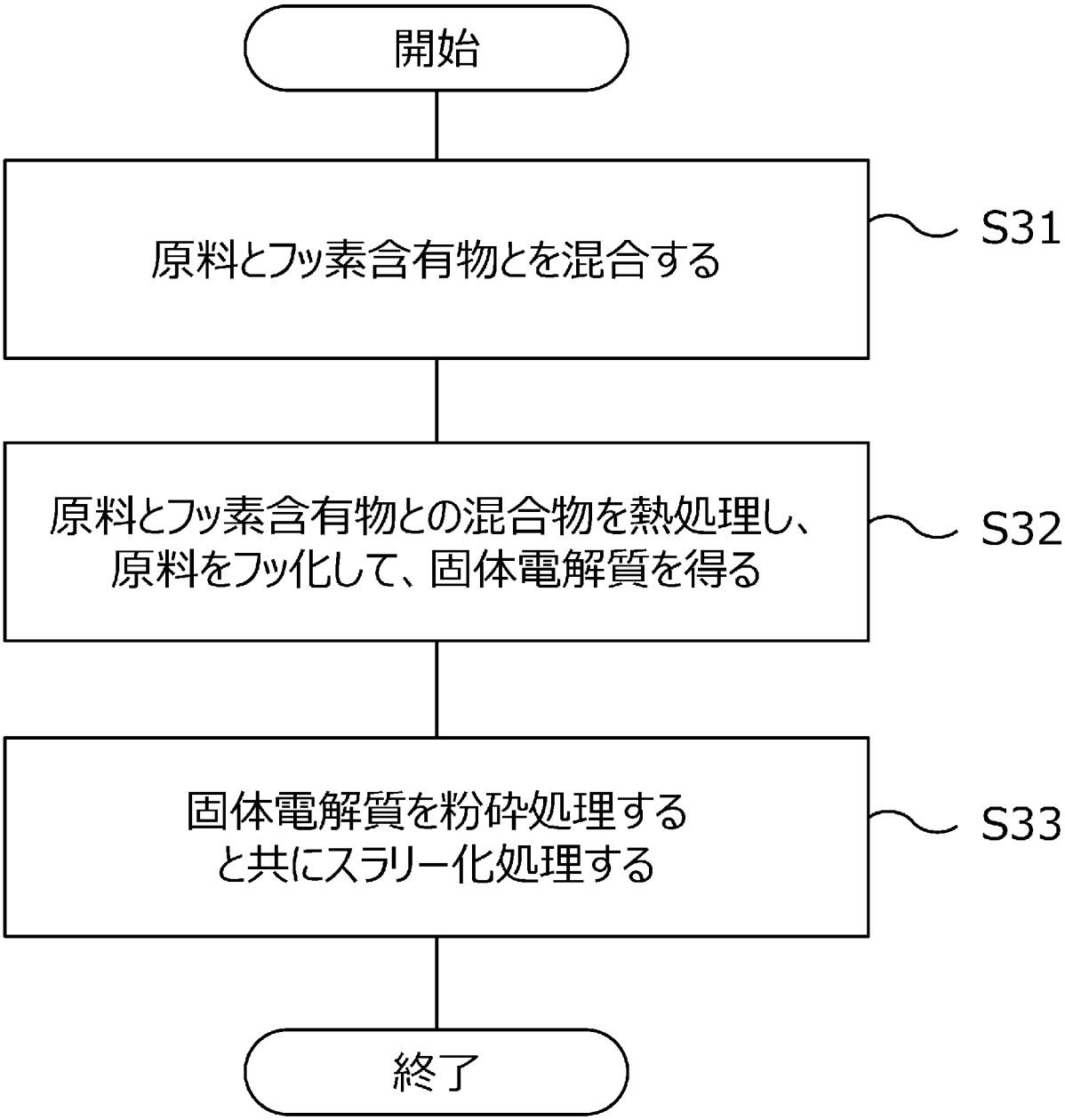

開始
原料とフッ素含有物とを混合する
S31
原料とフッ素含有物との混合物を熱処理し、
原料をフッ化して、固体電解質を得る
S32
固体電解質を粉砕処理する
と共にスラリー化処理する
S33
終了

FIG. 3

[図4]

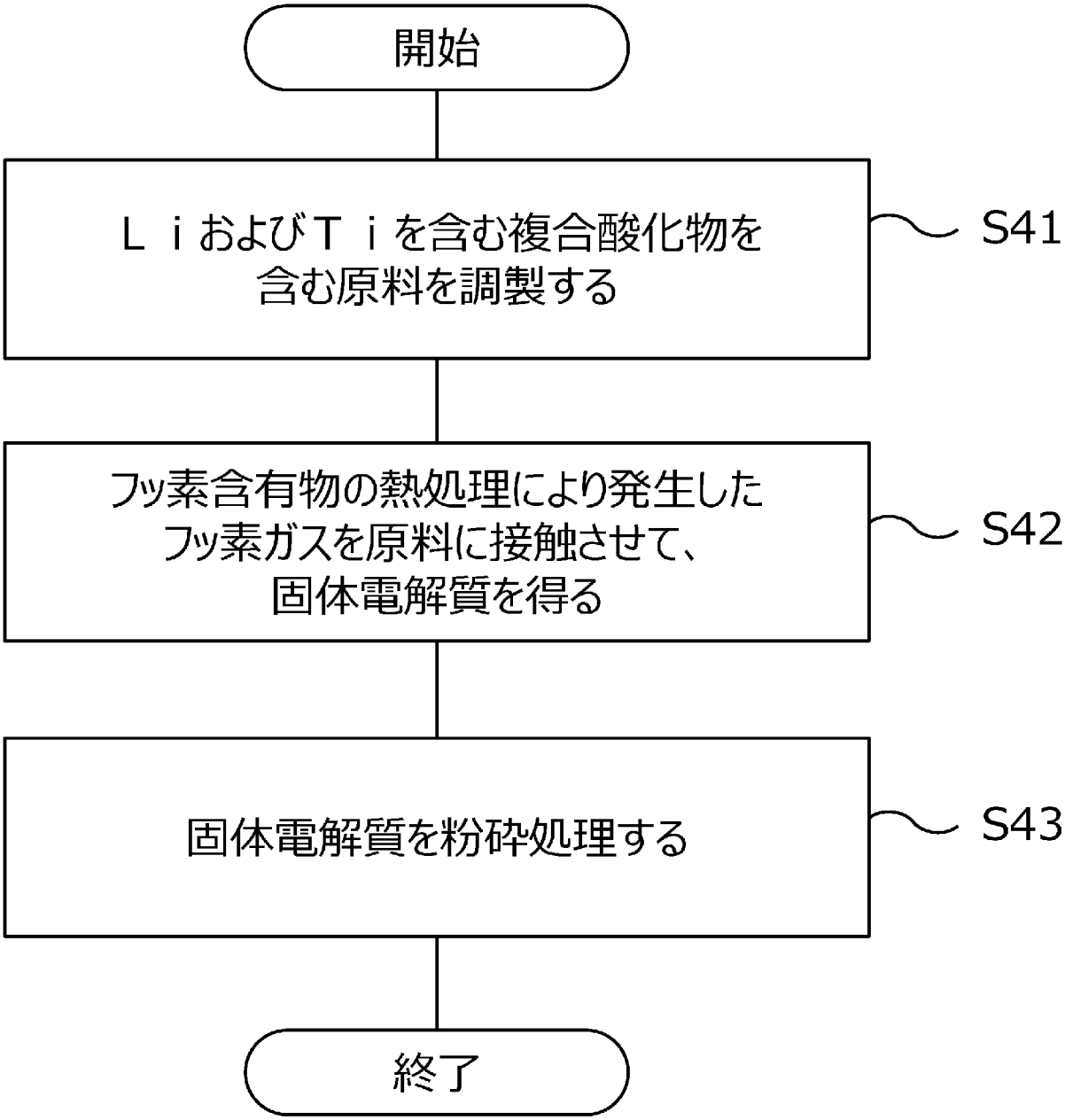

開始
ＬｉおよびＴｉを含む複合酸化物を含む原料を調製する
S41
フッ素含有物の熱処理により発生したフッ素ガスを原料に接触させて、固体電解質を得る
S42
固体電解質を粉砕処理する
S43
終了

FIG. 4

[図5]

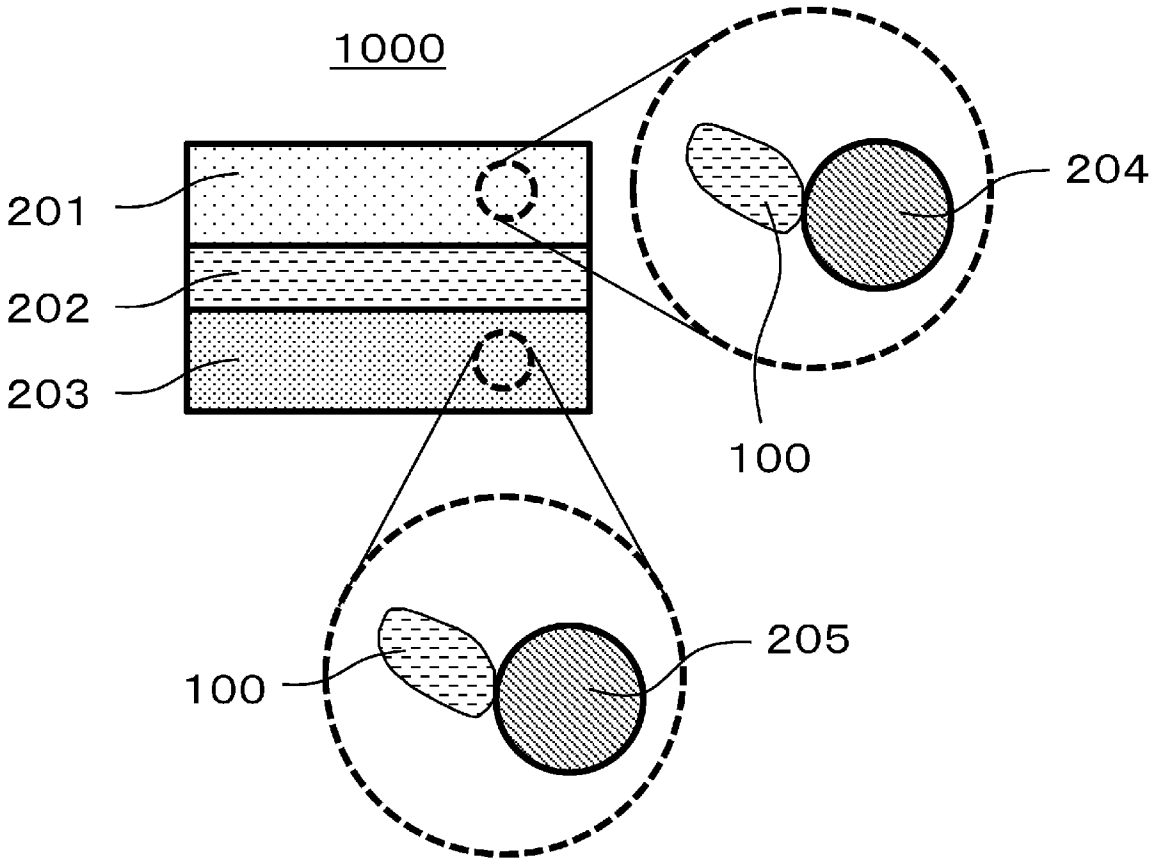


FIG. 5

[図6]

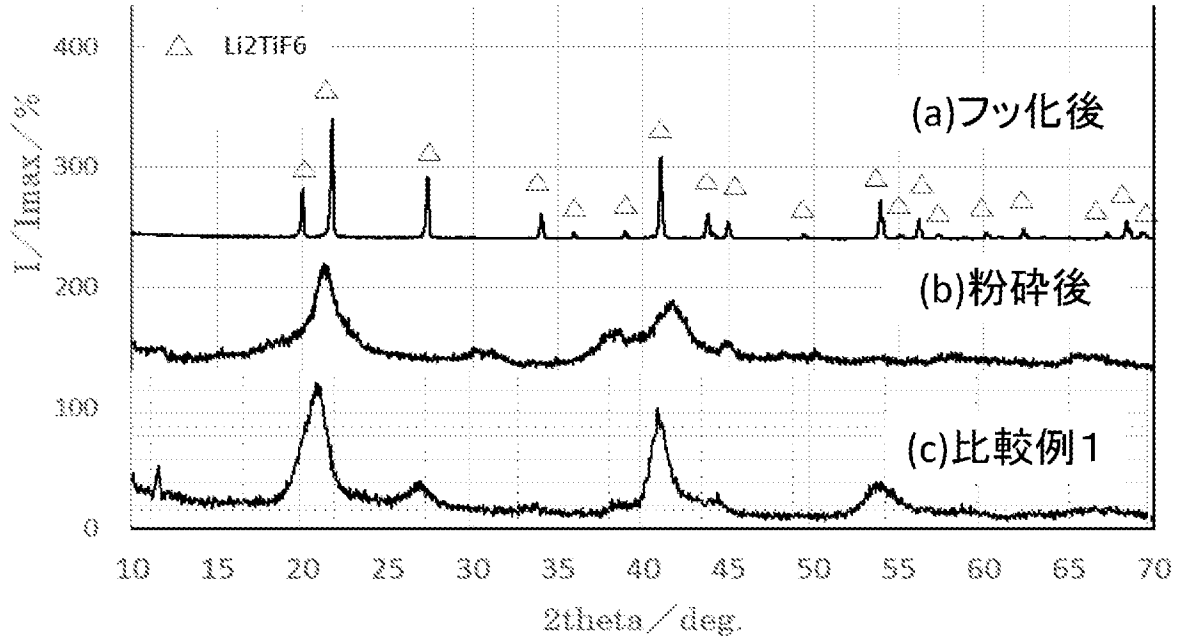


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/020793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00(2006.01)i; ***C01G 23/00***(2006.01)i; ***H01B 1/06***(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; C01G23/00 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B13/00; C01G23/00; H01B1/06; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2021/0028487 A1 (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 28 January 2021 (2021-01-28) paragraphs [0095]-[0102], [0160]-[0161], fig. 4-5	1, 5-26
A		2-4
Y	JP 2021-136198 A (AGC INC.) 13 September 2021 (2021-09-13) paragraph [0085]	1, 5-26
Y	CN 105140510 A (SHANGHAI INSTITUTE OF SPACE POWER-SOURCES) 09 December 2015 (2015-12-09) paragraphs [0006]-[0009]	1, 5-26
Y	JP 2018-186026 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 22 November 2018 (2018-11-22) paragraphs [0078]-[0079]	1, 5-26

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 July 2024	**13 August 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/020793

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2019-36536 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07) paragraph [0013]	17, 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020793

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021/0028487 A1	28 January 2021	US 2020/0075993 A1 US 2023/0136520 A1	
JP 2021-136198 A	13 September 2021	(Family: none)	
CN 105140510 A	09 December 2015	(Family: none)	
JP 2018-186026 A	22 November 2018	US 2018/0316012 A1 paragraphs [0128]-[0132] CN 108807866 A	
JP 2019-36536 A	07 March 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/020793

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 13/00(2006.01)i; C01G 23/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B13/00 Z; C01G23/00 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B13/00; C01G23/00; H01B1/06; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	US 2021/0028487 A1 (TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC.) 28.01.2021 (2021-01-28) 段落[0095]-[0102],[0160]-[0161], 図4-5	1,5-26
A		2-4
Y	JP 2021-136198 A (ＡＧＣ株式会社) 13.09.2021 (2021-09-13) 段落[0085]	1,5-26
Y	CN 105140510 A (SHANGHAI INSTITUTE OF SPACE POWER-SOURCES) 09.12.2015 (2015-12-09) 段落[0006]-[0009]	1,5-26
Y	JP 2018-186026 A (トヨタ自動車株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 段落[0078]-[0079]	1,5-26
Y	JP 2019-36536 A (出光興産株式会社) 07.03.2019 (2019-03-07) 段落[0013]	17,23

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
30.07.2024	13.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
神田　太郎 5G 3780
電話番号 03-3581-1101 内線 3524

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020793

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2021/0028487 A1	28.01.2021	US 2020/0075993 A1 US 2023/0136520 A1	
JP 2021-136198 A	13.09.2021	（ファミリーなし）	
CN 105140510 A	09.12.2015	（ファミリーなし）	
JP 2018-186026 A	22.11.2018	US 2018/0316012 A1 段落[0128]-[0132] CN 108807866 A	
JP 2019-36536 A	07.03.2019	（ファミリーなし）	