

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

**WO 2021/199677 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/62 (2006.01) C01F 17/36 (2020.01)  
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 6/18 (2006.01)  
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/004428
- (22) 国際出願日: 2021年2月5日(05.02.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-064805 2020年3月31日(31.03.2020) 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]; 〒5406207

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 水野 敬太 (MIZUNO Keita). 久保敬 (KUBO Takashi). 境田 真志 (SAKAIDA Masashi). 浅野 哲也 (ASANO Tetsuya). 酒井章裕(SAKAI Akihiro).

(74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

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

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、それを用いた電池、および固体電解質材料の製造方法

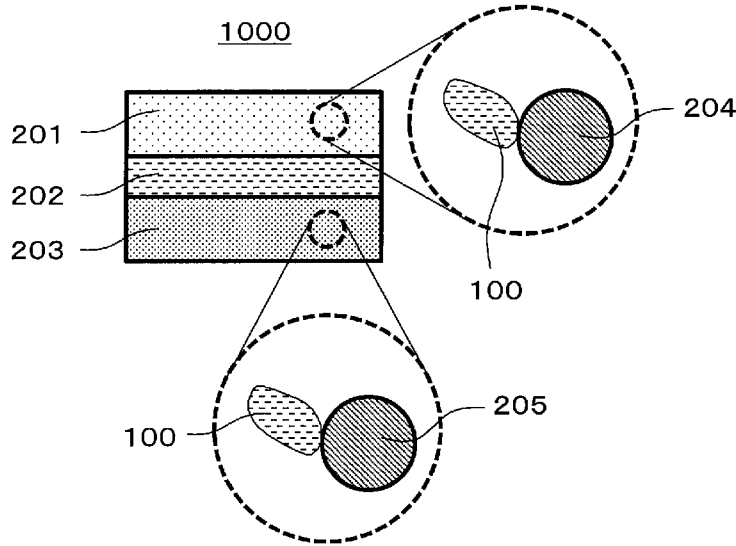


FIG. 1

(57) Abstract: A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, DC, Y, Sm and X. DC represents at least one element that is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba and Zn. X represents at least one element that is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I. A battery 1000 according to the present disclosure is provided with a positive electrode 201, a negative electrode 203, and an electrolyte layer 202 that is arranged between the positive electrode 201 and the negative electrode 203; and at least one component that is selected from the group consisting of the positive electrode 201, the negative electrode 203 and the electrolyte layer 202 contains the above-described solid



WO 2021/199677 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

electrolyte material according to the present disclosure.

(57) 要約 : 本開示による固体電解質材料は、Li、DC、Y、Sm、およびXを含む。DCは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択される少なくとも1つである。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。本開示による電池1000は、正極201、負極203、および正極201および負極203の間に設けられている電解質層202を備え、正極201、負極203、および電解質層202からなる群より選択される少なくとも1つは、本開示による固体電解質材料を含有する。

## 明 細 書

発明の名称：

固体電解質材料、それを用いた電池、および固体電解質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料、それを用いた電池、および固体電解質材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、硫化物固体電解質が用いられた全固体電池を開示している。

[0003] 特許文献2は、組成式  $Li_{6-3z}Y_zX_6$  ( $0 < z < 2$ 、 $X = Cl$  または  $Br$ ) により表される固体電解質材料を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-129312号公報

特許文献2：国際公開第2018/025582号

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、有用性が高い新たな固体電解質材料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材料は、 $Li$ 、 $DC$ 、 $Y$ 、 $Sm$ 、および $X$ を含み、

$DC$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、および $Zn$ からなる群より選択される少なくとも1つであり、

$X$ 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。

発明の効果

[0007] 本開示は、有用性が高い新たな固体電解質材料を提供する。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図2]図2は、第3実施形態による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3実施形態による製造方法の一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、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられる加圧成形ダイス300の模式図を示す。

[図6]図6は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定により得られたCole-Coleプロットを示すグラフである。

[図7]図7は、実施例1から実施例6、実施例10から実施例15、比較例1、および比較例2によるX線回折パターンを示すグラフである。

[図8]図8は、実施例7から実施例9、比較例1、および比較例2によるX線回折パターンを示すグラフである。

[図9]図9は、実施例1による電池の初期放電特性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説明される。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0010] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、Li、DC、Y、Sm、およびXを含む。DCは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択される少なくとも1つである。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。

[0011] 第1実施形態による固体電解質材料は、例えば実用的なりチウムイオン伝導度を有することができ、例えば高いリチウムイオン伝導度を有することが

できる。ここで、高いリチウムイオン伝導度とは、例えば、室温近傍において $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、例えば $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し得る。

[0012] 第1実施形態による固体電解質材料は、充放電特性に優れた電池を得るために用いられ得る。当該電池の例は、全固体電池である。全固体電池は、一次電池でもよく、あるいは二次電池でもよい。

[0013] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に硫黄を含有しないことが望ましい。第1実施形態による固体電解質材料が実質的に硫黄を含有しないとは、当該固体電解質材料が、不純物として不可避に混入した硫黄を除き、構成元素として硫黄を含まないことを意味する。この場合、固体電解質材料に不純物として混入される硫黄は、例えば1モル%以下である。第1実施形態による固体電解質材料は、硫黄を含有しないことがより望ましい。硫黄を含有しない固体電解質材料は、大気に曝露されても硫化水素が発生しないので、安全性に優れる。特許文献1に開示された硫化物固体電解質は、大気中に曝露されると、硫化水素が発生し得る。

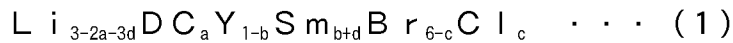
[0014] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、DC、Y、Sm、およびXからなってもよい。ここで、「第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、DC、Y、Sm、およびXからなる」とは、第1実施形態による固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、DC、Y、Sm、およびXの物質量の合計の比（すなわち、モル分率）が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比は、95%以上であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、Li、DC、Y、Sm、およびXのみからなってもよい。

[0015] 第1実施形態による固体電解質材料は、不可避的に混入される元素を含有していてもよい。当該元素の例は、水素、酸素、または窒素である。このような元素は、固体電解質材料の原料粉、または、固体電解質材料を製造あるいは保管するための雰囲気中に存在し得る。

[0016] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Xは、C lおよびB r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。

[0017] 固体電解質材料のイオン伝導度を高めるために、D Cは、C aであってもよい。

[0018] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(1)により表される材料であってもよい。



ここで、以下の数式4つの数式：

$$0 < a \leq 0.25、$$

$$0 < b < 1、$$

$$0 \leq c \leq 6、および、$$

$$0 \leq d \leq 0.05、$$

が充足される。組成式(1)により表される材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0019] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、数式： $0.01 \leq a \leq 0.15$ が充足されてもよい。

[0020] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、数式： $0.01 \leq b \leq 0.5$ が充足されてもよい。

[0021] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、数式： $1.5 \leq c \leq 2.5$ が充足されてもよい。

[0022] 組成式(1)におけるaの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち、 $0 < a$ )、0.01、0.1、0.15、0.125、0.15、および0.25の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0023] 組成式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0超、0.01、0.1、0.15、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9、および1未満(すなわち $b < 1$ )の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0024] 組成式(1)におけるcの範囲の上限値および下限値は、0、1.5、2

、5、3、3、5、4、4、5、5、および6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0025] 第1実施形態における固体電解質材料のX線回折パターンは、Cu-K $\alpha$ 線（波長1.5405 Åおよび1.5444 Å、すなわち、波長0.15405 nmおよび0.15444 nm）を用いて、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折測定により取得され得る。得られたX線回折パターンにおいて、 $29.0^\circ$ 以上かつ $32.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、 $14.0^\circ$ 以上かつ $18.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも2つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第1結晶相と呼ばれる。第1結晶相を含有する固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。固体電解質材料が第1結晶相を含有する場合、リチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすくなる。このため、イオン伝導度がより向上する。

[0026] 第1結晶相は、三方晶系に属する。三方晶系に属する結晶相は、ICSD（無機結晶構造データベース）Collection Code 50151に開示されるLi<sub>3</sub>ErCl<sub>6</sub>と類似の結晶構造を有し、この構造特有のX線回折パターンを有する。

[0027] Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折測定によって得られたX線回折パターンにおいて、 $24.0^\circ$ 以上かつ $35.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 $12.0^\circ$ 以上かつ $16.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第2結晶相と呼ばれる。第2結晶相を含有する固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。固体電解質材料が第2結晶相を含有する場合、リチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすくなる。このため、イオン伝導度がより向上する。第2結晶相は、上記X線回折パターンにおいて、 $26.0^\circ$ 以上かつ $35.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 $13.7^\circ$ 以上 $16.0^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。この

ような固体電解質材料は、より高いイオン伝導度を有する。固体電解質材料が上記ピークを有する結晶相を含有する場合、リチウムイオンの拡散ための経路がより形成されやすくなる。このため、イオン伝導度がさらに向上する。

- [0028] 第2結晶相は、単斜晶系に属する。単斜晶系に属する結晶相は、ICSD（無機結晶構造データベース）Collection Code 50182に開示される $\text{Li}_3\text{ErBr}_6$ と類似の結晶構造を有し、この構造特有のX線回折パターンを有する。
- [0029] 第1実施形態による固体電解質材料は、第1結晶相および第2結晶相とは異なる第3結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、上述の回折角 $2\theta$ の範囲以外にピークが存在する第3結晶相を、さらに含有していてもよい。第3結晶相は、第1結晶相および第2結晶相の間に介在していてもよい。
- [0030] 第1実施形態による固体電解質材料は、結晶質であってもよく、あるいは非晶質であってもよい。
- [0031] 第1実施形態による固体電解質材料の形状は、限定されない。当該形状の例は、針状、球状、または楕円球状である。第1実施形態による固体電解質材料は、粒子であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、ペレットまたは板の形状を有するように形成されてもよい。
- [0032] 第1実施形態による固体電解質材料の形状が、例えば、粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。
- [0033] 第1実施形態による固体電解質材料は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料は、より高いイオン伝導性を有する。さらに、第1実施形態による固体

電解質材料が、活物質のような他の材料と混合される場合に、第1実施形態による固体電解質材料および他の材料の分散状態が良好になる。

[0034] (第2実施形態)

以下、第2実施形態が説明される。第1実施形態において説明された事項は、省略され得る。

[0035] 第2実施形態による電池は、正極、負極、および電解質層を備える。電解質層は、正極および負極の間に設けられている。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、第1実施形態による固体電解質材料を含有する。

[0036] 第2実施形態による電池は、第1実施形態による固体電解質材料を含有するため、優れた充放電特性を有する。当該電池は、全固体電池であってもよい。

[0037] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0038] 第2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。

[0039] 正極201は、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100を含有する。

[0040] 電解質層202は、電解質材料を含有する。電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。

[0041] 負極203は、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100を含有する。

[0042] 固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料からなる粒子、または、第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含有する粒子である。ここで、第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含有する粒子とは、モル比で最も多く含まれる成分が第1実施形態による固体電解質材料である粒子を意味する。

[0043] 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（例えば、正極活物質粒子204）である。

- [0044] 正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、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、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ または $\text{LiCoO}_2$ である。本開示において、化学式中の表記「 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})$ 」は、括弧内の元素群より選択される少なくとも1つを表す。すなわち、「 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})$ 」は、「 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、および $\text{Al}$ からなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。他の元素の場合でも同様である。
- [0045] 正極活物質粒子204は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質粒子204が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極201において、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100の分散状態が良好になる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質粒子204が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質粒子204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。
- [0046] 正極活物質粒子204は、固体電解質粒子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、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100の分散状態が良好になる。
- [0047] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極201において、正極活物質粒子204の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する正極活物質粒子204の体積の比は、 $0.30$ 以上かつ $0.95$ 以下であってもよい。
- [0048] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極201は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。
- [0049] 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、第1実施形態による固体電解質材料である。電解質層202は、固体電解質

層であってもよい。

[0050] 電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料のみから構成されていてもよい。あるいは、電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

[0051] 第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、 $Li_2MgX'_4$ 、 $Li_2FeX'_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X'_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X'_6$ 、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。

[0052] 以下、第 1 実施形態による固体電解質材料は、第 1 固体電解質材料と呼ばれる。第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料は、第 2 固体電解質材料と呼ばれる。

[0053] 電解質層 202 は、第 1 固体電解質材料だけでなく、第 2 固体電解質材料を含有していてもよい。電解質層 202 において、第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料が均一に分散していてもよい。第 1 固体電解質材料からなる層および第 2 固体電解質材料からなる層が、電池 1000 の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0054] 電解質層 202 は、 $1\ \mu\text{m}$  以上かつ  $1000\ \mu\text{m}$  以下の厚みを有していてもよい。電解質層 202 が  $1\ \mu\text{m}$  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  $1000\ \mu\text{m}$  以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0055] 負極 203 は、リチウムイオンのような金属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（例えば、負極活物質粒子 205）である。

[0056] 負極活物質の例は、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。

[0057] 負極活物質粒子205は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質粒子205が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、負極203において、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100の分散状態が良好になる。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質粒子205が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質粒子205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

[0058] 負極活物質粒子205は、固体電解質粒子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、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100の分散状態が良好になる。

[0059] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極203において、負極活物質粒子205の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する負極活物質粒子205の体積の比は、 $0.30$ 以上かつ $0.95$ 以下であってもよい。

[0060] エネルギー密度および出力の観点から、負極203は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0061] 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固体電解質材料を含有していてもよい。

[0062] 上述されたように、第2固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0063] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、または $\text{LiI}$ である。ここで、 $\text{X}'$ 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。

[0064] 第2固体電解質材料は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0065] 硫化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、または $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0066] 第2固体電解質材料は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0067] 酸化物固体電解質の例は、

(i)  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ またはその元素置換体のようなNASICON型固体電解質、

(ii)  $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ のようなペロブスカイト型固体電解質、

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

(iv)  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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)  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ またはそのN置換体である。

[0068] 第2固体電解質材料は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。

[0069] 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。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、イオン伝導度をより高めることができる。

[0070] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 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。あるいは、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。

[0071] 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する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。

[0072] 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。

[0073] 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。鎖状エーテル溶媒の例は、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、 $\gamma$ -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。あるいは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0074] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 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。あるいは、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、 $0.5\text{ mol/l}$ ／リットル以上 $2\text{ mol/l}$ ／リットル以下である。

[0075] 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うる。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。

[0076] 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) プリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒ヘテロ環芳香族カチオンである。

[0077] イオン液体に含まれるアニオンの例は、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。

[0078] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0079] 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する目的で、結着剤を含有していてもよい。

[0080] 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、ポリエーテルサルホン、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うる。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。上記の材料から選択される2種以上の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0081] 正極201および負極203から選択される少なくとも1つは、電子伝導性を高める目的で、導電助剤を含有していてもよい。

[0082] 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イスキー類、

(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。

[0083] 第2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。

[0084] 第2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。

[0085] (第3実施形態)

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

- [0086] 図2は、第3実施形態による製造方法の一例を示すフローチャートである。
- [0087] 第3実施形態による製造方法は、焼成工程S1000を含む。焼成工程S1000においては、混合材料が、不活性ガス雰囲気下で焼成される。
- [0088] 焼成工程S1000で焼成される混合材料は、Liを含むハロゲン化物、Yを含むハロゲン化物、Smを含むハロゲン化物、およびDCを含むハロゲン化物を含む。ここで、DCは、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される少なくとも1つである。
- [0089] 第3実施形態による製造方法により、第1実施形態による固体電解質材料を製造することができる。第3実施形態による製造方法は、工業的に生産性の高い方法である。工業的に生産性の高い方法とは、例えば、低コストで大量に生産できる方法である。すなわち、第3実施形態による製造方法では、真空封管および遊星型ボールミルを使用すること無く、簡便な製造方法、すなわち不活性ガス雰囲気下での焼成により、Li、DC、Y、およびSmを含む固体電解質材料を製造することができる。
- [0090] 焼成工程S1000においては、混合材料の粉末が、容器（例えば、るつぼ）に入れられて、加熱炉内で焼成されてもよい。
- [0091] 混合材料は、200℃以上かつ650℃以下で焼成されてもよい。これにより、生産性の高い方法で固体電解質材料を製造できる。焼成温度を200℃以上とすることにより、混合材料を十分に反応させることができる。焼成温度を650℃以下とすることにより、混合材料および固相反応により生成した固体電解質材料の熱分解による組成ずれを抑制できる。
- [0092] 工業的に生産性の高い方法で、より高いイオン伝導度を有する固体電解質材料を製造するために、混合材料は、400℃以上かつ650℃以下で焼成されてもよい。焼成温度を400℃以上とすることにより、混合材料を十分に反応させることができる。
- [0093] 工業的に生産性の高い方法で、より高いイオン伝導度を有する固体電解質材料を製造するために、混合材料は、450℃以上（例えば、450℃以上

かつ650℃以下)で焼成されてもよい。これにより、焼成物(すなわち、生成した固体電解質材料)が、より高い結晶性を有する。その結果、製造された固体電解質材料のイオン伝導度を、より高めることができる。すなわち、より良質な固体電解質材料が得られる。

[0094] 工業的に生産性の高い方法で、より高いイオン伝導度を有する固体電解質材料を製造するために、混合材料は、550℃以下(例えば、400℃以上かつ550℃以下、または、450℃以上かつ550℃以下)で焼成されてもよい。550℃以下とは、LiBrまたはLiIのようなハロゲン化物の融点以下の温度である。したがって、焼成温度を550℃以下とすることにより、ハロゲン化物の揮発などに起因する焼成物の組成ずれを抑制できる。その結果、焼成物(すなわち、生成した固体電解質材料)のイオン伝導度の低下を抑制できる。すなわち、良質な固体電解質材料が得られる。

[0095] 混合材料は、1分以上かつ9000分以下で焼成されてもよい。これにより、工業的に生産性の高い方法で、固体電解質材料を製造できる。

[0096] 混合材料は、焼成温度が400℃以上である場合、1分以上かつ3600分以下で焼成されてもよい。これにより、工業的に生産性の高い方法で、固体電解質材料を製造できる。焼成時間を1分以上とすることにより、混合材料を十分に反応させることができる。焼成時間を3600分間以下とすることにより、焼成物の揮発を抑制できる。すなわち、目的の組成比、もしくは目的に近い組成を有する固体電解質材料が得られる。その結果、組成ずれに起因する固体電解質材料のイオン伝導度の低下を抑制できる。すなわち、より良質な固体電解質材料が得られる。

[0097] 工業的に生産性の高い方法で、より高いイオン伝導度を有する固体電解質材料を製造するために、混合材料は180分間以下(例えば、1分間以上かつ180分間以下)で焼成されてもよい。焼成時間を180分間以下とすることにより、焼成物である固体電解質材料の揮発をさらに抑制できる。その結果、目的の組成比、もしくは目的に近い組成を有する固体電解質材料が得られる(すなわち、さらに組成ずれを抑制できる)。これらにより、焼成物

(すなわち、生成した固体電解質材料)のイオン伝導度が低下するのを抑制できる。すなわち、より良質な固体電解質材料が得られる。

- [0098] 不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、またはアルゴンが用いられ得る。
- [0099] 焼成工程S1000の後に、焼成物は、容器(例えば、るつぼ)から取り出されて、粉碎されてもよい。このとき、粉碎器具(例えば、乳鉢またはミキサ)が使用されてもよい。
- [0100] 混合材料は、 $Li\alpha$ 、 $Y\beta_3$ 、 $Sm\gamma_3$ 、および $DC\delta_2$ が混合された材料であってもよい。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ は、それぞれ独立に、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。これにより、Li、DC、Y、およびSmを含む固体電解質材料を簡便に製造することができる。
- [0101]  $Li\alpha$ 、 $Y\beta_3$ 、 $Sm\gamma_3$ 、 $DC\delta_2$ は、例えば、 $LiBr:LiCl:DCCl_2:YCl_3:SmCl_3=2:0.8:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように、混合されてもよい。これにより、 $Li_{2.8}Ca_{0.1}Y_{0.8}Sm_{0.2}Br_2Cl_4$ により表される組成を有する固体電解質材料を製造することができる。
- [0102] 混合材料は、 $Li\alpha$ 、 $Y\beta_3$ 、 $Sm\gamma_3$ 、および $DC\delta_2$ だけでなく、 $Li\alpha$ 、 $Y\beta_3$ 、 $Sm\gamma_3$ 、および $DC\delta_2$ とは異なる材料が、さらに混合された材料であってもよい。
- [0103] 混合材料は、さらに、 $M_eX_f$ が混合された材料であってもよい。ここで、Mは、Na、K、In、Sn、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Gd、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびLuからなる群より選択される少なくとも1つである。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。 $e > 0$ 、および、 $f > 0$ 、が満たされる。これにより、製造された固体電解質材料の特性(例えば、イオン伝導性)を改善することができる。
- [0104] 上記の $M_eX_f$ において、 $e = 1$ 、および、 $1 \leq f \leq 5$ 、が満たされてもよい。

- [0105]  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ は、それぞれ独立に、C l および B r 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。これにより、製造された固体電解質材料の特性（例えば、イオン伝導性）をより改善することができる。
- [0106] 混合材料に含まれるL i  $\alpha$ 、Y  $\beta_3$ 、S m  $\gamma_3$ 、およびD C  $\delta_2$ からなる群より選択される少なくとも1つは、カチオン（すなわち、L i、Y、S m、およびD C）のうちの一部が別のカチオン（例えば、上述のM）により置換されていてもよい。
- [0107] 図3は、第3実施形態による製造方法の一例を示すフローチャートである。
- [0108] 図3に示されるように、第3実施形態による製造方法は、混合工程S 1 1 0 0をさらに含んでもよい。
- [0109] 混合工程S 1 1 0 0は、焼成工程S 1 0 0 0よりも前に実行される。
- [0110] 混合工程S 1 1 0 0においては、固体電解質材料の原料であるL iを含むハロゲン化物、Yを含むハロゲン化物、S mを含むハロゲン化物、およびD Cを含むハロゲン化物が混合される。これにより、混合材料（すなわち、焼成工程S 1 0 0 0において焼成される材料）が得られる。
- [0111] 混合工程S 1 1 0 0においては、L iを含むハロゲン化物、Yを含むハロゲン化物、S mを含むハロゲン化物、およびD Cを含むハロゲン化物が、所望のモル比となるように用意されて、混合されてもよい。原料を混合するために、公知の混合器具（例えば、乳鉢、ブレンダー、またはボールミル）が使用されてもよい。
- [0112] 混合工程S 1 1 0 0においては、それぞれの原料の粉末が用意されて、混合されてもよい。このとき、焼成工程S 1 0 0 0においては、粉末状の混合材料が焼成されてもよい。混合工程S 1 1 0 0において得られた粉末状の混合材料は、加圧によりペレット状に成形されてもよい。あるいは、焼成工程S 1 0 0 0において、ペレット状の混合材料が焼成されてもよい。
- [0113] 混合工程S 1 1 0 0においては、例えば、L i  $\alpha$ 、Y  $\beta_3$ 、S m  $\gamma_3$ 、およびD C  $\delta_2$ が混合される。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ は、それぞれ独立に、

- 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。
- 。
- [0114] 混合工程S1100においては、Li $\alpha$ 、Y $\beta_3$ 、Sm $\gamma_3$ 、およびDC $\delta_2$ に加えて、Li $\alpha$ 、Y $\beta_3$ 、Sm $\gamma_3$ 、およびDC $\delta_2$ とは異なる原料（例えば、上記のM<sub>e</sub>X<sub>f</sub>など）がさらに混合されることにより、混合材料が得られてもよい。
- 。
- [0115] 混合工程S1100においては、Li $\alpha$ を主成分とする原料、Y $\beta_3$ を主成分とする原料、Sm $\gamma_3$ を主成分とする原料、およびDC $\delta_2$ を主成分とする原料が混合されてもよい。主成分とは、モル比で最も多く含まれる成分のことである。
- [0116] 図4は、第3実施形態による製造方法の一例を示すフローチャートである。
- 。
- [0117] 図4に示されるように、第3実施形態による製造方法は、準備工程S1200をさらに含んでもよい。
- [0118] 準備工程S1200は、混合工程S1100よりも前に実行される。
- [0119] 準備工程S1200においては、Liを含むハロゲン化物、Yを含むハロゲン化物、Smを含むハロゲン化物、およびDCを含むハロゲン化物（すなわち、混合工程S1100において混合される材料）が準備される。
- [0120] 準備工程S1200においては、例えば、Li $\alpha$ 、Y $\beta_3$ 、Sm $\gamma_3$ 、およびDC $\delta_2$ が準備される。ここで、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ は、それぞれ独立に、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。
- 。
- [0121] 準備工程S1200においては、Li $\alpha$ 、Y $\beta_3$ 、Sm $\gamma_3$ 、またはDC $\delta_2$ のような材料を合成してもよい。もしくは、準備工程S1200においては、公知の市販品（例えば、純度99%以上の材料）が用いられてもよい。
- [0122] 準備される材料は、乾燥していてもよい。
- [0123] 準備される材料の形状の例は、結晶状、塊状、フレーク状、または粉末状である。準備工程S1200において、結晶状または塊状またはフレーク状

の原料が粉碎されることで、粉末状の原料が得られてもよい。

[0124] 準備工程S1200においては、上記の $M_e X_f$ が1種または複数添加されてもよい。これにより、製造された固体電解質材料の特性（例えば、イオン伝導性、など）を改善することができる。

[0125] 準備される $Li\alpha$ 、 $Y\beta_3$ 、 $Sm\gamma_3$ 、および $DC\delta_2$ からなる群より選択される少なくとも1つは、カチオン（すなわち、 $Li$ 、 $Y$ 、 $Sm$ 、および $DC$ ）のうちの一部が別のカチオン（例えば、上述の $M$ ）により置換されていてもよい。

### 実施例

[0126] 以下、実施例および比較例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0127] <実施例1>

（固体電解質材料の作製）

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気（以下、「乾燥アルゴン雰囲気」という）中で、原料粉として $LiBr$ 、 $LiCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $YCl_3$ 、および $SmCl_3$ が、 $LiBr : LiCl : CaCl_2 : YCl_3 : SmCl_3 = 2 : 0.8 : 0.1 : 0.8 : 0.2$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が、メノウ製乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、アルミナ製のつぼに入れられ、乾燥アルゴン雰囲気中で500℃、60分で焼成された。得られた焼成物は、メノウ乳鉢中で粉碎された。このようにして、実施例1による固体電解質材料の粉末が得られた。実施例1による固体電解質材料は、 $Li_{2.8}Ca_{0.1}Y_{0.8}Sm_{0.2}Br_2Cl_4$ により表される組成を有していた。

[0128] （イオン伝導度の評価）

図5は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられた加圧成形ダイス300の模式図を示す。

[0129] 加圧成形ダイス300は、パンチ上部301、枠型302、およびパンチ下部303を具備していた。パンチ上部301およびパンチ下部303は、

いずれも、電子伝導性のステンレスから形成されていた。枠型302は、絶縁性のポリカーボネートから形成されていた。

[0130] 図5に示される加圧成形ダイス300を用いて、下記の方法により、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度が評価された。

[0131] -60℃以下の露点を有するドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末が加圧成形ダイス300の内部に充填された。加圧成形ダイス300の内部で、実施例1による固体電解質材料に、パンチ上部301およびパンチ下部303を用いて、360MPaの圧力が印加された。

[0132] 圧力が印加されたまま、パンチ上部301およびパンチ下部303が、周波数応答アナライザが搭載されたポテンショスタット（Princeton Applied Research社、VersaSTAT4）に接続された。パンチ上部301は、作用極および電位測定用端子に接続された。パンチ下部303は、対極および参照極に接続された。固体電解質材料のインピーダンスは、室温において、電気化学インピーダンス測定法により測定された。

[0133] 図6は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定により得られたCole-Coleプロットを示すグラフである。

[0134] 図6において、複素インピーダンスの位相の絶対値が最も小さい測定点でのインピーダンスの実数値が、固体電解質材料のイオン伝導に対する抵抗値とみなされた。当該実数値については、図6に示される矢印 $R_{SE}$ を参照せよ。当該抵抗値を用いて、以下の数式(2)に基づいて、イオン伝導度が算出された。

$$\sigma = (R_{SE} \times S / t)^{-1} \dots (2)$$

ここで、 $\sigma$ は、イオン伝導度を表す。Sは、固体電解質材料のパンチ上部301との接触面積を表す。すなわち、Sは、図5において、枠型302の中空部の断面積に等しい。 $R_{SE}$ は、インピーダンス測定における固体電解質材料の抵抗値を表す。tは、固体電解質材料の厚みを表す。すなわち、tは、図5において、固体電解質材料の粉末101から形成される層の厚みに等し

い。

[0135] 24℃で測定された、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $2.86 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0136] (X線回折測定)

図7は、実施例1の固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図7に示される結果は、下記の方法により測定された。

[0137] -50℃以下の露点を有するドライ環境で、X線回折装置(Rigaku社、MiniFlex600)を用いて、実施例1による固体電解質材料のX線回折パターンが測定された。X線源として、Cu-K $\alpha$ 線(波長1.5405Åおよび1.5444Å)を用い、 $\theta-2\theta$ 法によりX線回折パターンが測定された。

[0138] 実施例1による固体電解質材料のX線回折パターンにおいては、29.0°以上32.0°以下の範囲に1つのピークが存在し、14.0°以上18.0°以下の範囲に2つのピークが存在していた。

[0139] (電池の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料およびLiCoO<sub>2</sub>が、30:70の体積比率となるように用意された。これらの材料は、乳鉢中で混合された。このようにして、混合物が得られた。

[0140] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、実施例1による固体電解質材料(80mg)、上記の混合物(10mg)が、この順に積層された。得られた積層体に720MPaの圧力が印加され、実施例1による固体電解質材料から形成された固体電解質層、および、上記の混合物から形成された第1電極が形成された。固体電解質層は、600 $\mu\text{m}$ の厚みを有していた。

[0141] 次に、固体電解質層に、金属In(厚さ200 $\mu\text{m}$ )、金属Li(厚さ200 $\mu\text{m}$ )、金属In(厚さ200 $\mu\text{m}$ )が順に積層された。得られた積層体に80MPaの圧力が印加され、第2電極が形成された。

[0142] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が第1電極および第2電極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0143] 最後に、絶縁性フェールを用いて、絶縁性の筒の内部が外気雰囲気から遮断され、当該筒の内部が密閉された。このようにして、実施例1による電池が得られた。

[0144] (充放電試験)

図9は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、下記の方法により測定された。

[0145] 実施例1による電池は、25℃の恒温槽に配置された。

[0146]  $78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、3.68Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が充電された。当該電流密度は、0.05Cレートに相当する。

[0147] 次に、 $78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、1.88Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が放電された。

[0148] 充放電試験の結果、実施例1による電池は、1.2mAhの初期放電容量を有していた。

[0149] <実施例2から46>

(固体電解質材料の作製)

実施例2においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr:LiCl:CaCl<sub>2</sub>:YCl<sub>3</sub>:SmCl<sub>3</sub>=2:0.8:0.1:0.9:0.1のモル比となるように用意された。

[0150] 実施例3においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr:LiCl:CaCl<sub>2</sub>:YCl<sub>3</sub>:SmCl<sub>3</sub>=2:0.8:0.1:0.7:0.3のモル比となるように用意された。

[0151] 実施例4においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr:LiCl:CaCl<sub>2</sub>:YCl<sub>3</sub>:SmCl<sub>3</sub>=2:0.8:0.1:0.5:0.5のモル比となるように用意された。

[0152] 実施例5においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl

$\text{I}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。

[0153] 実施例6においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.1:0.9$ のモル比となるように用意された。

[0154] 実施例7においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{CaBr}_2$ 、 $\text{YBr}_3$ 、および $\text{SmBr}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{CaBr}_2:\text{YBr}_3:\text{SmBr}_3=2.8:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0155] 実施例8においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{CaBr}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2.8:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0156] 実施例9においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2.5:0.3:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0157] 実施例10においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=1.5:1.3:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0158] 実施例11においては、原料粉として $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=1:1.8:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0159] 実施例12においては、原料粉として $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および $\text{SmCl}_3$ が、 $\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2.8:0.1:0.8:0.2$ のモル比となるように用意された。

- [0160] 実施例13においては、原料粉としてLiBr、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : CaBr<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2.8 : 0.1 : 0.9 : 0.1のモル比となるように用意された。
- [0161] 実施例14においては、原料粉としてLiBr、CaBr<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : CaBr<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2.8 : 0.1 : 0.1 : 0.9のモル比となるように用意された。
- [0162] 実施例15においては、原料粉としてLiBr、CaBr<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : CaBr<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2.7 : 0.15 : 0.9 : 0.1のモル比となるように用意された。
- [0163] 実施例16においては、原料粉としてLiBr、CaBr<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : CaBr<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2.7 : 0.15 : 0.1 : 0.9のモル比となるように用意された。
- [0164] 実施例17においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : LiCl : CaCl<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2 : 0.75 : 0.125 : 0.8 : 0.2のモル比となるように用意された。実施例17においては、焼成時間が180分であった。
- [0165] 実施例18においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : LiCl : CaCl<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2 : 0.7 : 0.15 : 0.8 : 0.2のモル比となるように用意された。実施例18においては、焼成時間が180分であった。
- [0166] 実施例19においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : LiCl : CaCl<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2 : 0.5 : 0.25 : 0.8 : 0.2のモル比となるように用意された。実施例19においては、焼成時間が180分であった。
- [0167] 実施例20においては、原料粉としてLiBr、LiCl、MgCl<sub>2</sub>、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr : LiCl : MgCl<sub>2</sub> : YCl<sub>3</sub> : SmCl<sub>3</sub> = 2 : 0.8 : 0.1 : 0.8 : 0.2のモル比となるように用意された。

- [0168] 実施例 2 1 においては、原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および  $\text{SmCl}_3$  が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{SrCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.8:0.2$  のモル比となるように用意された。
- [0169] 実施例 2 2 においては、原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および  $\text{SmCl}_3$  が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{BaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.8:0.2$  のモル比となるように用意された。
- [0170] 実施例 2 3 においては、原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および  $\text{SmCl}_3$  が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{ZnCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.8:0.2$  のモル比となるように用意された。
- [0171] 実施例 2 4 においては、原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および  $\text{SmCl}_3$  が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.65:0.1:0.85:0.2$  のモル比となるように用意された。
- [0172] 実施例 2 5 においては、原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{YCl}_3$ 、および  $\text{SmCl}_3$  が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.65:0.1:0.9:0.15$  のモル比となるように用意された。
- [0173] 上記の事項以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 2 5 による固体電解質材料が得られた。
- [0174] 実施例 2 6 から 4 6 においては、焼成の時間および温度以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 6 から 4 6 による固体電解質材料が得られた。焼成温度および焼成時間は、表 1-2 に示される。
- [0175] (イオン伝導度の評価)
- 実施例 2 から 4 6 による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例 1 と同様にして測定された。測定結果は、表 1-1 および表 1-2 に示される。

## [0176] (X線回折測定)

実施例2から19による固体電解質材料のX線回折パターンが、実施例1と同様に測定された。

[0177] 図7は、実施例1から6、10から12、14、および16から19による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。観測された回折ピークの角度は、表2-1に示される。図7に示される固体電解質材料は、いずれも第1結晶相を有していた。

[0178] 図8は、実施例7から9、13、および15による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。観測された回折ピークの角度は、表2-2に示される。図8に示される固体電解質材料は、いずれも第2結晶相を有していた。実施例8、9、および15は、第2結晶相だけでなく、第1結晶相も有していた。

## [0179] (充放電試験)

実施例2から46による固体電解質材料を用いて、実施例1と同様にして、実施例2から46による電池が得られた。実施例2から46による電池を用いて、実施例1と同様に充放電試験が実施された。その結果、実施例2から46による電池は、実施例1による電池と同様に、良好に充電および放電された。

## [0180] &lt;比較例1および2&gt;

## (固体電解質材料の作製)

比較例1においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl<sub>2</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiBr:LiCl:CaCl<sub>2</sub>:SmCl<sub>3</sub>=2:0.8:0.1:1のモル比となるように用意された。これ以外は、実施例1と同様にして、比較例1による固体電解質材料が得られた。

[0181] 比較例2においては、原料粉としてLiCl、YCl<sub>3</sub>、およびSmCl<sub>3</sub>が、LiCl:YCl<sub>3</sub>:SmCl<sub>3</sub>=3:0.1:0.9のモル比となるように用意された。これ以外は、実施例1と同様にして、比較例2による固体電解質材料が得られた。

## [0182] (イオン伝導度の評価)

比較例 1 および 2 による固体電解質材料のイオン伝導度が、実施例 1 と同様に測定された。測定結果は、表 1 - 2 に示される。

## [0183] (X線回折測定)

比較例 1 および 2 による固体電解質材料の X 線回折パターンは、実施例 1 と同様に測定された。図 7 および図 8 は、比較例 1 および 2 による固体電解質材料の X 線回折パターンを示すグラフである。観測された回折ピークの角度は、表 2 - 1 および 2 - 2 に示される。

## [0184] [表1-1]

	組成	a	b	c	d	DC	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	イオン伝導度 (S/cm)
実施例1	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	60	$2.86 \times 10^{-3}$
実施例2	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.1	4	0	Ca	500	60	$2.88 \times 10^{-3}$
実施例3	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.3	4	0	Ca	500	60	$2.78 \times 10^{-3}$
実施例4	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.5	4	0	Ca	500	60	$2.49 \times 10^{-3}$
実施例5	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.7	4	0	Ca	500	60	$6.56 \times 10^{-4}$
実施例6	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.9	4	0	Ca	500	60	$1.81 \times 10^{-5}$
実施例7	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_6$	0.1	0.2	0	0	Ca	500	60	$8.98 \times 10^{-4}$
実施例8	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	0.1	0.2	3	0	Ca	500	60	$8.38 \times 10^{-4}$
実施例9	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_{2.5}\text{Cl}_{3.5}$	0.1	0.2	3.5	0	Ca	500	60	$1.43 \times 10^{-3}$
実施例10	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_{1.5}\text{Cl}_{4.5}$	0.1	0.2	4.5	0	Ca	500	60	$1.66 \times 10^{-3}$
実施例11	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{BrCl}_5$	0.1	0.2	5	0	Ca	500	60	$9.29 \times 10^{-4}$
実施例12	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Cl}_6$	0.1	0.2	6	0	Ca	500	60	$1.58 \times 10^{-4}$
実施例13	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	0.1	0.1	3	0	Ca	500	60	$8.84 \times 10^{-4}$
実施例14	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	0.1	0.9	3	0	Ca	500	60	$3.06 \times 10^{-4}$
実施例15	$\text{Li}_{2.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	0.15	0.1	3	0	Ca	500	60	$1.16 \times 10^{-3}$
実施例16	$\text{Li}_{2.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	0.15	0.9	3	0	Ca	500	60	$1.98 \times 10^{-4}$
実施例17	$\text{Li}_{2.75}\text{Ca}_{0.125}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.125	0.2	4	0	Ca	500	180	$2.01 \times 10^{-3}$
実施例18	$\text{Li}_{2.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.15	0.2	4	0	Ca	500	180	$1.96 \times 10^{-3}$
実施例19	$\text{Li}_{2.5}\text{Ca}_{0.25}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.25	0.2	4	0	Ca	500	180	$1.09 \times 10^{-3}$
実施例20	$\text{Li}_{2.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Mg	500	60	$7.74 \times 10^{-4}$
実施例21	$\text{Li}_{2.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Sr	500	60	$8.29 \times 10^{-4}$
実施例22	$\text{Li}_{2.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ba	500	60	$7.27 \times 10^{-4}$
実施例23	$\text{Li}_{2.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Zn	500	60	$7.19 \times 10^{-4}$
実施例24	$\text{Li}_{2.65}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.85}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.15	4	0.05	Ca	500	60	$2.00 \times 10^{-3}$
実施例25	$\text{Li}_{2.65}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.15}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.1	4	0.05	Ca	500	60	$1.56 \times 10^{-3}$

## [0185]

[表1-2]

	組成	a	b	c	d	DC	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	イオン伝導度 (S/cm)
実施例26	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	650	60	$1.93 \times 10^{-3}$
実施例27	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	600	60	$1.90 \times 10^{-3}$
実施例28	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	550	60	$2.52 \times 10^{-3}$
実施例29	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	1	$2.58 \times 10^{-3}$
実施例30	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	30	$2.58 \times 10^{-3}$
実施例31	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	120	$2.01 \times 10^{-3}$
実施例32	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	180	$1.94 \times 10^{-3}$
実施例33	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	720	$1.20 \times 10^{-3}$
実施例34	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	500	3600	$1.01 \times 10^{-4}$
実施例35	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	470	60	$2.97 \times 10^{-3}$
実施例36	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	470	180	$1.78 \times 10^{-3}$
実施例37	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	470	360	$1.96 \times 10^{-3}$
実施例38	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	470	540	$1.79 \times 10^{-3}$
実施例39	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	470	720	$2.59 \times 10^{-3}$
実施例40	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	450	60	$2.10 \times 10^{-3}$
実施例41	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	450	720	$1.49 \times 10^{-3}$
実施例42	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	420	60	$1.03 \times 10^{-3}$
実施例43	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	420	720	$1.97 \times 10^{-3}$
実施例44	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	400	60	$4.40 \times 10^{-4}$
実施例45	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	400	720	$1.39 \times 10^{-3}$
実施例46	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.2	4	0	Ca	200	9000	$1.18 \times 10^{-4}$
比較例1	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{SmBr}_2\text{Cl}_4$	0.1	1	4	0	Ca	500	60	$1.61 \times 10^{-8}$
比較例2	$\text{Li}_3\text{Y}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Cl}_6$	0	0.9	6	0	—	500	60	$8.40 \times 10^{-7}$

[0186]

[表2-1]

	回折ピーク角度(°)	
	14.0° から18.0°	29.0° から32.0°
実施例1	15.5、16.8	30.6
実施例2	15.4、16.8	30.6
実施例3	15.4、16.8	30.5
実施例4	15.3、16.6	30.4
実施例5	15.4、16.7	30.4
実施例6	15.4、16.8	30.4
実施例10	15.5、16.9	30.7
実施例11	15.7、17.1	30.9
実施例12	16.2、17.8	31.4
実施例14	15.2、16.6	30.1
実施例16	15.2、16.6	30.0
実施例17	15.4、16.8	30.5
実施例18	15.4、16.7	30.4
実施例19	15.5、16.8	30.6
比較例1	—	—
比較例2	15.9、17.4	31.5

[0187] [表2-2]

	回折ピーク角度(°)			
	12.0° から16.0°		24.0° から35.0°	
	第2結晶相由来のピーク	第1結晶相由来のピーク	第2結晶相由来のピーク	第1結晶相由来のピーク
実施例7	13.8	—	27.3、27.8、31.8	—
実施例8	14.3	15.5、16.8	28.3、32.5、32.8	30.4
実施例9	14.1	15.3、16.6	28.4、32.6	30.3
実施例13	14.1	—	28.1、28.3、32.5	—
実施例15	14.0	15.2、16.5	28.2、32.4	30.1
比較例1	13.5	—	—	—
比較例2	—	15.9、17.4	—	31.5

## [0188] &lt;考察&gt;

実施例1から46による固体電解質材料は、室温近傍において $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のより高いイオン伝導度を有する。

[0189] 実施例17から19および32から明らかなように、 $a$ の値が、0.1以上かつ0.25以下であれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有する。実施例17、18、および32を実施例19と比較すると明らかなように

、 $a$ の値が $0.1$ 以上かつ $0.15$ 以下であれば、固体電解質材料がより高いイオン伝導度を有する。

[0190] 実施例1から46から明らかのように、 $b$ の値が $0.1$ 以上かつ $0.9$ 以下であれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有する。実施例1から4を実施例5および6と比較すると明らかのように、 $b$ の値が $0.1$ 以上かつ $0.5$ 以下であれば、固体電解質材料はさらに高いイオン伝導度を有する。

[0191] 実施例1、9、および10を実施例7、8、11、および12と比較すると明らかのように、 $c$ の値が $3.5$ 以上かつ $4.5$ 以下であれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有する。

[0192] 実施例1、16、および17から明らかのように、DCがCa、Mg、およびSrからなる群より選択される少なくとも1つであれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有する。実施例1を実施例16および17と比較すると明らかのように、DCがCaであれば、固体電解質材料がより高いイオン伝導度を有する。

[0193] 実施例1、18、および19から明らかのように、 $d$ の値が $0$ 以上かつ $0.05$ 以下であれば、固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。

[0194] 全ての実施例1から46において、電池は室温において充電および放電された。

[0195] 実施例1、26から28、35、40、および42を実施例44と比較すると明らかのように、焼成温度が $450^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $650^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、固体電解質材料がより高いイオン伝導度を有する。これは、固体電解質材料がより高い結晶性を有するためと考えられる。実施例1、26から28、35、および40を実施例26および27と比較すると明らかのように、焼成温度が $450^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $550^{\circ}\text{C}$ 以下であれば、固体電解質材料がさらに高いイオン伝導度を有する。これは、高温における熱分解の発生、すなわち固体電解質材料の組成ずれの発生を抑制できているためと考えられる。

[0196] 実施例1および29から32を実施例33および34と比較すると明らかのように、焼成時間が1分以上かつ180分以下であれば、固体電解質材料

がより高いイオン伝導度を有する。これは、長時間の焼成による熱分解（すなわち、固体電解質材料の組成ずれ）を抑制できているためと考えられる。

[0197] 実施例 1 から 4 6 による固体電解質材料は、硫黄を含有しないため、硫化水素が発生しない。

[0198] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有し、かつ良好に充電および放電可能な電池を提供するために適切である。また、本開示による固体電解質材料の製造方法は、高いイオン伝導度を有する固体電解質材料を簡便に製造できる、工業的に生産性の高い方法である。

### 産業上の利用可能性

[0199] 本開示の固体電解質材料とその製造方法は、例えば、電池（例えば、全固体リチウムイオン二次電池）において利用される。

## 請求の範囲

- [請求項1] Li、DC、Y、Sm、およびXを含み、  
DCは、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択される少なくとも1つであり、  
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、  
固体電解質材料。
- [請求項2] Xは、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1つである、  
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] DCは、Caである、  
請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 以下の組成式(1)により表され、  

$$Li_{3-2a-3d}DC_aY_{1-b}Sm_{b+d}Br_{6-c}Cl_c \cdots (1)$$
ここで、以下の4つの数式：  
 $0 < a \leq 0.25$ 、  
 $0 < b < 1$ 、  
 $0 \leq c \leq 6$ 、および  
 $0 \leq d \leq 0.05$ 、が充足される、  
請求項1から3のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 数式： $0.01 \leq a \leq 0.15$ 、が充足される、  
請求項4に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 数式： $0.01 \leq b \leq 0.5$ 、が充足される、  
請求項4または5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 数式： $3.5 \leq c \leq 4.5$ 、が充足される、  
請求項4から6のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] Cu-K $\alpha$ 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、 $29.0^\circ$ 以上かつ $32.0^\circ$

以下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、  
14.0° 以上かつ18.0° 以下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも  
2つのピークが存在する、

請求項1から7のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項9]

Cu-K $\alpha$ 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって  
得られるX線回折パターンにおいて、24.0° 以上かつ35.0°  
以下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、  
12.0° 以上かつ16.0° 以下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも  
1つのピークが存在する、

請求項1から8のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項10]

前記X線回折パターンにおいて、26.0° 以上かつ35.0° 以  
下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、1  
3.7° 以上かつ16.0° 以下の回折角  $2\theta$  の範囲に少なくとも1  
つのピークが存在する、

請求項9に記載の固体電解質材料。

[請求項11]

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1から10のいずれか一項に記載の固体  
電解質材料を含有する、

電池。

[請求項12]

Liを含むハロゲン化物、Yを含むハロゲン化物、Smを含むハロ  
ゲン化物、およびDCを含むハロゲン化物を含む混合材料を、不活性  
ガス雰囲気下で焼成する焼成工程を含み、

DCは、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選択される  
少なくとも1つである、

固体電解質材料の製造方法。

[請求項13] 前記焼成工程においては、前記混合材料は、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $650^{\circ}\text{C}$ 以下で焼成される、

請求項12に記載の製造方法。

[請求項14] 前記混合材料は、 $\text{Li}\alpha$ 、 $\text{Y}\beta_3$ 、 $\text{Sm}\gamma_3$ 、および $\text{DC}\delta_2$ が混合された材料であり、

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、および $\delta$ は、それぞれ独立に、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、

請求項12または13に記載の製造方法。

[図1]

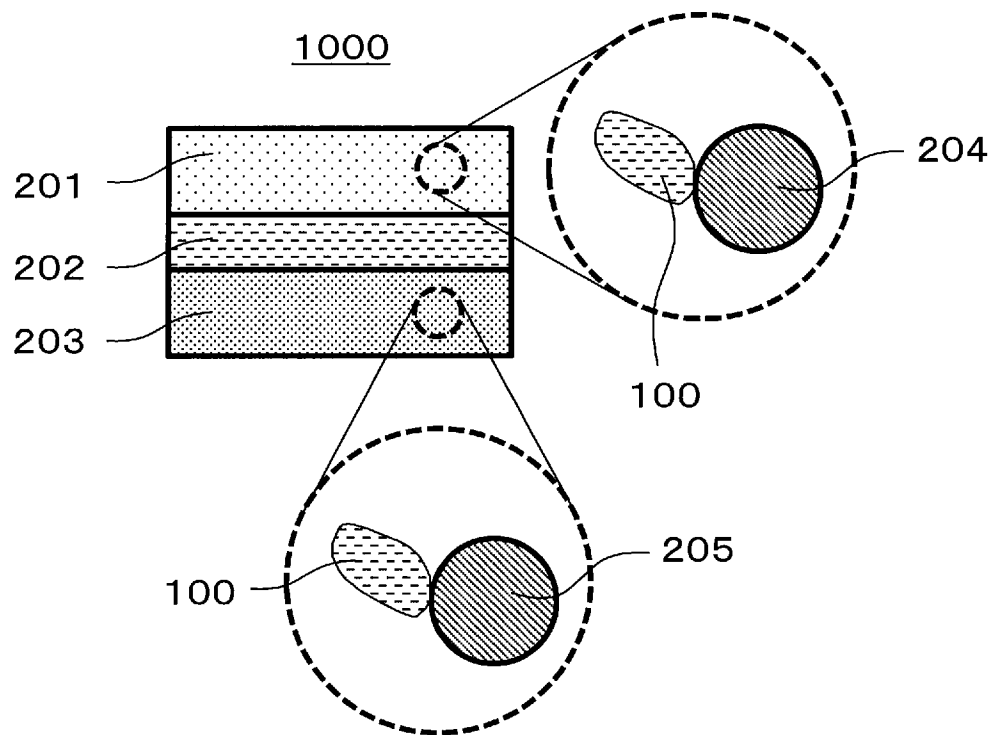


FIG. 1

[図2]

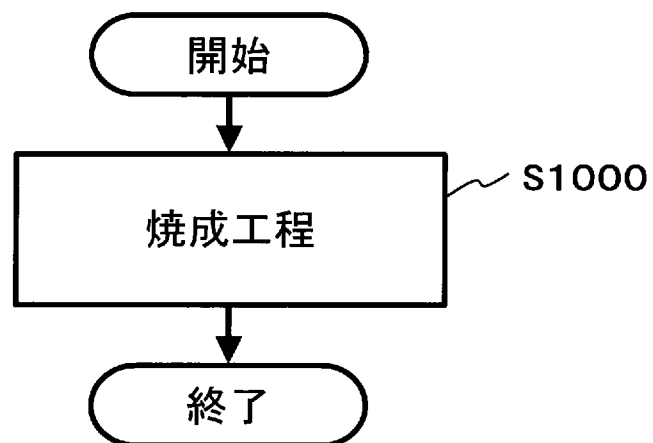


FIG. 2

[図3]

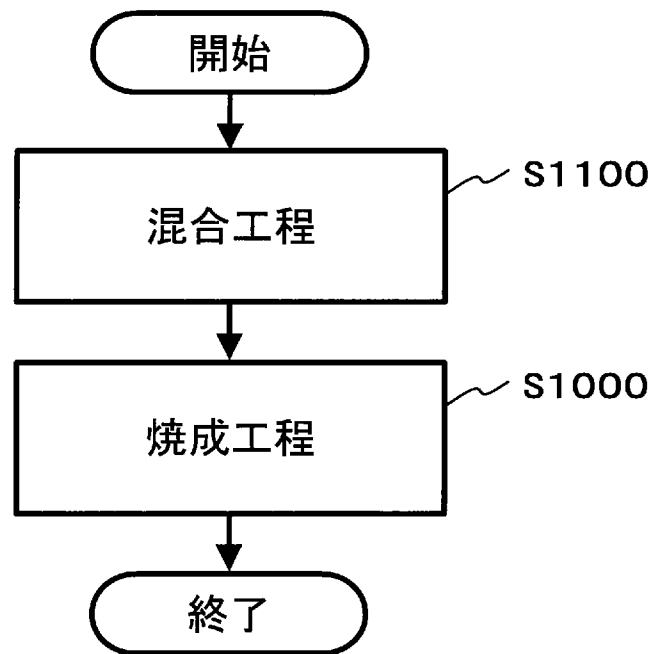


FIG. 3

[図4]

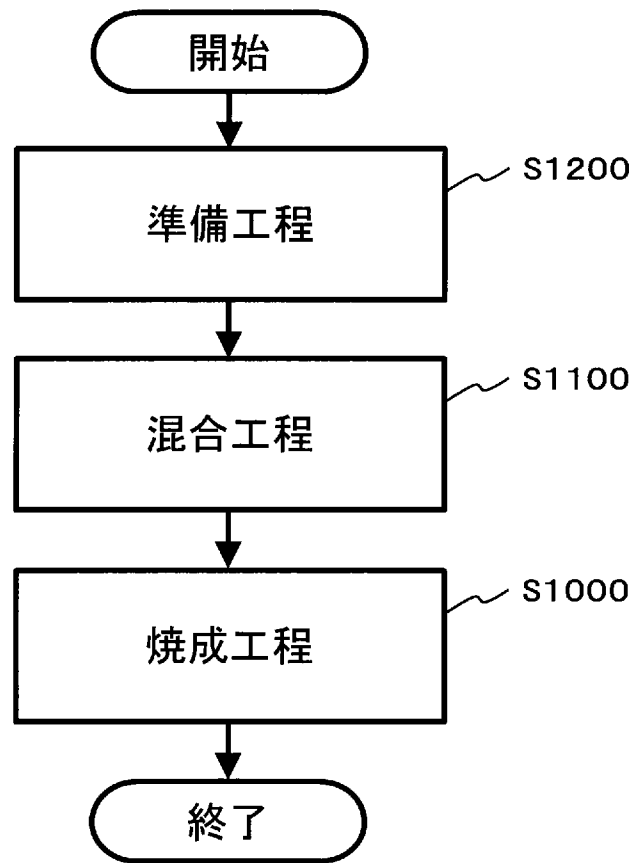


FIG. 4

[図5]

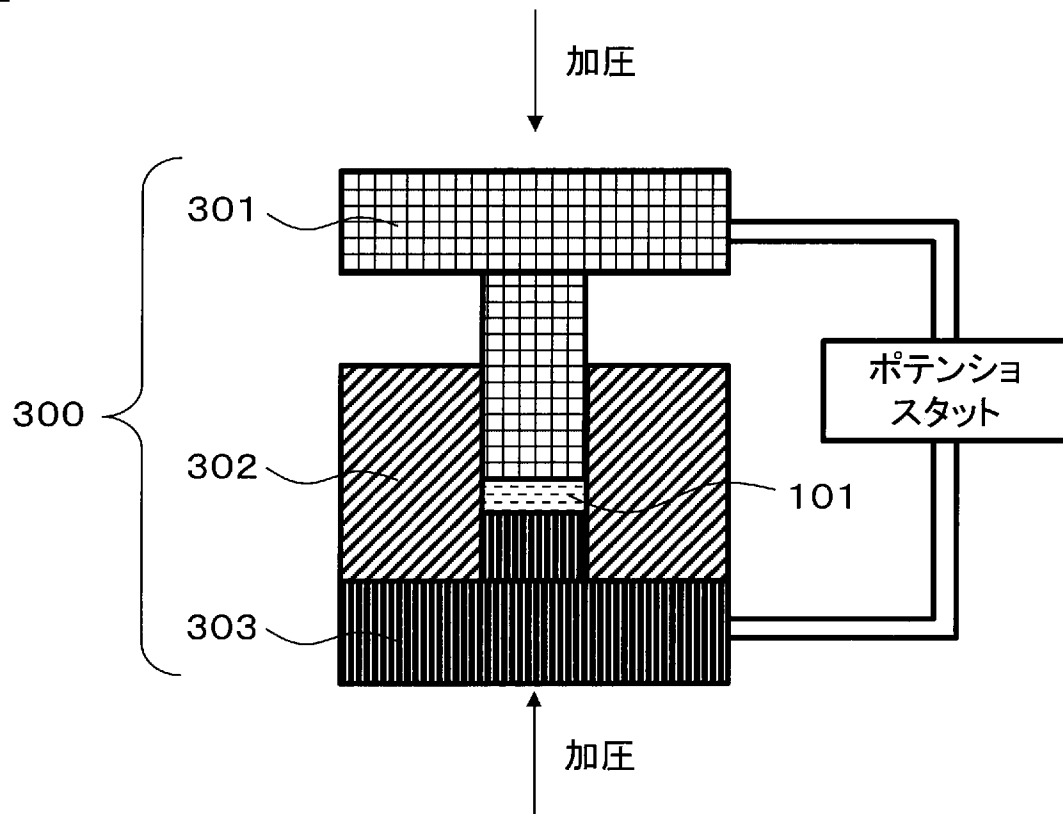


FIG. 5

[図6]

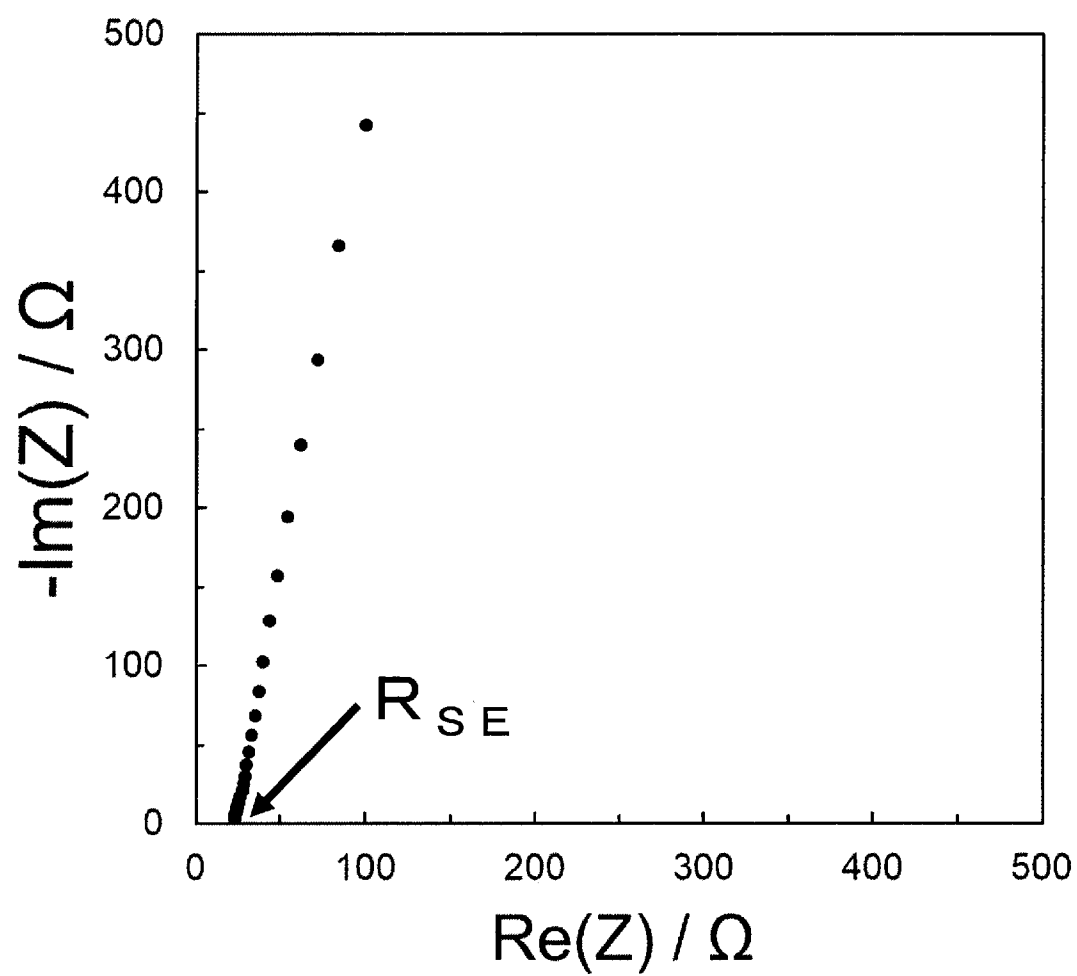


FIG. 6

[図7]

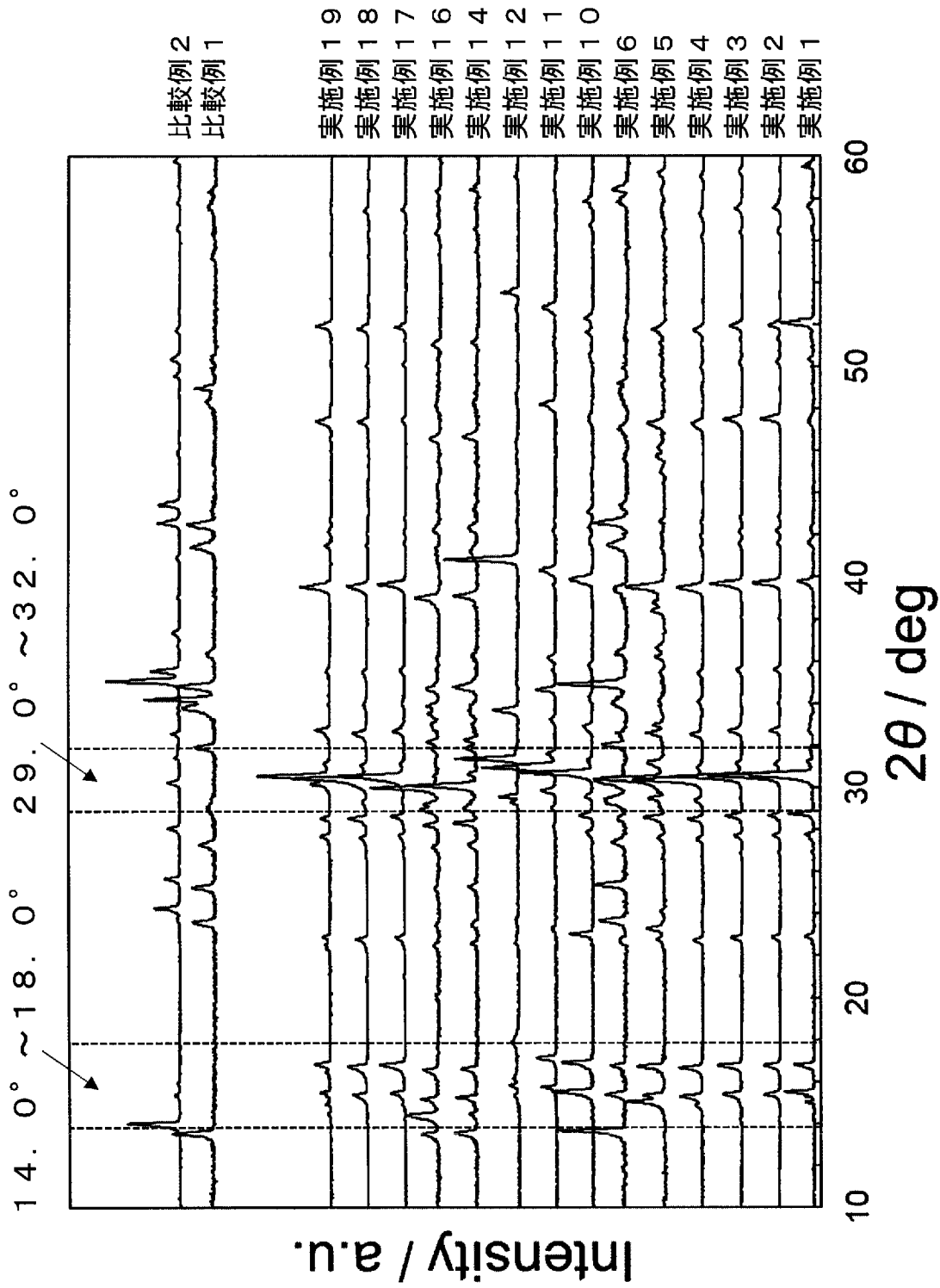


FIG. 7

[図8]

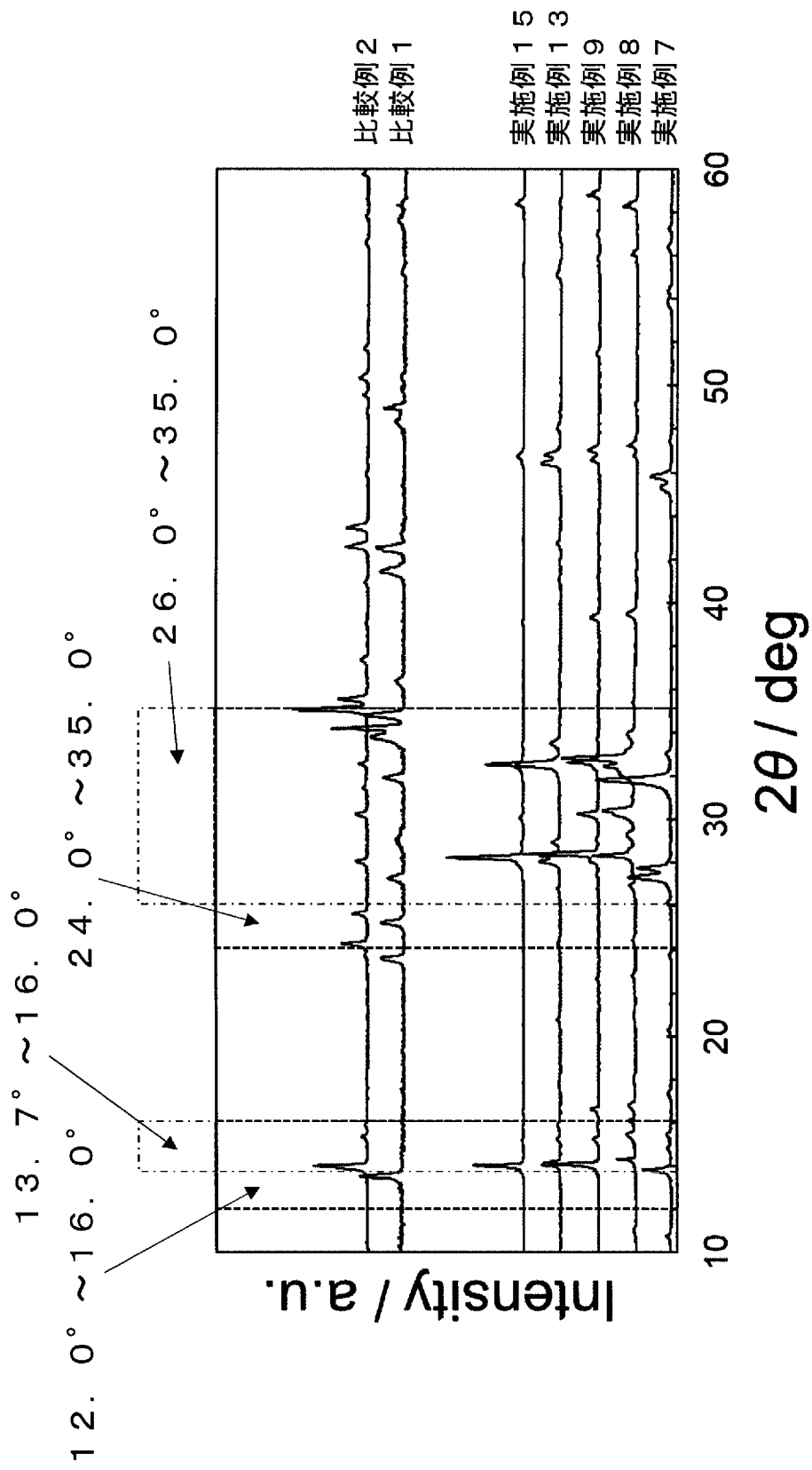


FIG. 8

[9]

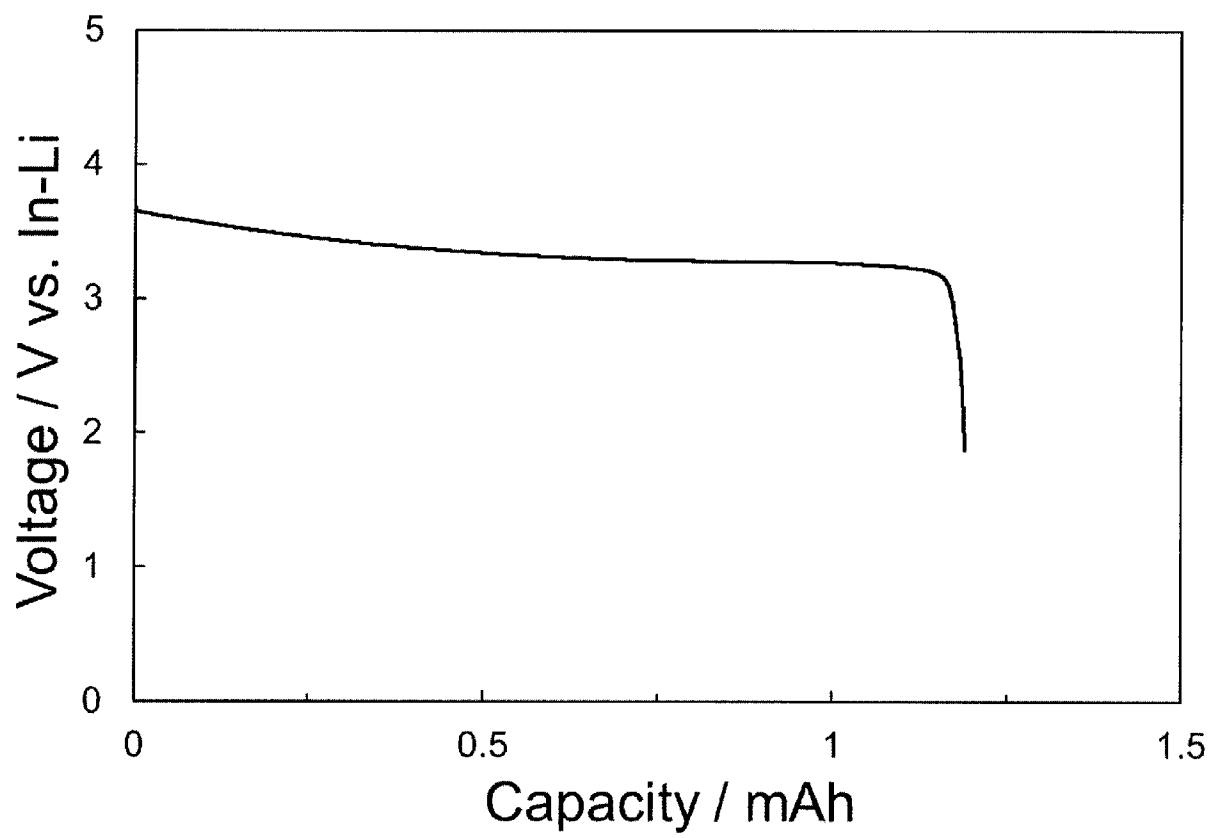


FIG. 9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/004428

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl. H01M4/62(2006.01) i, H01M10/0562(2010.01) i, H01B1/06(2006.01) i, C01F17/36(2020.01) i, H01M6/18(2006.01) i                  FI: H01B1/06A, H01M10/0562, H01M6/18B, H01M4/62Z, C01F17/36                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>										
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl. H01M6/18, H01M4/62, H01M10/0562, H01B1/06, C01F17/36</p>										
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2021</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021									
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>										
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X A  A	WO 2019/135343 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11), claims, paragraphs [0057], [0058]  JP 2007-531682 A (LG CHEMICAL LTD.) 08 November 2007 (2007-11-08), claims	1-3, 8-14 4-7  1-14								
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width:50%; border:none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;">                     * Special categories of cited documents:                      "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width:50%; border:none;">                     "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                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 17 February 2021		Date of mailing of the international search report 02 March 2021								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.								

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

International application No.

PCT/JP2021/004428

WO 2019/135343 A1 11 July 2019

US 2020/0328460 A1  
claims, paragraph [0058]  
EP 3736834 A1  
CN 111344811 A

JP 2007-531682 A 08 November 2007

US 2006/0051278 A1  
claims  
WO 2005/113441 A1  
TW 200604104 A  
KR 10-2006-0047232 A  
EP 1748955 A1  
CN 1934033 A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i;                  H01M 6/18(2006.01)i                  FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M6/18 B; H01M4/62 Z; C01F17/36</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  H01M6/18; H01M4/62; H01M10/0562; H01B1/06; C01F17/36</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 2019/135343 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 11.07.2019 (2019-07-11) 請求の範囲、段落 [0057] - [0058]	1-3, 8-14								
A		4-7								
A	JP 2007-531682 A (エルジー・ケム・リミテッド) 08.11.2007 (2007-11-08) 特許請求の範囲	1-14								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	17.02.2021	国際調査報告の発送日 02.03.2021								
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）  和田 財太 5G 9459  電話番号 03-3581-1101 内線 3526									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/004428

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/135343	A1	11.07.2019	US	2020/0328460	A1	
					claims, par. [0058]		
				EP	3736834	A1	
				CN	111344811	A	
-----							
JP	2007-531682	A	08.11.2007	US	2006/0051278	A1	
					claims		
				WO	2005/113441	A1	
				TW	200604104	A	
				KR	10-2006-0047232	A	
				EP	1748955	A1	
				CN	1934033	A	
-----							