(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
2019年7月11日(11.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/135348 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)
C01G 9/04 (2006.01)
C01G 25/04 (2006.01)
C01G 29/00 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)
C01G 35/02 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/046264

(22) 国際出願日： 2018年12月17日(17.12.2018)

(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 2018-000435 2018年1月5日(05.01.2018) 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: 浅野 哲也 (**ASANO Tetsuya**). 酒井 章裕 (**SAKAI Akihiro**). 境田 真志 (**SAKAIDA Masashi**). 西尾 勇祐(**NISHIO Yusuke**).

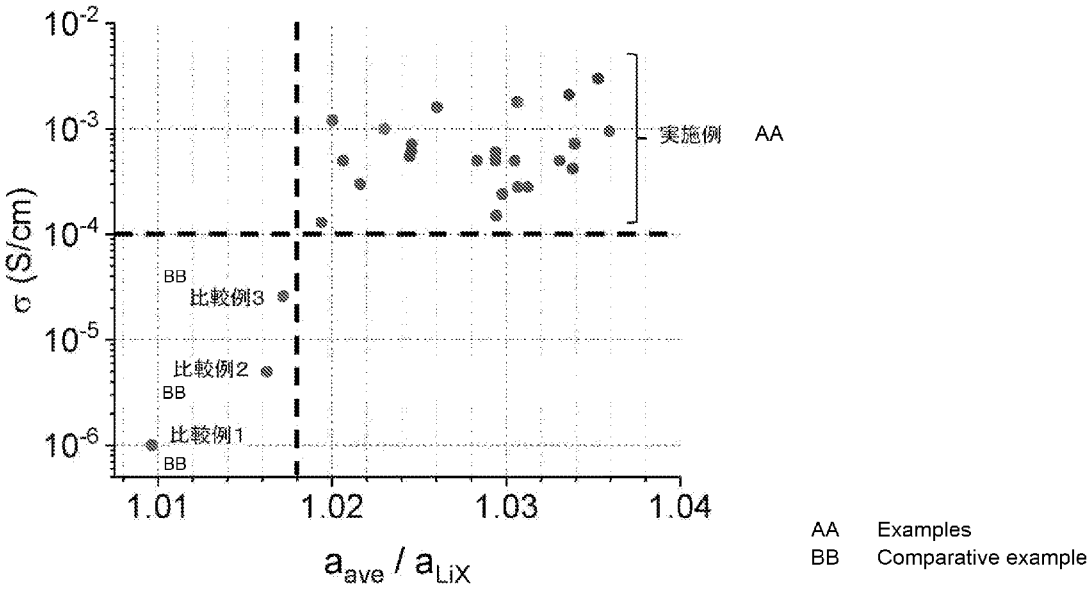
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(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,

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電解質材料、および、電池

[図8]



(57) **Abstract:** The solid electrolyte material according to one embodiment of the present disclosure comprises Li, M, and X. M is at least one metal element. X is at least one element selected from the group that consists of Cl, Br, and I. A sublattice of a plurality of the X atoms has a closest packing structure. The average distance between adjacent X atoms from among the plurality of X atoms is at least 1.8% longer than the distance between adjacent X atoms in a rock-salt structure that comprises only Li and X.

WO 2019/135348 A1

[続葉有]

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)）

(57) 要約：本開示の一態様に係る固体電解質材料は、ＬｉとＭとＸとからなる。前記Ｍは、金属元素から選択される少なくとも１種であり、前記Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群より選択される少なくとも１種である。複数の前記Ｘの原子の副格子が最密充填構造を有する。前記複数の前記Ｘの原子のうち、互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離の平均値は、Ｌｉと前記Ｘのみからなる岩塩構造における互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離に比べて、１．８％以上、長い。

明　細　書

発明の名称 ： 固体電解質材料、および、電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料、および、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献１には、硫化物固体電解質を用いた全固体電池が開示されている。

[0003] 非特許文献１には、Li_3YCl_6が開示されている。

[0004] 非特許文献２には、Li_3YBr_6が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１１－１２９３１２号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｚ．Ａｎｏｒｇ．Ａｌｌｇ．Ｃｈｅｍ．６２３（１９９７）、１０６７－１０７３．

非特許文献2：Ｚ．Ａｎｏｒｇ．Ａｌｌｇ．Ｃｈｅｍ．６２３（１９９７）、１３５２－１３５６．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来技術においては、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料の実現が望まれる。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一様態における固体電解質材料は、ＬｉとＭとＸとからなる。前記Ｍは、金属元素から選択される少なくとも１種であり、前記Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群より選択される少なくとも１種である。複数の前記Ｘの原子の副格子が最密充填構造を有する。前記複数の前記Ｘの原子のうち

、互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離の平均値は、Ｌｉと前記Ｘのみからなる岩塩構造における互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離に比べて、１．８％以上、長い。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、実施の形態３における電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]図２は、イオン伝導度の評価方法を示す模式図である。

[図3]図３は、ＡＣインピーダンス測定によるイオン伝導度の評価結果を示すグラフである。

[図4A]図４Ａは、実施例Ａ１－Ａ１１におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図4B]図４Ｂは、実施例Ａ１－Ａ１１におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図5]図５は、初期放電特性を示すグラフである。

[図6A]図６Ａは、実施例Ｂ１－Ｂ１３におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図6B]図６Ｂは、実施例Ｂ１－Ｂ１３におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図7A]図７Ａは、比較例１－３におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図7B]図７Ｂは、比較例１－３におけるＸＲＤパターンを示すグラフである。

[図8]図８は、実施例Ａ１－Ａ１１、Ｂ１－Ｂ１３、比較例１－３におけるリチウムイオン伝導度とa_{ave}/a_{LiX}との関係を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0012] （実施の形態１）

実施の形態１における固体電解質材料は、カチオンであるＬｉ及びＭと、アニオンであるＸとからなる材料である。

[0013] Ｍは、金属元素から選択される少なくとも１種である。

[0014] Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0015] 実施の形態１における固体電解質材料に含まれる、複数の前記Ｘの原子の副格子が最密充填構造である。

[0016] 実施の形態１における固体電解質材料において、前記複数の前記Ｘの原子のうち、互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離の平均値は、ＬｉとＸのみからなる岩塩構造における互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離に比べて、１．８％以上、長い。

[0017] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料であるハロゲン化物固体電解材料を実現できる。

[0018] また、以上の構成によれば、実施の形態１の固体電解質材料を用いることで、充放電特性に優れた全固体二次電池を実現することができる。

[0019] また、実施の形態１の固体電解質材料を用いることで、硫黄を含まない全固体二次電池を実現することができる。すなわち、実施の形態１の固体電解質材料は、大気に曝露された際に硫化水素が発生する構成（例えば、特許文献１の構成）ではない。このため、硫化水素の発生が無く、安全性に優れた全固体二次電池を実現することができる。

[0020] なお、実施の形態１における固体電解質材料のＸ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑとなるように変換することにより得られる、第１の変換パターンが、前記ｑの値が２．１１Å^{-1}以上２．３１Å^{-1}以下である範囲内に、基準ピークを含む。

[0021] ここで、ｑ＝４πｓｉｎθ／λであり、λはＸ線の波長である。

[0022] 前記Ｘ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑ／ｑ$_2$となるように変換することにより得られる、第２の変換パターンが、前記ｑ／ｑ$_2$の値が０．５

０以上０．５２以下である第１範囲内、前記ｑ／ｑ$_2$の値が１．２８以上１．３０以下である第２範囲内、及び前記ｑ／ｑ$_2$の値が１．５１以上１．５４以下である第３範囲内からなる群から選択される少なくとも１つにおいて、ピークを含む。

[0023] ここで、ｑ$_2$は、前記第１の変換パターンにおける前記基準ピークに対応する前記ｑの値である。

[0024] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0025] なお、実施の形態１における固体電解質材料は、

[数5]

$$a_{ave}/a_{LiX} > 1.018 \quad \cdots (1)$$

を満たしてもよい。

[0026] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0027] ここで、

[数6]

$$a_{ave} = 2\pi\left(\sum_{i=1}^{4}\sqrt{2c_i/q_i}\right)/n \quad \cdots (2)$$

である。

[0028] ｑ$_1$は、前記第１範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0029] ｑ$_2$は前述のｑ$_2$の値である。

[0030] ｑ$_3$は、前記第２範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0031] ｑ$_4$は、前記第３範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0032] ｃ$_1$＝２／３、ｃ$_2$＝√（４１／２４）、ｃ$_3$＝√（１７／６）、ｃ$_4$＝２で

ある。但し、十分な回折強度が得られずに、第２の変換パターンにおいて、q_1からq_4のうちq_iに対応するピークが上述の範囲内に含まれない場合には、$c_i=0$とする。

[0033] すなわち、前記第１範囲内に前記ピークが含まれる場合には$c_1=2/3$であり、前記第１範囲内に前記ピークが含まれない場合には$c_1=0$、である。

[0034] また、$c_2=\sqrt{(41/24)}$、である。

[0035] また、前記第２範囲内に前記ピークが含まれる場合には$c_3=\sqrt{(17/6)}$であり、前記第２範囲内に前記ピークが含まれない場合には、$c_3=0$、である。

[0036] また、前記第３範囲内に前記ピークが含まれる場合には$c_4=2$であり、前記第３範囲内に前記ピークが含まれない場合には、$c_4=0$、である。

[0037] ｎは、$c_i\neq0$のc_iの数である。例えば、c_iが全て$c_i\neq0$の場合は、ｎ＝４である。

[0038] また、式（１）中のa_{LiX}は、

[数7]

$$a_{LiX}=x_{Cl}a_{LiCl}+x_{Br}a_{LiBr}+x_{I}a_{LiI} \quad \cdots(3)$$

である。

[0039] 実施の形態１における固体電解質材料の前記Ｘに含まれるＣｌ、Ｂｒ、及びＩのモル比を、$Cl:Br:I=x_{Cl}:x_{Br}:x_{I}$（ただし、$x_{Cl}+x_{Br}+x_{I}=1$）とする。

[0040] また、a_{LiCl}＝５．１３０Å（＝ＬｉＣｌの格子定数）、a_{LiBr}＝５．５００Å（＝ＬｉＢｒの格子定数）、a_{LiI}＝６．０２５７Å（＝ＬｉＩの格子定数）とする。

[0041] なお、実施の形態１における固体電解質材料は、第１結晶相を含んでもよい。当該第１結晶相としては、上述の特徴的な回折パターンが得られる結晶

相が挙げられる。

[0042] すなわち、実施の形態１における固体電解質材料は、第１結晶相を含んでもよい。

[0043] 上述の特徴的な回折図形が得られる第１結晶相は、アニオンの副格子が六方最密充填構造、もしくは、六方最密充填構造が歪んだ原子配列となる構造であり、かつ、Ｌｉとハロゲンからなる岩塩構造の結晶に比べ、アニオン間の平均距離が１．８％以上に広がった構造であることを示す。通常、アニオンが最密充填構造を示す場合には、高いイオン伝導が発現しないと考えられていた（Ｎａｔｕｒｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ １４，１０２６－１０３１（２０１５））。一方、発明者らが検討した結果、アニオンが六方最密充填構造で、前述の式（１）を満たす場合に、１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上の高いリチウムイオン伝導を得られることを見出した。これは、格子の広がりにより、イオン伝導の律速過程となる八面体サイトから準安定な四面体サイトへの移動が促進されるためであると考えられる。

[0044] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0045] 上述の特徴的な回折図形が得られる第１結晶相は、特定の結晶構造に限定されないが、例えば、下記のような結晶構造が挙げられる。

[0046] 例えば、空間群Ｐ－３ｍ１に属する結晶構造を有するＬｉ$_3$ＥｒＣｌ$_6$（以下、ＬＥＣとも表記される）構造または空間群Ｐｎｍａに属する結晶構造を有するＬｉ$_3$ＹｂＣｌ$_6$（以下、ＬＹＣとも表記される）構造が挙げられる。その詳細な原子配列は、無機結晶構造データベース（ＩＣＳＤ）に掲載されている（ＬＥＣ構造：ＩＣＳＤ Ｎｏ．５０１５１、ＬＹＣ構造：ＩＣＳＤ Ｎｏ．５０１５２）。

[0047] なお、実施の形態１における固体電解質材料は、第１結晶相とは異なる結晶構造を有する異種結晶相を含んでもよい。

[0048] なお、上述のｑ$_1$からｑ$_4$を定める際に、近接する高強度のピークが存在する場合には、近接ピークのピーク位置とピーク強度との加重平均をとってｑ$_1$

からq_4を定めてもよい。具体例を示すと、近接するq_{11}とq_{12}の位置に強度がI_{11}とI_{12}のピークが存在する場合に、$q_1=(q_{11}I_{11}+q_{12}I_{12})/(I_{11}+I_{12})$として$q_1$を定めてもよい。

[0049] その際に、結晶構造の対称性を考慮して、仮想的に高次の対称性を考慮した際に等価なピーク同士の加重平均をとってもよい。具体例を示すと、前述のＬＹＣ構造は直方晶系の結晶構造であるが、アニオンの配列のみに着目すると、前述のとおり六方最密充填構造が歪んだ構造と考えられる。近似的にＬＹＣ構造を六方最密充填構造と考えると、ＬＹＣ構造の（４０１）面と（２３１）面は、いずれも六方最密充填構造における（１０１）面と近似的には等価である。従って、（４０１）面と（２３１）面からの回折ピークが分離可能な場合に、双方のピーク強度によって重みづけされた加重平均からq_xの値を求めてもよい。

[0050] 第一結晶相においては、構成元素のうち、カチオンのモル数がアニオンのモル数より少なくてもよい。それにより、リチウムイオンが伝導するための空のサイトが形成され、イオン伝導度が向上する。

[0051] （実施の形態２）

以下、実施の形態２が説明される。上述の実施の形態１と重複する説明は、適宜、省略される。

[0052] 実施の形態２における固体電解質材料は、上述の実施の形態１における固体電解質材料の構成に加えて、下記の構成をさらに備える。

[0053] 実施の形態２における固体電解質材料のＸ線回折パターンを、横軸が回折角2θからqとなるように変換することにより得られる、第１の変換パターンが、前記qの値が１．７６$Å^{-1}$以上２．１８$Å^{-1}$以下である範囲内に、基準ピークを含む。

[0054] ここで、$q=4\pi\sin\theta/\lambda$であり、λはＸ線の波長である。

[0055] 前記Ｘ線回折パターンを、横軸が回折角2θからq/q_1'となるように変換することにより得られる、第２の変換パターンが、前記q/q_1'の値が１．１４以上１．１７以下である第１範囲内、前記q/q_1'の値が１．６２以

上１．６５以下である第２範囲内、前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．８８以上１．９４以下である第３範囲内、及び前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．９以上２．１以下である第４範囲内からなる群から選択される少なくとも１つにおいて、ピークを含む。

[0056] ここで、ｑ$_1$’は、前記第１の変換パターンにおける前記基準ピークに対応する前記ｑの値である。

[0057] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料であるハロゲン化物固体電解材料を実現できる。

[0058] また、以上の構成によれば、実施の形態２の固体電解質材料を用いることで、充放電特性に優れた全固体二次電池を実現することができる。

[0059] なお、実施の形態２における固体電解質材料は、

[数5]

$$a_{ave}/a_{LiX} > 1.018 \quad \cdots (1)$$

を満たしてもよい。

[0060] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0061] ここで、

[数8]

$$a_{ave} = 2\pi\left(\sum_{i=1}^{5} c_i'/q_i'\right)/n' \quad \cdots (4)$$

である。

[0062] ｑ$_1$’は前述のｑ$_1$’の値である。

[0063] ｑ$_2$’は、前記第１範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0064] ｑ$_3$’は、前記第２範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0065] ｑ$_4$’は、前記第３範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0066] q_5’は、前記第４範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値である。

[0067] c_1’＝$\sqrt{3}$、c_2’＝２、c_3’＝$2\sqrt{2}$、c_4’＝$\sqrt{11}$、c_5’＝$\sqrt{12}$、である。但し、十分な回折強度が得られずに、q_1’からq_5’のうちのあるq_i’に対応するピークが上述の範囲内に含まれない場合には、c_i’＝０とする。

[0068] すなわち、c_1’＝$\sqrt{3}$、である。

[0069] また、前記第１範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_2’＝２であり、前記第１範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_2’＝０、である。

[0070] また、前記第２範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_3’＝$2\sqrt{2}$であり、前記第２範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_3’＝０、である。

[0071] また、前記第３範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_4’＝$\sqrt{11}$であり、前記第３範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_4’＝０、である。

[0072] また、前記第４範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_5’＝$\sqrt{12}$であり、前記第４範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_5’＝０、である。

[0073] ｎ’は、c_i’≠０であるc_i’の数である。例えば、c_i’が全てc_i’≠０の場合は、ｎ＝５である。

[0074] a_{LiX}は、上述の実施の形態１で記載した式（３）である。

[0075] なお、実施の形態２における固体電解質材料は、第２結晶相を含んでもよい。当該第２結晶相としては、上述の特徴的な回折パターンが得られる結晶相が挙げられる。

[0076] すなわち、実施の形態２における固体電解質材料は、第２結晶相を含んでもよい。

[0077] 上述の特徴的な回折図形が得られる第２結晶相は、アニオンの副格子が立方最密充填構造、もしくは立方最密充填構造が歪んだ原子配列となる構造であり、かつ、Ｌｉとハロゲンからなる岩塩構造の結晶に比べ、岩塩構造に相当する格子定数が１．８％以上に広がった構造であることを示す。通常、アニオンが最密充填構造を示す場合には、高いイオン伝導が発現しないと考えられていた（Ｎａｔｕｒｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　１４，　１０２６－１０

３１（２０１５））。一方、発明者らが検討した結果、アニオンが立方最密充填構造で、前述の式（１）を満たす場合に、１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上の高いリチウムイオン伝導を得られることを見出した。これは、格子の広がりにより、イオン伝導の律速過程となる八面体サイトから準安定な四面体サイトへの移動が促進されるためであると考えられる。

[0078] 上述の特徴的な回折図形が得られる第１結晶相は、特定の結晶構造に限定されないが、例えば、下記のような結晶構造が挙げられる。

[0079] 例えば、一つは、空間群Ｃ２／ｍに属する結晶構造を有するＬｉ$_3$ＥｒＢｒ$_6$（以下、ＬＥＢとも表記される）構造が挙げられる。その詳細な原子配列は、無機結晶構造データベース（ＩＣＳＤ）に掲載されている（ＩＣＳＤ　Ｎｏ．５０１８２）。他の例として、空間群Ｆｄ－３ｍまたはＩｍｍａなどに属するスピネル構造、及び、逆スピネル構造も挙げられる。

[0080] なお、実施の形態２における固体電解質材料は、第２結晶相とは異なる結晶構造を有する異種結晶相を含んでもよい。

[0081] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0082] なお、上述のｑ$_1$’からｑ$_5$’を定める際に、近接する高強度のピークが存在する場合には、近接ピークのピーク位置とピーク強度との加重平均をとってｑ$_1$’からｑ$_5$’を定めてもよい。具体例を示すと、近接するｑ$_{11}$’とｑ$_{12}$’の位置に強度がＩ$_{11}$’とＩ$_{12}$’のピークが存在する場合に、ｑ$_1$’＝（ｑ$_{11}$’Ｉ$_{11}$’＋ｑ$_{12}$’Ｉ$_{12}$’）／（Ｉ$_{11}$’＋Ｉ$_{12}$’）としてｑ$_1$’を定めてもよい。

[0083] その際に、結晶構造の対称性を考慮して、仮想的に高次の対称性を考慮した際に等価なピーク同士の加重平均をとってもよい。具体例を示すと、前述のＬＹＢ構造は単斜晶系の結晶構造であるが、アニオンの配列のみに着目すると、前述のとおり立方最密充填構造が歪んだ構造と考えられる。近似的にＬＹＢ構造を岩塩構造と考えると、ＬＹＢ構造の（２０－２）面と（１３１）面は、いずれも岩塩構造における（２００）面と近似的には等価である。

従って、（２０－２）面と（１３１）面からの回折ピークが分離可能な場合に、双方のピーク強度によって重みづけされた加重平均からq_x’の値を求めてもよい。

[0084] 第一結晶相においては、構成元素のうち、カチオンのモル数がアニオンのモル数より少なくてもよい。それにより、リチウムイオンが伝導するための空のサイトが形成され、イオン伝導度が向上する。

[0085] なお、実施の形態１または２における固体電解質材料の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状など、であってもよい。例えば、実施の形態１または２における固体電解質材料は、粒子であってもよい。複数の粒子を積層した後、加圧によりペレット状もしくは板状に成形してもよい。

[0086] 例えば、実施の形態１または２における固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、メジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。

[0087] また、実施の形態１または２においては、メジアン径は０．５μｍ以上かつ１０μｍ以下であってもよい。

[0088] 以上の構成によれば、イオン伝導性をより高めることができる。また、実施の形態１または２における固体電解質材料と活物質などとのより良好な分散状態を形成できる。

[0089] また、実施の形態１または２においては、固体電解質材料は、活物質のメジアン径より小さくてもよい。

[0090] 以上の構成によれば、実施の形態１または２における固体電解質材料と活物質などとのより良好な分散状態を形成できる。

[0091] なお、本開示において、「所定の値Ａが、値Ｂから値Ｃである範囲」との表記は、「Ｂ≦Ａ≦Ｃである範囲」を意味する。

[0092] ＜固体電解質材料の製造方法＞

実施の形態１または２における固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0093] 目的とする構成元素が得られるよう、二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。例えば、$Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl_6$の組成の固体電解質材料を作製する場合には、ＬｉＣｌとＹＣｌ$_3$とＺｒＣｌ$_4$とを２．５：０．５：０．５のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、アニオンの組成を決定することができる。原料粉をよく混合した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を混合・粉砕・反応させる。その後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。もしくは、原料粉をよく混合した後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。焼成条件は、例えば、１００℃から６５０℃の範囲内で、１時間以上の焼成を行ってもよい。

[0094] これにより、前述したような組成を含む固体電解質材料が得られる。

[0095] なお、固体質材料における結晶相の構成、結晶構造、および、Ｃｕ－Ｋα線源として用いたＸ線回折パターンおよび、変換パターンにおける各ピークの位置は、原料比率の調整および原料粉どうしの反応方法および反応条件の調整により、決定することができる。

[0096] （実施の形態３）

以下、実施の形態３が説明される。上述の実施の形態１または２と重複する説明は、適宜、省略される。

[0097] 実施の形態３における電池は、上述の実施の形態１または２で説明された固体電解質材料を用いて構成される。

[0098] 実施の形態３における電池は、固体電解質材料と、正極と、負極と、電解質層と、を備える。

[0099] 電解質層は、正極と負極との間に設けられる層である。

[0100] 正極と電解質層と負極とのうちの少なくとも１つは、実施の形態１または２における固体電解質材料を含む。

[0101] 以上の構成によれば、電池の充放電特性を向上させることができる。

[0102] 以下に、実施の形態３における電池の具体例が、説明される。

[0103] 図１は、実施の形態３における電池１０００の概略構成を示す断面図である。

[0104] 実施の形態３における電池１０００は、正極２０１と、負極２０３と、電解質層２０２とを備える。

[0105] 正極２０１は、正極活物質粒子２０４と固体電解質粒子１００とを含む。

[0106] 電解質層２０２は、正極２０１と負極２０３との間に配置される。

[0107] 電解質層２０２は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含む。

[0108] 負極２０３は、負極活物質粒子２０５と固体電解質粒子１００とを含む。

[0109] 固体電解質粒子１００は、実施の形態１または２における固体電解質材料からなる粒子、または、実施の形態１または２における固体電解質材料を主たる成分として含む粒子である。

[0110] 正極２０１は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する材料を含む。正極２０１は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子２０４）を含む。

[0111] 正極活物質には、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、Ｌｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2、ＬｉＣｏO_2、など）、遷移金属フッ化物、ポリアニオンおよびフッ素化ポリアニオン材料、および、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、遷移金属オキシ窒化物、など、が用いられうる。

[0112] 正極活物質粒子２０４のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。正極活物質粒子２０４のメジアン径が０．１μｍより小さいと、正極において、正極活物質粒子２０４とハロゲン化物固体電解質材料とが、良好な分散状態を形成できない可能性が生じる。この結果、電池の充放電特性が低下する。また、正極活物質粒子２０４のメジアン径が１００μｍより大きいと、正極活物質粒子２０４内のリチウム拡散が遅くなる。このため、電池の高出力での動作が困難となる場合がある。

[0113] 正極活物質粒子２０４のメジアン径は、ハロゲン化物固体電解質材料のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、正極活物質粒子２０４とハロゲン化物固体電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

[0114] 正極２０１に含まれる、正極活物質粒子２０４とハロゲン化物固体電解質

材料の体積比率「ｖ：１００－ｖ」について、３０≦ｖ≦９５であってもよい。ｖ＜３０では、十分な電池のエネルギー密度確保が困難となる可能性がある。また、ｖ＞９５では、高出力での動作が困難となる可能性がある。

[0115] 正極２０１の厚みは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。なお、正極２０１の厚みが１０μｍより薄い場合には、十分な電池のエネルギー密度の確保が困難となる可能性がある。なお、正極２０１の厚みが５００μｍより厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

[0116] 電解質層２０２は、電解質材料を含む層である。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。すなわち、電解質層２０２は、固体電解質層であってもよい。

[0117] なお、固体電解質層は、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料を、主成分として、含んでもよい。すなわち、固体電解質層は、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料を、例えば、固体電解質層の全体に対する重量割合で５０％以上（５０重量％以上）、含んでもよい。

[0118] 以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

[0119] また、固体電解質層は、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料を、例えば、固体電解質層の全体に対する重量割合で７０％以上（７０重量％以上）、含んでもよい。

[0120] 以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

[0121] なお、固体電解質層は、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料を主成分として含みながら、さらに、不可避的な不純物、または、上述の固体電解質材料を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでいてもよい。

[0122] また、固体電解質層は、実施の形態１または２における固体電解質材料を、例えば、混入が不可避的な不純物を除いて、固体電解質層の全体に対する重量割合で１００％（１００重量％）、含んでもよい。

[0123] 以上の構成によれば、電池の充放電特性を、より向上させることができる。

[0124] 以上のように、固体電解質層は、実施の形態１または２における固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

[0125] もしくは、実施の形態１または２におけ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。実施の形態１または２における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料として、例えば、Li_2MgX_4、Li_2FeX_4、Ｌｉ（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）X_4、Li_3（Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ）X_6、ＬｉＩ、など（Ｘ：Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ）、が用いられうる。

[0126] 固体電解質層は、実施の形態１または２における固体電解質材料と、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料とを、同時に含んでもよい。このとき、両者が均一に分散していてもよい。実施の形態１または２における固体電解質材料からなる層と、上述の実施の形態１または２における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料からなる層とが、電池の積層方向に対して、順に配置されていてもよい。

[0127] 固体電解質層の厚みは、１μｍ以上かつ１０００μｍ以下であってもよい。固体電解質層の厚みが１μｍより薄い場合には、正極２０１と負極２０３とが短絡する可能性が高まる。また、固体電解質層の厚みが１０００μｍより厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

[0128] 負極２０３は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する材料を含む。負極２０３は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子２０５）を含む。

[0129] 負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。炭素材料の例として、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、非晶質炭素、など、が挙げられる。容量密度の観点から、珪素（Ｓｉ）、錫（Ｓｎ）

、珪素化合物、錫化合物、を好適に使用できる。平均反応電圧が低い負極活物質を用いた場合に、実施の形態１または２における固体電解質材料による電気分解抑制の効果が、より良く発揮される。

[0130] 負極活物質粒子２０５のメジアン径は、０．１μｍ以上かつ１００μｍ以下であってもよい。負極活物質粒子２０５のメジアン径が０．１μｍより小さいと、負極において、負極活物質粒子２０５と固体電解質粒子１００とが、良好な分散状態を形成できない可能性が生じる。これにより、電池の充放電特性が低下する。また、負極活物質粒子２０５のメジアン径が１００μｍより大きいと、負極活物質粒子２０５内のリチウム拡散が遅くなる。このため、電池の高出力での動作が困難となる場合がある。

[0131] 負極活物質粒子２０５のメジアン径は、固体電解質粒子１００のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、負極活物質粒子２０５とハロゲン化物固体電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

[0132] 負極２０３に含まれる、負極活物質粒子２０５と固体電解質粒子１００の体積比率「ｖ：１００－ｖ」について、３０≦ｖ≦９５であってもよい。ｖ＜３０では、十分な電池のエネルギー密度確保が困難となる可能性がある。また、ｖ＞９５では、高出力での動作が困難となる可能性がある。

[0133] 負極２０３の厚みは、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下であってもよい。負極の厚みが１０μｍより薄い場合には、十分な電池のエネルギー密度の確保が困難となる可能性がある。また、負極の厚みが５００μｍより厚い場合には、高出力での動作が困難となる可能性がある。

[0134] 正極２０１と電解質層２０２と負極２０３とのうちの少なくとも１つには、イオン伝導性または化学的安定性・電気化学的安定性を高める目的で、硫化物固体電解質または酸化物固体電解質が含まれてもよい。硫化物固体電解質として、$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、$Li_{10}GeP_2S_{12}$、など、が用いられうる。酸化物固体電解質として、$LiTi_2(PO_4)_3$およびその元素置換体を代表とするＮＡＳＩＣＯＮ型固体電解質、（ＬａＬｉ）TiO_3

系のペロブスカイト型固体電解質、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、Li_4SiO_4、$LiGeO_4$およびその元素置換体を代表とするＬＩＳＩＣＯＮ型固体電解質、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、Li_3NおよびそのＨ置換体、Li_3PO_4およびそのＮ置換体、など、が用いられうる。

[0135] 正極２０１と電解質層２０２と負極２０３とのうちの少なくとも１つには、イオン伝導性を高める目的で、有機ポリマー固体電解質が含まれてもよい。有機ポリマー固体電解質として、例えば高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。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ことで、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される１種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、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、使用されうる。

[0136] 正極２０１と電解質層２０２と負極２０３とのうちの少なくとも１つには、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、イオン液体が含まれてもよい。

[0137] 非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。非水溶媒としては、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、フッ素溶媒、など、が使用されうる。環状炭酸エステル溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、など、が挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、など、が挙げられる。環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキ

サン、１，３－ジオキソラン、など、が挙げられる。鎖状エーテル溶媒としては、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、など、が挙げられる。環状エステル溶媒の例としては、γ－ブチロラクトン、など、が挙げられる。鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチル、など、が挙げられる。フッ素溶媒の例としては、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、フルオロジメチレンカーボネート、など、が挙げられる。非水溶媒として、これらから選択される１種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、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、使用されうる。非水電解液には、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、フルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１種のフッ素溶媒が含まれていてもよい。リチウム塩としては、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＳＯ$_3$ＣＦ$_3$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2$、ＬｉＮ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）、ＬｉＣ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_3$、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される１種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、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、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、０．５から２ｍｏｌ／リットルの範囲にある。

[0138] ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含ませたものを用いることができる。ポリマー材料として、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、エチレンオキシド結合を有するポリマー、など、が用いられてもよい。

[0139] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状４級塩類、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、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニ

ウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、PF_6^-、BF_4^-、SbF_{6-}^-、AsF_6^-、$SO_3CF_3^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$、$N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$、$C(SO_2CF_3)_3^-$などであってもよい。また、イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0140] 正極２０１と電解質層２０２と負極２０３とのうちの少なくとも１つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために、用いられる。結着剤としては、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、カルボキシメチルセルロース、など、が挙げられる。また、結着剤としては、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、ヘキサジエンより選択された２種以上の材料の共重合体が用いられうる。また、これらのうちから選択された２種以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。

[0141] また、正極２０１および負極２０３のうちの少なくとも一方は、必要に応じて、導電助剤を含んでもよい。

[0142] 導電助剤は、電極抵抗を低減するために、用いられる。導電助剤としては、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導

電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物、など、が挙げられる。なお、導電助剤として、炭素導電助剤を用いることで、低コスト化が図れる。

[0143] なお、実施の形態２における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成されうる。

実施例

[0144] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0145] ≪実施例Ａ１≫

［固体電解質材料の作製］

露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気で、原料粉ＬｉＣｌとＹＣｌ$_3$とＺｒＣｌ$_4$とを、モル比でＬｉＣｌ：ＹＣｌ$_3$：ＺｒＣｌ$_4$＝２．５：０．５：０．５となるように、秤量した。その後、遊星型ボールミルを用い、１２時間、６００ｒｐｍでミリング処理した。

[0146] ［リチウムイオン伝導度の評価］

図２は、リチウムイオン伝導度の評価方法を示す模式図である。

[0147] 加圧成形用ダイス３００は、電子的に絶縁性のポリカーボネート製の枠型３０１と、電子伝導性のステンレス製のパンチ上部３０３およびパンチ下部３０２とから構成される。

[0148] 図２に示す構成を用いて、下記の方法にて、イオン伝導度の評価を行った。

[0149] 露点－３０℃以下のドライ雰囲気で、実施例Ａ１の固体電解質材料の粉末を加圧成形用ダイス３００に充填し、４００ＭＰａで一軸加圧し、実施例Ａ１の伝導度測定セルを作製した。

[0150] 加圧状態のまま、パンチ上部３０３とパンチ下部３０２のそれぞれから導線を取り回し、周波数応答アナライザを搭載したポテンショスタット（Ｐｒ

ｉｎｃｅｔｏｎ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｒｅｓｅａｒｃｈ社 ＶｅｒｓａＳＴＡＴ４）に接続し、電気化学的インピーダンス測定法により、室温におけるイオン伝導度の測定を行った。

[0151] インピーダンス測定結果のＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ線図を図３に示す。

[0152] 図３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（図３中の矢印）のインピーダンスの実数値を実施例Ａ１の固体電解質のイオン伝導に対する抵抗値とみなした。

[0153] 電解質の抵抗値を用いて、下記式より、イオン伝導度を算出した。

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

ここで、σはイオン伝導度、Ｓは電解質面積（図２中、枠型３０１の内径）、R_{SE}は上記のインピーダンス測定における固体電解質の抵抗値、ｔは電解質の厚み（図２中、複数の固体電解質粒子１００の圧縮体の厚み）である。

[0154] ２２℃で測定された、実施例Ａ１の固体電解質材料のイオン伝導度は、１．２×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍであった。

[0155] ［結晶構造の解析］

図４Ａは、ＸＲＤパターンを示すグラフである。

[0156] 図４Ａに示される結果は、下記の方法により、測定された。

[0157] すなわち、固体電解質の結晶構造の解析には、Ｘ線回折装置（ＲＩＧＡＫＵ社ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００）を用いて、露点－４５℃以下のドライ環境でＸ線回折パターンを測定した。Ｘ線源については、Ｃｕ－Ｋα線を用いた。

[0158] 図４Ｂは、上述のＸＲＤパターンの横軸２θをｑ＝４πｓｉｎ（θ）／λで変換し、更に、前述のピーク位置２θ＝３１．６４°におけるｑ値、q_2＝２．２２２Å^{-1}で規格化したｑ／q_2の値を横軸にとった場合の回折図形である。図４Ｂにおいては、ｑ／q_2＝０．５０７、１．２８９、１．５３０の位置にピークを観測した。これらのピークのｑ値をq_1／q_2＝０．５０７、q_3／q_2＝１．２８９、q_4／q_2＝１．５３０とし、式（２）を用いてa_{ave}の値を算出すると、５．２３２Åであった。式（３）においてx_{Cl}＝１，x_{Br}

＝０，ｘ$_{I}$＝０を用いてa_{LiX}を算出し、a_{ave}/a_{LiX}の値を算出すると、a_{ave}/a_{LiX}＝１．０２０であった。

[0159] ［二次電池の作製］

アルゴングローブボックス内で、実施例Ａ１の固体電解質材料と、活物質であるＬｉＣｏＯ$_{2}$を、７０：３０の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、合剤を作製した。

[0160] 絶縁性外筒の中で、実施例Ａ１の固体電解質材料を７００μｍ厚相当分、上述の合剤を８．５ｍｇ、ＡＩ粉末を１６．５ｍｇの順に積層した。これを３００ＭＰａの圧力で加圧成型することで、第１電極と固体電解質層を得た。

[0161] 次に、固体電解質層の第１電極と接する側とは反対側に、金属Ｉｎ（厚さ２００μｍ）を積層した。これを８０ＭＰａの圧力で加圧成型することで、第１電極、固体電解質層、第２電極からなる積層体を作製した。

[0162] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設した。

[0163] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮断・密閉した。

[0164] 以上により、実施例Ａ１の二次電池を作製した。

[0165] ［充放電試験］

実施例Ａ１の二次電池の充放電試験を下記の方法で行った。

[0166] 実施例Ａ１の二次電池を、２５℃の恒温槽に、配置した。

[0167] 電池の理論容量に対して０．０５Ｃレート（２０時間率）となる電流値で、定電流充電し、電圧３．６Ｖで充電を終了した。

[0168] 次に、同じく０．０５Ｃレートとなる電流値で、放電し、電圧１．９Ｖで放電を終了した。

[0169] 以上の測定の結果、実施例Ａ１の二次電池の初期放電容量は、０．４６７ｍＡｈであった。

[0170] ≪実施例Ａ２からＡ１１≫

以下、実施例Ａ２からＡ１１の合成および評価方法について説明する。

[0171] ［固体電解質材料の作製］

実施例Ａ２からＡ１１においては、露点－６０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、所定の組成となるよう原料粉を秤量した。実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれにおいて作製した固体電解質の組成は、後述の表１に示される。例えば、組成が$Li_aY_bM_cCl_d$の場合、ＬｉＣｌ：YCl_3：MCl_m＝ａ：ｂ：ｃの比で秤量し混合した。ここで、Ｍは金属元素で、ｍはＭの価数である。その後、遊星型ボールミルを用い、１２時間、６００ｒｐｍでミリング処理した。実施例Ａ３、Ａ８においては、それぞれ５００℃、３００℃で５時間の熱処理を行った。

[0172] ［イオン伝導度の評価］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの伝導度測定セルを作製した。

[0173] これ以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、イオン伝導度の測定を行った。

[0174] 上述の実施例Ａ２からＡ１１におけるイオン伝導度は、後述の表１に示される。

[0175] ［結晶構造の解析］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの固体電解質材料の結晶構造の測定を行った。

[0176] 実施例Ａ１からＡ１１のＸ線回折図形は、図４Ａに示される。

[0177] 実施例Ａ１と同様に、図４Ａに示されるＸ線回折図形の横軸２θをｑ＝４πｓｉｎ（θ）／λで変換し、更に、ｑ＝２．１１Å^{-1}から２．３１Å^{-1}の範囲内の強度の高いピークのｑ値をq_2とした際に、q_2で規格化したｑ／q_2の値を横軸にとった場合の回折図形は図４Ｂに示される。

[0178] ｑ／q_2の値が、０．５０から０．５２、１．２８から１．３０、１．５１

から１．５４の範囲内に、それぞれピークが観測された。これらのピークのｑ／q_2の値、及び、q_2の値は後述の表１に示される。これらの値と式（２）を用いてa_{ave}の値を算出し、式（３）を用いてa_{ave}/a_{LiX}の値を算出した。算出した結果は後述の表１に示される。

[0179] ただし、実施例Ａ３については、q_1，q_2，q_3，q_4のいずれを求める際に、近接するピーク同士の強度によって重みづけされた加重平均より求めた。具体的には、q_1の算出にはｑ＝１．１１７と１．１２２のピークの加重平均、q_2の算出にはｑ＝２．１９５と２．２０２のピークの加重平均、q_3の算出にはｑ＝２．８３８と２．８４４のピークの加重平均、q_4の算出にはｑ＝３．３５５と３．３６９のピークの加重平均の値を用いた。

[0180] ［二次電池の作製］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの固体電解質材料と、正極活物質である$LiCoO_2$を、３０：７０の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの正極合剤を作製した。

[0181] これら以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの二次電池を作製した。

[0182] ［充放電試験］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ａ２からＡ１１のそれぞれの二次電池の充放電試験を行った。実施例Ａ２からＡ１１の初期放電特性は、実施例Ａ１と同様の特性を示し、良好な放電特性を得た。実施例Ａ２における初期放電特性を図５に示す。実施例Ａ２の放電容量は０．６５７ｍＡｈであった。

[0183] ≪実施例Ｂ１からＢ１３≫

以下、実施例Ｂ１からＢ１３の合成および評価方法について説明する。

[0184] ［固体電解質材料の作製］

実施例Ｂ１からＢ１３においては、露点－６０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以

下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、原料粉を秤量した。実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれにおいて作製した固体電解質の組成は、後述の表２に示される。

[0185] 例えば、組成が$Li_aY_bM_cBr_d$の場合、ＬｉＢｒ：YBr_3：MBr_m＝ａ：ｂ：ｃの比で秤量し混合した。ここで、Ｍは金属元素で、ｍはＭの価数である。その後、遊星型ボールミルを用い、１２時間、６００ｒｐｍでミリング処理した。実施例Ｂ８においては、その後３００℃で５時間の熱処理を行った。

[0186] これら以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの固体電解質材料を作製した。

[0187] ［結晶構造の解析］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの固体電解質材料の結晶構造の測定を行った。

[0188] 実施例Ｂ１からＢ１３のＸ線回折図形は、図６Ａに示される。

[0189] 図６Ａに示されるＸ線回折図形の横軸２θをｑ＝４πｓｉｎ（θ）／λで変換し、更に、ｑ＝１．７６$Å^{-1}$～２．１８$Å^{-1}$の範囲内の強度の高いピークのｑ値をq_1'とした際に、q_1'で規格化したｑ／q_1'の値を横軸にとった場合の回折図形は図６Ｂに示される。

[0190] ｑ／q_1'の値が、１．１４から１．１７、１．６２から１．６５、１．８８から１．９４、１．９から２．１の範囲内に、それぞれピークが観測された。これらのピークのｑ／q_1'の値、及び、q_1'の値は後述の表２に示される。これらの値と式（４）を用いてa_{ave}の値を算出し、式（３）を用いてa_{ave}／a_{LiX}の値を算出した。算出した結果は後述の表２に示される。

[0191] ［イオン伝導度の評価］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの伝導度測定セルを作製した。

[0192] これ以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、イオン伝導度の測定を行

った。

[0193] 上述の実施例Ｂ１からＢ１３におけるイオン伝導度は、後述の表２に示される。

[0194] ［二次電池の作製］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの固体電解質材料と、正極活物質である$LiCoO_2$を、３０：７０の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの正極合剤を作製した。

[0195] これら以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの二次電池を作製した。

[0196] ［充放電試験］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、実施例Ｂ１からＢ１３のそれぞれの二次電池の充放電試験を行った。実施例Ｂ１からＢ１３の初期放電特性は、実施例Ａ１と同様の特性を示し、良好な充放電特性を得た。

[0197] ≪比較例１から３≫

以下、比較例１から３の合成および評価方法について説明する。

[0198] ［固体電解質材料の作製］

比較例１から３においては、露点－６０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、原料粉を秤量した。比較例１から３のそれぞれにおいて作製した固体電解質の組成は、後述の表３に示される。比較例３においては、その後２００℃で１時間の熱処理を行った。

[0199] これら以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、比較例１から３のそれぞれの固体電解質材料を作製した。

[0200] ［結晶構造の解析］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、比較例１から３のそれぞれの固体電解質材料の結晶構造の測定を行った。

[0201] 比較例１から３のＸ線回折図形は、図７Ａに示される。

[0202] 実施例Ｂ１と同様に、図７Ａに示されるＸ線回折図形の横軸２θをｑ＝４πｓｉｎ（θ）／λで変換し、更に、ｑ＝１．７６Å^{-1}から２．１８Å^{-1}の範囲内の強度の高いピークのｑ値をq_1’とした際に、q_1’で規格化したｑ／q_1’の値を横軸にとった場合の回折図形は図７Ｂに示される。

[0203] ｑ／q_1’の値が、１．１４から１．１７、１．６２から１．６５、１．８８から１．９４、１．９から２．１の範囲内に、それぞれピークが観測された。これらのピークのｑ／q_1’の値、及び、q_1’の値は後述の表２に示される。これらの値と式（４）を用いてa_{ave}の値を算出し、式（３）を用いてa_{ave}／a_{LiX}の値を算出した。算出した結果は後述の表３に示される。

[0204] ただし、比較例３については、q_1’とq_3’を求める際に、近接するピーク同士の強度によって重みづけされた加重平均より求めた。具体的には、q_1’の算出にはｑ＝２．０７８と２．１０９のピークの加重平均、q_3’の算出にはｑ＝３．３８９と３．４２９のピークの加重平均の値を用いた。

[0205] ［イオン伝導度の評価］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、比較例１から３のそれぞれの伝導度測定セルを作製した。

[0206] これ以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、イオン伝導度の測定を行った。

[0207] 上述の比較例１から３におけるイオン伝導度は、後述の表３に示される。

[0208] ［二次電池の作製］

露点－９０℃以下、酸素値５ｐｐｍ以下のドライ・低酸素雰囲気で保たれるグローブボックス内で、比較例２のそれぞれの固体電解質材料と、正極活物質である$LiCoO_2$を、３０：７０の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、比較例２の正極合剤を作製した。

[0209] これら以外は、上記の実施例Ａ１と同様の方法で、比較例２の二次電池を作製した。

[0210] ［充放電試験］

上記の実施例Ａ１と同様の方法で、比較例２の二次電池の充放電試験を行った。比較例２の初期放電特性は、ほとんど放電せず、電池動作を示さなかった。

[0211] 上述の実施例Ａ１からＡ１１，Ｂ１からＢ１３および比較例１から３における各組成と評価結果とが、表１から３に示される。

[0212] [表1]

実施例	組成	伝導度 (S/cm)	q_2	q_1/q_2	q_3/q_2	q_4/q_2	a_{ave}	a_{ave}/a_{LiX}
実施例Ａ１	$Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl_6$	1.2E-03	2.222	0.507	1.289	1.530	5.232	1.020
実施例Ａ２	$Li_{2.7}Y_{1.1}Cl_6$	5.0E-04	2.200	0.509	1.291	1.528	5.280	1.029
実施例Ａ３	$Li_{2.85}Y_{1.05}Cl_6$	1.5E-04	2.200	0.509	1.293	1.527	5.280	1.029
実施例Ａ４	$Li_{3.1}Y_{0.9}Mg_{0.1}Cl_6$	2.8E-04	2.199	0.508	1.292	1.526	5.287	1.031
実施例Ａ５	$Li_{2.8}Y_{0.9}Ta_{0.1}Cl_6$	5.0E-04	2.196	0.510	1.293	1.530	5.286	1.030
実施例Ａ６	$Li_{3.1}Y_{0.9}Sr_{0.1}Cl_6$	2.4E-04	2.201	0.506	1.294	1.527	5.282	1.030
実施例Ａ７	Li_3YCl_5Br	6.0E-04	2.178	0.508	1.287	1.525	5.344	1.029
実施例Ａ８	$Li_{2.8}Y_{1.0}Ca_{0.1}Cl_6$	1.3E-04	2.222	0.509	1.291	1.528	5.229	1.019
実施例Ａ９	$Li_{2.9}Y_{0.95}Nb_{0.05}Cl_6$	5.0E-04	2.200	0.510	1.294	1.529	5.275	1.028
実施例Ａ１０	$Li_{3.1}Y_{0.9}Zn_{0.1}Cl_6$	2.8E-04	2.196	0.509	1.292	1.528	5.290	1.031
実施例Ａ１１	$Li_3Y_{0.9}Al_{0.1}Cl_6$	5.0E-04	2.218	0.509	1.292	1.530	5.235	1.021

[0213] [表2]

実施例	組成	伝導度 (S/cm)	q_1'	q_2'/q_1'	q_3'/q_1'	q_4'/q_1'	q_5'/q_1'	a_{ave}	a_{ave}/a_{LiX}
実施例Ｂ１	$Li_{2.85}Y_{1.05}Br_6$	7.10E-04	1.93	1.154	1.633	1.918	2.002	5.635	1.025
実施例Ｂ２	$Li_3Y_{0.9}La_{0.1}Br_6$	5.5E-04	1.928	1.156	1.639	1.920	2.006	5.635	1.024
実施例Ｂ３	$Li_3YCl_3Br_3$	9.50E-04	1.975	1.154	1.635	1.920	2.004	5.506	1.036
実施例Ｂ４	$Li_3YBr_3I_3$	1.00E-03	1.845	1.156	1.636	1.916	2.001	5.895	1.023
実施例Ｂ５	$Li_{3.1}Y_{0.9}Ba_{0.1}Br_6$	4.2E-04	1.931	1.157	1.629	1.917	1.915	5.686	1.034
実施例Ｂ６	$Li_{2.8}Y_{0.9}Ta_{0.1}Cl_2Br_2I_2$	1.8E-03	1.901	1.153	1.636	1.915	2.003	5.722	1.031
実施例Ｂ７	$Li_{2.9}Y_{0.95}Nb_{0.05}Cl_3Br_3$	7.2E-04	1.980	1.153	1.635	1.916	2.003	5.495	1.034
実施例Ｂ８	$Li_{3.05}Y_{0.95}Ca_{0.05}Br_6$	1.6E-03	1.928	1.158	1.631	1.918	1.999	5.643	1.026
実施例Ｂ９	$Li_3Y_{0.9}Sm_{0.1}Cl_2Br_2I_2$	3.0E-03	1.893	1.154	1.633	1.913	2.005	5.748	1.035
実施例Ｂ１０	$Li_3Y_{0.95}Bi_{0.05}Br_6$	6.2E-04	1.929	1.155	1.636	1.920	2.003	5.635	1.025
実施例Ｂ１１	$Li_3Y_{0.7}Sc_{0.3}Cl_6$	5.0E-04	2.056	1.152	1.633	1.911		5.299	1.033
実施例Ｂ１２	$Li_3YCl_2Br_2I_2$	2.10E-03	1.896	1.155	1.636	1.916	1.999	5.738	1.034
実施例Ｂ１３	$Li_{3.2}Y_{0.8}Sr_{0.2}Br_6$	3.0E-04	1.934	1.155	1.636	1.920	2.003	5.619	1.022

[0214] [表3]

比較例	組成	伝導度 (S/cm)	q_1'	q_2'/q_1'	q_3'/q_1'	q_4'/q_1'	q_5'/q_1'	a_{ave}	a_{ave}/a_{LiX}
比較例1	Li_2MgCl_4	1.0E-06	2.098	1.156	1.635	1.920	2.004	5.179	1.010
比較例2	Li_2FeCl_4	5.0E-06	2.087	1.154	1.633	1.917	1.999	5.213	1.016
比較例3	$Li_{2.1}Y_{0.9}Zr_{0.1}Cl_6$	2.6E-05	2.092	1.152	1.628	1.910	1.988	5.218	1.017

[0215] ≪考察≫

実施例Ａ１からＡ１１，Ｂ１からＢ１３は、比較例１から３と比較して、室温近傍において、１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上の高いイオン伝導性を示すことがわかる。

[0216] 又、実施例Ａ１からＡ１１は、ｑ／q_2の値が、０．５０から０．５２、１．２８から１．３０、１．５１から１．５４の範囲にピークが観測され、ハロゲンイオンからなる副格子が六方最密充填構造、もしくは、六方最密充填構造が歪んだ構造である場合に観察される特徴的なピークを示した。実施例Ｂ１からＢ１３においては、ｑ／ｑ’の範囲が、１．１４－１．１７、１．６２５－１．６４５、１．８８－１．９４、１．９０－２．１０の範囲にピークが観測され、ハロゲンイオンからなる副格子が立方最密充填構造、もしくは、立方最密充填構造が歪んだ構造である場合に観察される特徴的なピークを示した。実施例Ａ１からＡ１１、および、Ｂ１からＢ１３は、a_{ave}／a_{LiX}の値が１．０１８以上であった。このことは、実施例Ａ１からＡ１１，Ｂ１からＢ１３のそれぞれの組成と同等のハロゲン比率を有するリチウムとハロゲンのみから成る結晶構造に比べ約１．８％以上の格子の広がりを有することに相当する。一方、比較例１から３においては、a_{ave}／a_{LiX}の値が１．０１８未満であった。本発明において得られたイオン伝導度とa_{ave}／a_{LiX}との関係を図８に示す。明らかに、a_{ave}／a_{LiX}が１．０１８以上の領域において、室温にてイオン伝導度が１×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上の良好な特性が得られることを見出した。

[0217] 特に、実施例Ａ１と比較例３とを比べると、構成元素は同じであるものの、実施例Ａ１のようにa_{ave}／a_{LiX}の値が１．０１８を超える構造とするこ

とで、比較例３に比べてイオン伝導度が大きく向上した。

[0218] また、実施例Ａ１からＡ１１，Ｂ１からＢ１３においては、いずれも室温において電池の充放電動作を示した。一方で、比較例２においては、放電容量がほとんど取れず、電池動作の確認ができなかった。さらに、実施例Ａ１からＡ１，Ｂ１からＢ１３の材料は、構成元素に硫黄を含まないため、硫化水素の発生がない。

[0219] 以上により、本開示による固体電解質材料は、硫化水素の発生が無く、かつ、高いリチウムイオン伝導度を示し、良好な充放電動作をすることができる電解質材料であることが示される。

産業上の利用可能性

[0220] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウム二次電池などとして、利用されうる。

符号の説明

[0221] １００　固体電解質粒子

２０１　正極

２０２　電解質層

２０３　負極

２０４　正極活物質粒子

２０５　負極活物質粒子

３００　加圧成形用ダイス

３０１　枠型

３０２　パンチ下部

３０３　パンチ上部

１０００　電池

請求の範囲

[請求項1] ＬｉとＭとＸとからなり、

前記Ｍは、金属元素から選択される少なくとも１種であり、

前記Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、及びＩからなる群より選択される少なくとも１種であり、

複数の前記Ｘの原子の副格子が最密充填構造を有し、

前記複数の前記Ｘの原子のうち、互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離の平均値は、Ｌｉと前記Ｘのみからなる岩塩構造における互いに隣接する２つの前記Ｘの原子間の距離に比べて、１．８％以上、長い、

固体電解質材料。

[請求項2] 前記固体電解質材料のＸ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑとなるように変換することにより得られる、第１の変換パターンが、

前記ｑの値が２．１１Å^{-1}以上２．３１Å^{-1}以下である範囲内に、基準ピークを含み、

ここで、ｑ＝４πｓｉｎθ／λであり、λはＸ線の波長であり、

前記Ｘ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑ／ｑ$_2$となるように変換することにより得られる、第２の変換パターンが、

前記ｑ／ｑ$_2$の値が０．５０以上０．５２以下である第１範囲内、前記ｑ／ｑ$_2$の値が１．２８以上１．３０以下である第２範囲内、及び前記ｑ／ｑ$_2$の値が１．５１以上１．５４以下である第３範囲内からなる群から選択される少なくとも１つにおいて、ピークを含み、

ここで、ｑ$_2$は、前記第１の変換パターンにおける前記基準ピークに対応する前記ｑの値である、

請求項１に記載の固体電解質材料。

[請求項3] 前記第２の変換パターンにおいて、

前記第１範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_1＝２／３、前記第１範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_1＝０とし、

c_2＝√（４１／２４）とし、

前記第２範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_3＝√（１７／６）、前記第２範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_3＝０とし、

前記第３範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_4＝２、前記第３範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_4＝０とし、

前記第１範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_1とし、

前記第２範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_3とし、

前記第３範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_4とし、

[数1]

$$a_{ave} = 2\pi \left(\sum_{i=1}^{4} \sqrt{2c_i / q_i} \right) / n$$

とし、

ここで、ｎは$c_i \neq 0$を満たすc_iの数であり、

前記Ｘに含まれるＣｌ、Ｂｒ、及びＩのモル比を、Ｃｌ：Ｂｒ：Ｉ＝x_{Cl}：x_{Br}：x_I

とし、

ここで、$x_{Cl}+x_{Br}+x_I=1$であり、

a_{LiCl}＝５．１３０Å、a_{LiBr}＝５．５００Å、a_{LiI}＝６．０２５７Å

とし、

[数2]

$$a_{LiX}=x_{Cl}a_{LiCl}+x_{Br}a_{LiBr}+x_{I}a_{LiI}$$

とすると、

[数3]

$$a_{ave}/a_{LiX}>1.018$$

である、

請求項２に記載の固体電解質材料。

[請求項4] 前記固体電解質材料のＸ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑとなるように変換することにより得られる、第１の変換パターンが、

前記ｑの値が１．７６Å^{-1}以上２．１８Å^{-1}以下である範囲内に、基準ピークを含み、

ここで、ｑ＝４πｓｉｎθ／λであり、λはＸ線の波長であり、

前記Ｘ線回折パターンを、横軸が回折角２θからｑ／ｑ$_1$’となるように変換することにより得られる、第２の変換パターンが、

前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．１４以上１．１７以下である第１範囲内、前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．６２以上１．６５以下である第２範囲内、前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．８８以上１．９４以下である第３範囲内、及び前記ｑ／ｑ$_1$’の値が１．９以上２．１以下である第４範囲内からなる群から選択される少なくとも１つにおいて、ピークを含み

、

ここで、q_1’は、前記第１の変換パターンにおける前記基準ピークに対応する前記ｑの値である、

請求項１に記載の固体電解質材料。

[請求項5] 前記第２の変換パターンにおいて、

c_1’＝$\sqrt{3}$とし、

前記第１範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_2’＝２、前記第１範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_2’＝０とし、

前記第２範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_3’＝$2\sqrt{2}$、前記第２範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_3’＝０とし、

前記第３範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_4’＝$\sqrt{11}$、前記第３範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_4’＝０とし、

前記第４範囲内に前記ピークが含まれる場合にはc_5’＝$\sqrt{12}$、前記第４範囲内に前記ピークが含まれない場合にはc_5’＝０とし、

前記第１範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_2’とし、

前記第２範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_3’とし、

前記第２範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_4’とし、

前記第４範囲内に含まれる前記ピークの前記ｑの値をq_5’とし、

[数4]

$$a_{ave} = 2\pi\left(\sum_{i=1}^{5} c_i' / q_i'\right) / n'$$

とし、

ここで、ｎ’はc_i’≠０を満たすc_i’の数であり、

前記Ｘに含まれるＣｌ、Ｂｒ、及びＩのモル比を、Ｃｌ：Ｂｒ：Ｉ＝x_{Cl}：x_{Br}：x_I

とし、

ここで、$x_{Cl}+x_{Br}+x_{I}=1$であり、

a_{LiCl}＝５．１３０Å、a_{LiBr}＝５．５００Å、a_{LiI}＝６．０２５７Å

とし、

[数2]

$$a_{LiX}=x_{Cl}a_{LiCl}+x_{Br}a_{LiBr}+x_{I}a_{LiI}$$

とすると、

[数3]

$$a_{ave}/a_{LiX}>1.018$$

である、

請求項４に記載の固体電解質材料。

[請求項6] 前記Ｍは、Ｙを含む、

請求項１から５のいずれかに記載の固体電解質材料。

[請求項7] 前記Ｍは、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ、Ｌａ、Ａｌ、Ｓｍ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、及びＴａからなる群より選択される少なくとも１つ１種を含む、

請求項６に記載の固体電解質材料。

[請求項8] 組成式$Li_{a1}M_{a2}X_{a3}$で表され、

（ａ１＋ａ２）／ａ３＜０．７、を満たす、

請求項１から７のいずれかに記載の固体電解質材料。

[請求項9] 正極と、

負極と、

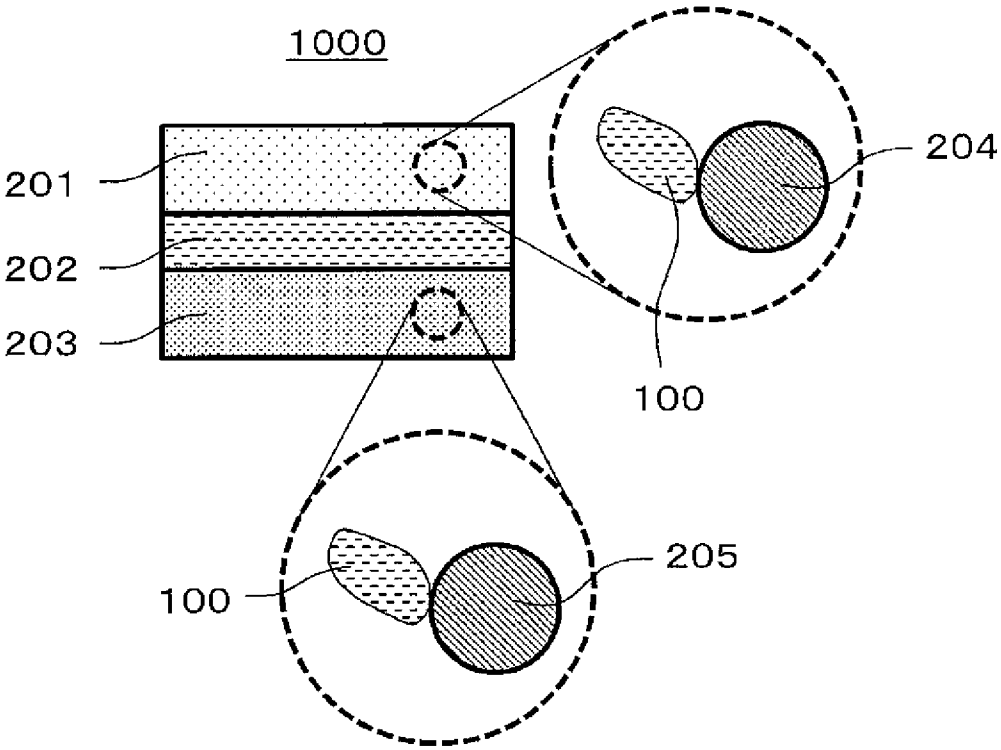
前記正極と前記負極との間に設けられる電解質層と、

を備え、

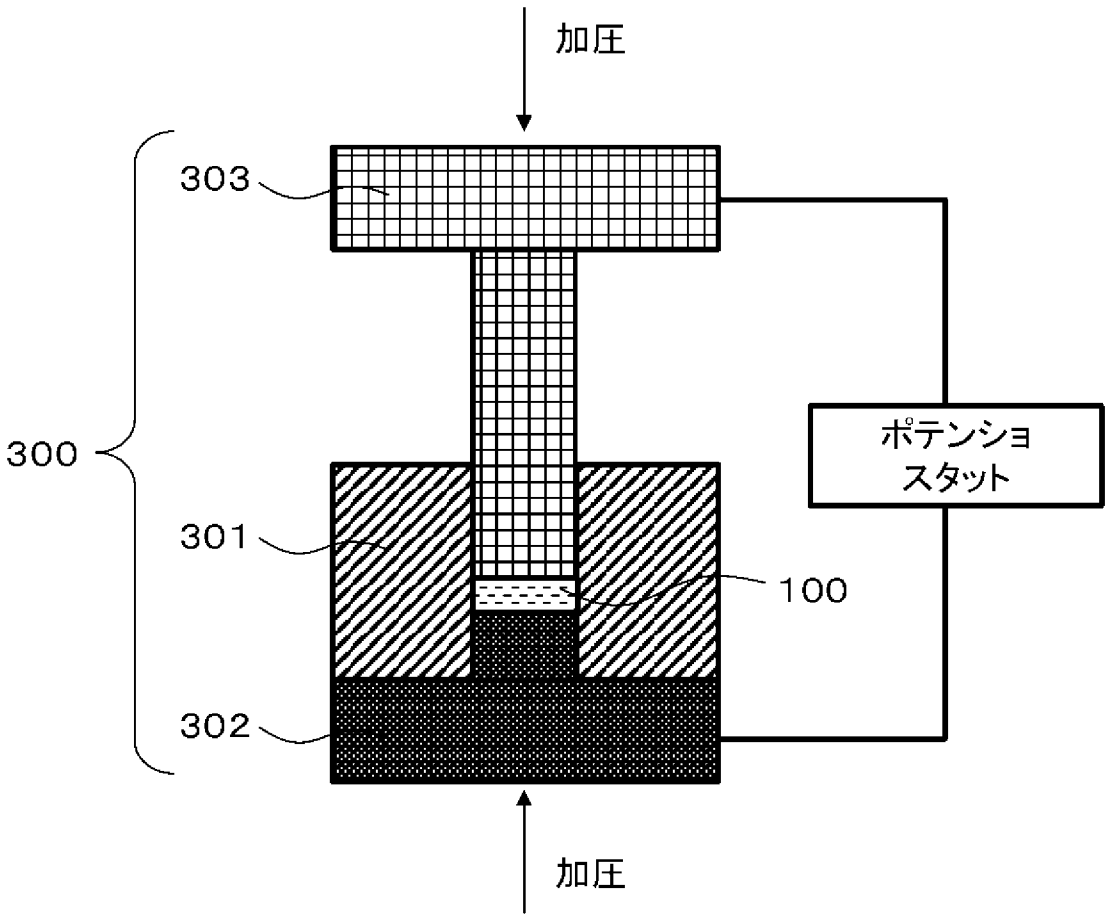
前記正極、前記負極、及び前記電解質層からなる群から選択される少なくとも１つは、請求項１から８のいずれかに記載の固体電解質材料を含む、

電池。

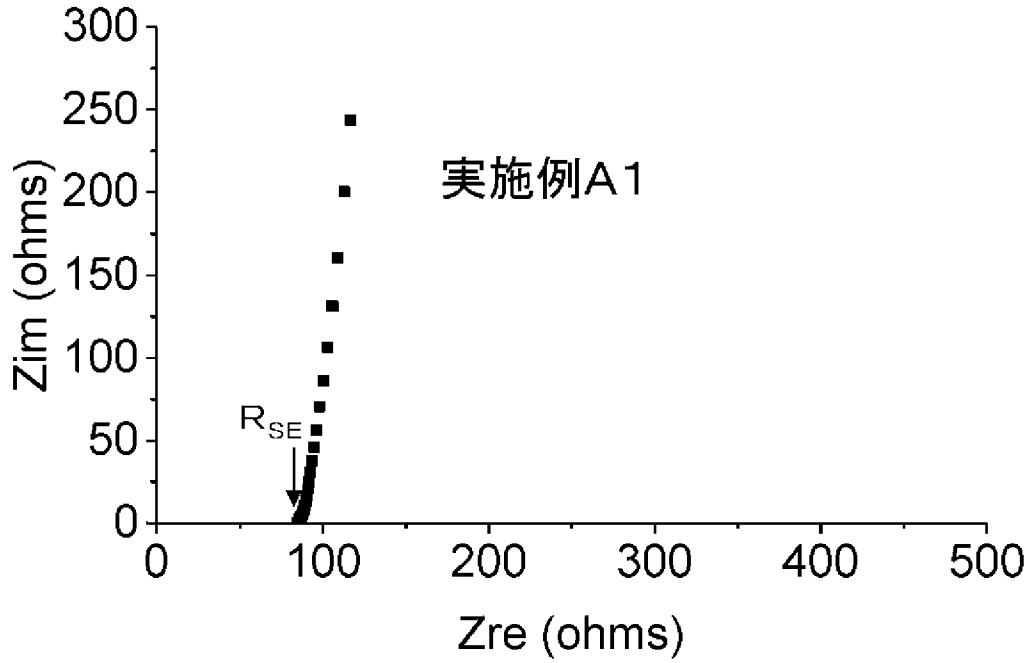
[図1]


1000
201
202
203
204
100
205
100

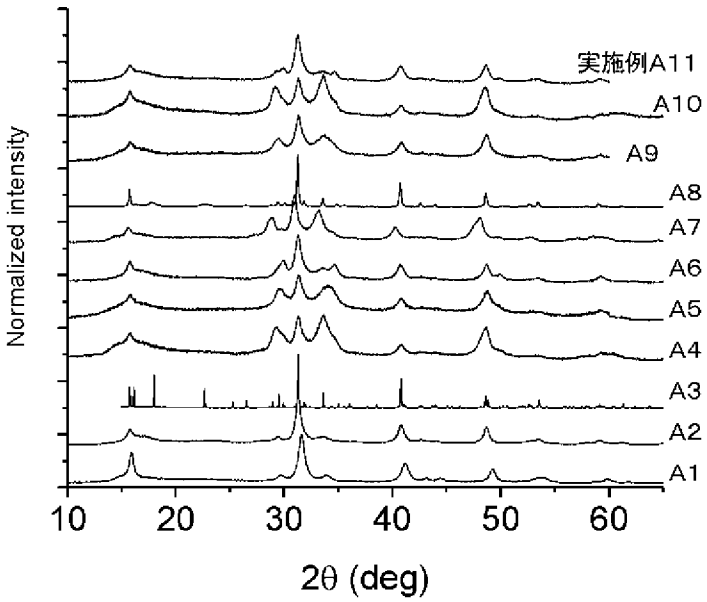
[図2]


加圧
303
300
301
302
100
ポテンショスタット
加圧

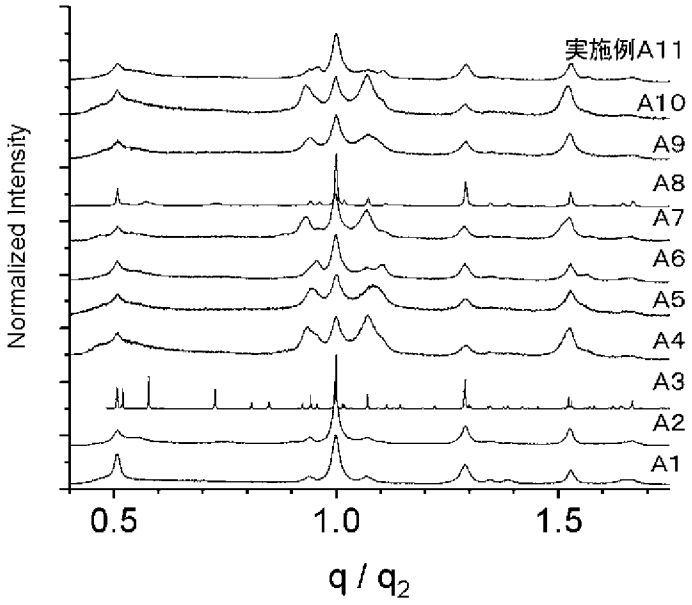
[図3]


300
250
200
150
100
50
0
Zim (ohms)
実施例A1
R_{SE}
0
100
200
300
400
500
Zre (ohms)

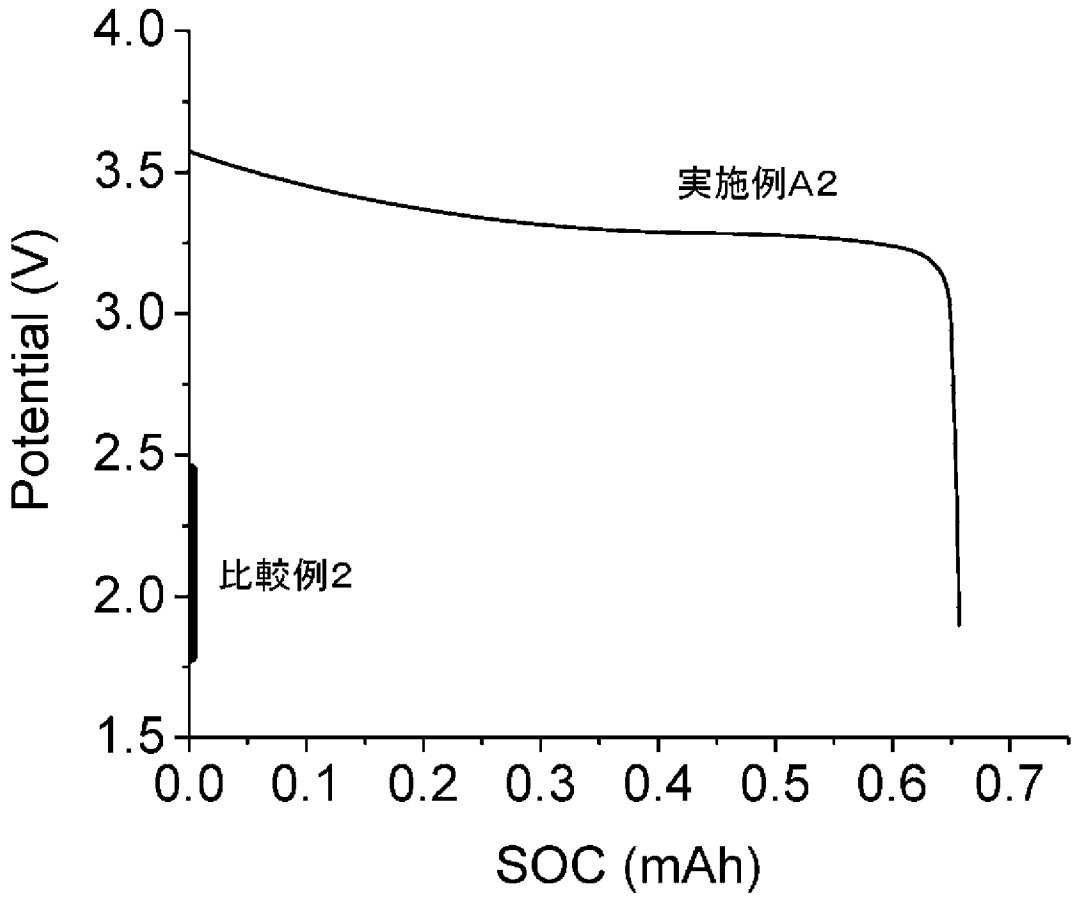
[図4A]


Normalized intensity
実施例A11
A10
A9
A8
A7
A6
A5
A4
A3
A2
A1
10
20
30
40
50
60
2θ (deg)

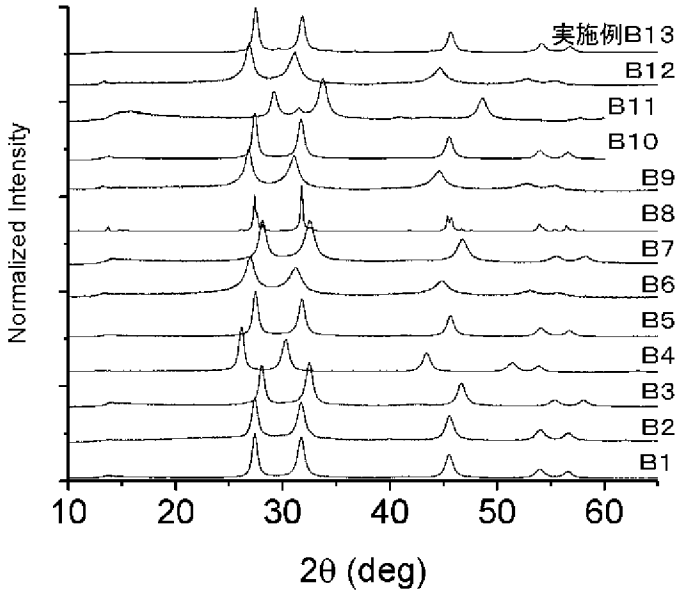
[図4B]


実施例A11
A10
A9
A8
A7
A6
A5
A4
A3
A2
A1
Normalized Intensity
0.5
1.0
1.5
q / q2

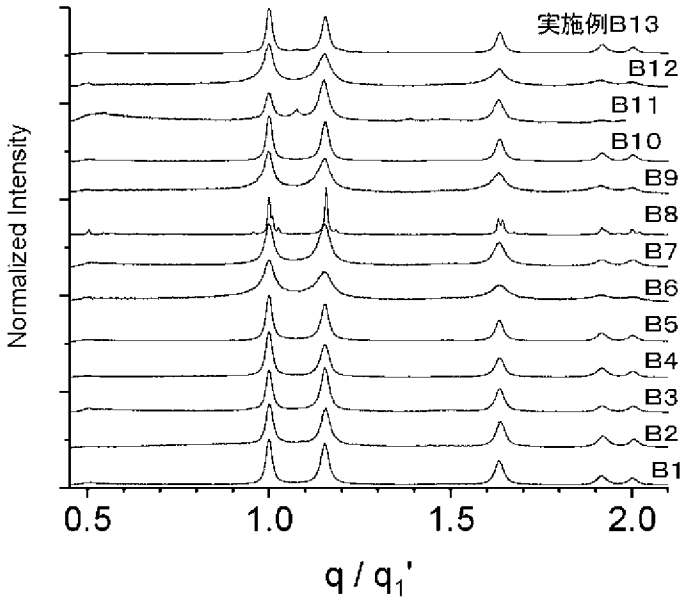
[図5]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
Potential (V)
実施例A2
比較例2
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
SOC (mAh)

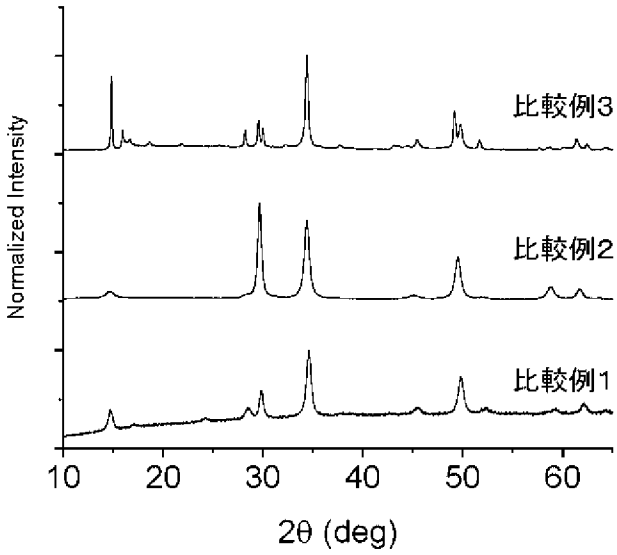
[図6A]


実施例B13
B12
B11
B10
B9
B8
B7
B6
B5
B4
B3
B2
B1
Normalized Intensity
10
20
30
40
50
60
2θ (deg)

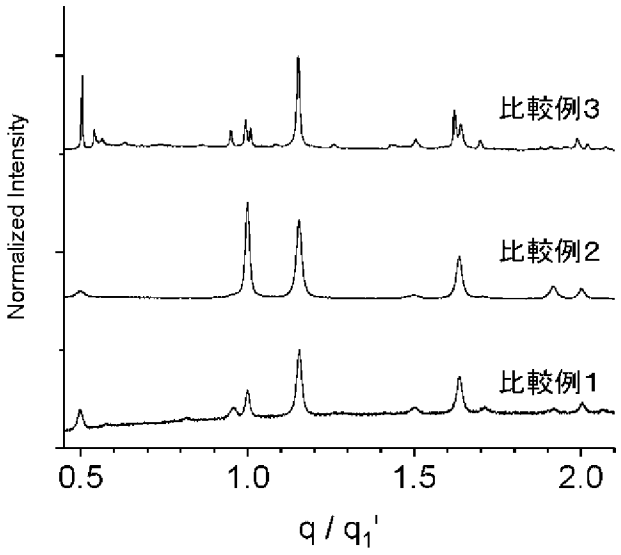
[図6B]


実施例B13
B12
B11
B10
B9
B8
B7
B6
B5
B4
B3
B2
B1
Normalized Intensity
0.5
1.0
1.5
2.0
q / q1'

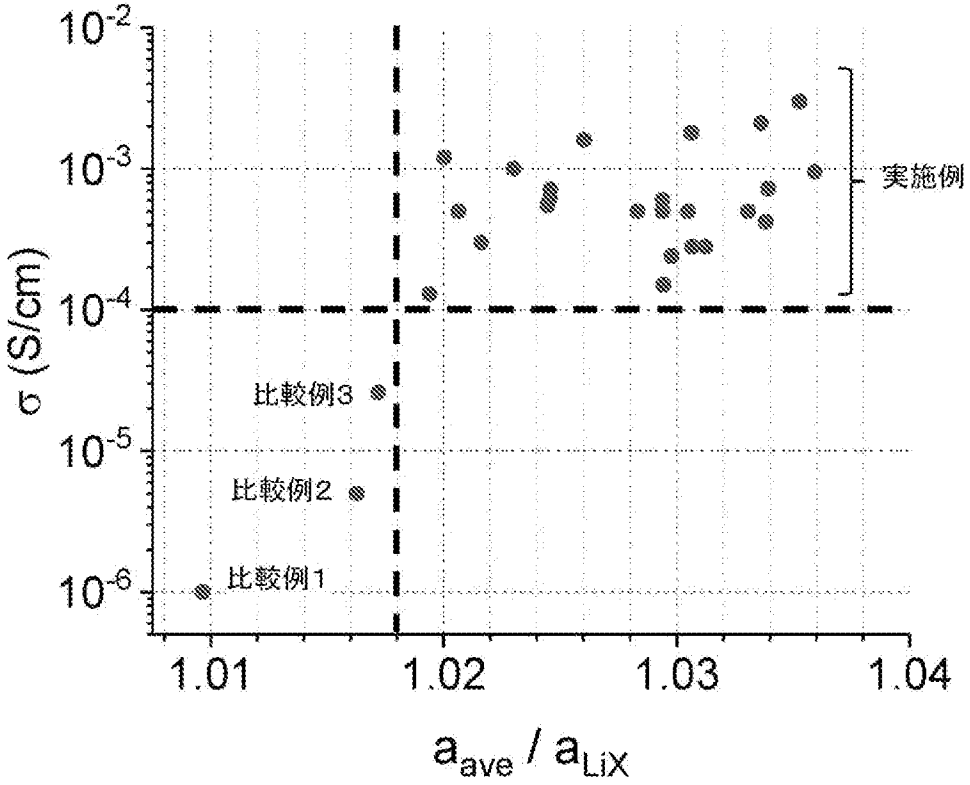
[図7A]


Normalized Intensity
比較例3
比較例2
比較例1
10
20
30
40
50
60
2θ (deg)

[図7B]


Normalized Intensity
比較例3
比較例2
比較例1
0.5
1.0
1.5
2.0
q / q1'

[図8]


10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
σ (S/cm)
実施例
比較例3
比較例2
比較例1
1.01
1.02
1.03
1.04
aave / aLiX

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/046264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C01G9/04(2006.01)i, C01G25/04(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/02(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01B1/06, C01F17/00, C01G9/00, C01G9/04, C01G25/04, C01G29/00, C01G33/00, C01G35/02, 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-244734 A (SHIZUOKA UNIVERSITY) 14 September 2006, claims, paragraphs [0006], [0036]-[0040], examples (Family: none)	1-9
A	BOHNSACK, Andreas et al., "Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare-Earth Elements with Lithium, Li3MC16(M=Tb-Lu, Y, Sc):Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion", Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, vol. 623, pp. 1067-1073	1-9

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2019 (05.03.2019)	19 March 2019 (19.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/046264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOHNSACK, Andreas et al., "Ternary Halides of the A3MX6Type. VII. The Bromides Li3MBr6 (M=Sm-Lu, Y): Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Mobility", Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, vol. 623, pp. 1352-1356	1-9
A	JP 2012-246196 A (OHARA, INC.) 13 December 2012, claims, paragraphs [0001], [0011], [0029]-[0039], examples & US 2012/0308900 A1, claims, paragraphs [0003], [0015], [0038]-[0049], examples	1-9
A	JP 2017-518622 A (BYD COMPANY LIMITED) 06 July 2017, claims, paragraphs [0001], [0008], [0050], examples & US 2016/0359193 A1, claims, paragraphs [0002], [0008], [0052], examples & WO 2015/144074 A1 & EP 3080860 A1 & CN 104953175 A & KR 10-2016-0113183 A	1-9
A	WO 2017/154766 A1 (SEIKO EPSON CORP.) 14 September 2017, claims, paragraphs [0010], [0069], [0081], examples & JP 2017-162728 A	1-9
P, A	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 08 February 2018, entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４６２６４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C01G9/04(2006.01)i, C01G25/04(2006.01)i, C01G29/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/02(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06, C01F17/00, C01G9/00, C01G9/04, C01G25/04, C01G29/00, C01G33/00, C01G35/02, 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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2006-244734 A (国立大学法人静岡大学) 2006.09.14, 特許請求の範囲, 段落[0006], [0036]-[0040], 実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	BOHNSACK, Andreas et al., Ternary Halides of the A3MX6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare-Earth Elements with Lithium, Li3MCl6(M=Tb-Lu, Y, Sc):Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion, Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, Vol.623, pp.1067-1073	1-9

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．０３．２０１９	国際調査報告の発送日 １９．０３．２０１９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　４０７９ 仁科　努 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	BOHNSACK, Andreas et al., Ternary Halides of the A3MX6Type. VII. The Bromides Li3MBr6(M=Sm-Lu, Y): Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Mobility, Journal of inorganic and General Chemistry, 1997, Vol.623, pp.1352-1356	1-9
A	JP 2012-246196 A（株式会社オハラ）2012.12.13, 特許請求の範囲，段落[0001]，[0011]，[0029]-[0039]，実施例 & US 2012/0308900 A1，特許請求の範囲，段落[0003]，[0015]，[0038]-[0049]，実施例	1-9
A	JP 2017-518622 A（ビーワイディー カンパニー リミテッド）2017.07.06, 特許請求の範囲，段落[0001]，[0008]，[0050]，実施例 & US 2016/0359193 A1，特許請求の範囲，段落[0002]，[0008]，[0052]，実施例 & WO 2015/144074 A1 & EP 3080860 A1 & CN 104953175 A & KR 10-2016-0113183 A	1-9
A	WO 2017/154766 A1（セイコーエプソン株式会社）2017.09.14, 請求の範囲，段落[0010]，[0069]，[0081]，実施例 & JP 2017-162728 A	1-9
P，A	WO 2018/025582 A1（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）2018.02.08，全文 （ファミリーなし）	1-9