

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7664539号
(P7664539)

(45)発行日 令和7年4月18日(2025.4.18)

(24)登録日 令和7年4月10日(2025.4.10)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B 1/06 A
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62 Z
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052
C 0 1 F 17/36 (2020.01)	C 0 1 F 17/36

請求項の数 12 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-511604(P2022-511604)	(73)特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日 令和3年2月5日(2021.2.5)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/004428	
(87)国際公開番号 WO2021/199677	(74)代理人 110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(87)国際公開日 令和3年10月7日(2021.10.7)	
審査請求日 令和5年11月16日(2023.11.16)	(74)代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(31)優先権主張番号 特願2020-64805(P2020-64805)	(74)代理人 100143236 弁理士 間中 恵子
(32)優先日 令和2年3月31日(2020.3.31)	(72)発明者 水野 敬太 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニックホールディングス株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 久保 敬 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニックホールディングス株式会社内 最終頁に続く

(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

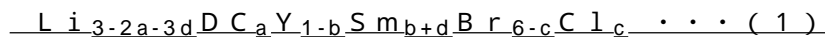
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

L i、D C、Y、S m、およびXを含み、
D Cは、M g、C a、S r、B a、およびZ nからなる群より選択される少なくとも1つであり、

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つであり、

以下の組成式(1)により表され、



ここで、以下の4つの数式：

$$0 < a \leq 0.25、$$

$$0 < b < 1、$$

$$0 \leq c \leq 6、および$$

$$0 \leq d \leq 0.05、が充足される、$$

固体電解質材料。

【請求項2】

D Cは、C aである、
請求項1に記載の固体電解質材料。

【請求項3】

数式：0.01 ≤ a ≤ 0.15、が充足される、
請求項1または2に記載の固体電解質材料。

【請求項 4】

数式： $0.01 \leq b \leq 0.5$ 、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： $3 \leq c \leq 4.5$ 、が充足される、
請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

【請求項 6】

Cu-K 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° 以上かつ 32.0° 以下の回折角 2θ 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 2θ 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 5 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

10

【請求項 7】

Cu-K 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 2θ 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 2θ 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 6 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

【請求項 8】

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 2θ の範囲に少なくとも 2 つのピークが存在し、かつ、 13.7° 以上かつ 16.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも 1 つのピークが存在する、
請求項 7 に記載の固体電解質材料。

20

【請求項 9】

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 8 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。

30

【請求項 10】

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の製造方法であって、
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 11】

前記焼成工程においては、前記混合材料は、 $200 \leq T < 650$ 以下で焼成される、
請求項 10 に記載の製造方法。

40

【請求項 12】

前記混合材料は、Li、 Y_3 、 Sm_3 、および DC₂ が混合された材料であり、
、 、 、および は、それぞれ独立に、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 10 または 11 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

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】

【文献】特開2011-129312号公報

【文献】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。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

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。

【 0 0 1 2 】

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。

10

【 0 0 1 3 】

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。

【 0 0 1 4 】

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。

20

【 0 0 1 5 】

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。

30

【 0 0 1 6 】

固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、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 つであってもよい。

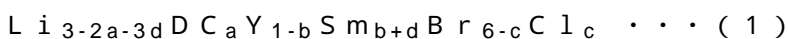
【 0 0 1 7 】

固体電解質材料のイオン伝導度を高めるために、DC は、Ca であってもよい。

【 0 0 1 8 】

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。

40



ここで、以下の数式 4 つの数式：

$$0 < a < 0.25、$$

$$0 < b < 1、$$

$$0 < c < 6、\text{ および、}$$

$$0 < d < 0.05、$$

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。

【 0 0 1 9 】

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： $0 < 0$

50

1 a 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：0.0

1 b 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

c 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。

10

【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線(波長1.5405 および1.5444、すなわち、波長0.15405 nmおよび0.15444 nm)を用いて、 2θ 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° 以上かつ 32.0° 以下の回折角 2θ 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 2θ 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。

20

【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_3ErCl_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。

30

【0027】

Cu-K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° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ 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 2θ 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° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 13.7° 以上 16.0° 以下の回折角 2θ 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。

40

【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 Li_3ErBr_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。

50

【 0 0 2 9 】

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 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。

【 0 0 3 0 】

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。

【 0 0 3 1 】

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。

10

【 0 0 3 2 】

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。

【 0 0 3 3 】

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。

20

【 0 0 3 4 】

（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。

【 0 0 3 5 】

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。

30

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

図 1 は、第 2 実施形態による電池 1000 の断面図を示す。

【 0 0 3 8 】

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。

40

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

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。

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

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、

50

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、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ または $LiCoO_2$ である。本開示において、化学式中の表記「(Ni, Co, 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、「(Ni, Co, Al)」は、「Ni、Co、および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。

10

【0045】

正極活物質粒子204は、 $0.1\mu m$ 以上かつ $100\mu m$ 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 $0.1\mu m$ 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 $100\mu m$ 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。

20

【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、 $10\mu m$ 以上かつ $500\mu m$ 以下の厚みを有していてもよい。

30

【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。

40

【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

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_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 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。

【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、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、

50

$\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、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) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 またはその元素置換体のようなLISICON型固体電解質、

(iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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) Li_3PO_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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_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-ジオキサランである。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、 γ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチル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、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_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

10

20

30

40

50

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 mol / リットル以上2 mol / 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) ピ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。

10

【0077】

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

20

【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。

30

40

【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、

50

(v i) 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、

(v i i) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

(v i i i) 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 (i i) の導電助剤が使用されてもよい。

【 0 0 8 3 】

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。

【 0 0 8 4 】

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。

10

【 0 0 8 5 】

(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。

【 0 0 8 6 】

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。

【 0 0 8 7 】

第 3 実施形態による製造方法は、焼成工程 S 1 0 0 0 を含む。焼成工程 S 1 0 0 0 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。

20

【 0 0 8 8 】

焼成工程 S 1 0 0 0 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。

【 0 0 8 9 】

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。

30

【 0 0 9 0 】

焼成工程 S 1 0 0 0 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。

【 0 0 9 1 】

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。

40

【 0 0 9 2 】

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。

【 0 0 9 3 】

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

50

、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 < f < 5、が満たされてもよい。

【0105】

、 、 、および は、それぞれ独立に、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Li、Y₃、Sm₃、およびDC₂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。

10

【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S1100をさらに含んでもよい。

【0109】

混合工程S1100は、焼成工程S1000よりも前に実行される。

20

【0110】

混合工程S1100においては、固体電解質材料の原料である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が混合される。これにより、混合材料（すなわち、焼成工程S1000において焼成される材料）が得られる。

【0111】

混合工程S1100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。

30

【0112】

混合工程S1100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S1000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S1100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S1000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S1100においては、例えば、Li、Y₃、Sm₃、およびDC₂が混合される。ここで、 、 、 、および 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。

40

【0114】

混合工程S1100においては、Li、Y₃、Sm₃、およびDC₂に加えて、Li、Y₃、Sm₃、およびDC₂とは異なる原料（例えば、上記のM_eX_f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を主成分とする原料、Y₃を主成分とする原料、Sm₃を主成分とする原料、およびDC₂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。

50

【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、Y₃、Sm₃、およびDC₂が準備される。ここで、 Li 、 Y_3 、 Sm_3 、および DC_2 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、Y₃、Sm₃、またはDC₂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砕されることで、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_eX_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、Y₃、Sm₃、およびDC₂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、CaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr:LiCl:CaCl₂:YCl₃:SmCl₃=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砕され、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、メノウ乳鉢中で粉砕された。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}Br₂Cl₄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】

10

20

30

40

50

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、360 MPa の圧力が印加された。

10

【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。

20

【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。

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

ここで、 σ 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。

30

【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。

40

【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、Mini Flex 600) 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 線 (波長 1.5405 および 1.5444) を用い、 θ - 2θ 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】

50

(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_2 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】

9.5 mm 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 (80 mg)、上記の混合物 (10 mg) が、この順に積層された。得られた積層体に 720 MPa 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 μm の厚みを有していた。

10

【0141】

次に、固体電解質層に、金属 In (厚さ 200 μm)、金属 Li (厚さ 200 μm)、金属 In (厚さ 200 μm) が順に積層された。得られた積層体に 80 MPa 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、絶縁性フェルールを用いて、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。

20

【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、3.68 V 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、0.05 C レートに相当する。

【0147】

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

30

【0148】

充放電試験の結果、実施例 1 による電池は、1.2 mAh 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_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。

40

【0150】

実施例 3 においては、原料粉として LiBr 、 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.7:0.3$ 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_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:\text{YCl}_3:\text{SmCl}_3=2:0.8:0.1:0.5:0.5$ 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_2 、 YCl_3 、および

50

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 LiBr 、 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および 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 LiBr 、 CaBr_2 、 YBr_3 、および 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。

10

【0155】

実施例8においては、原料粉として LiBr 、 CaBr_2 、 YCl_3 、および 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 LiBr 、 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および 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 LiBr 、 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および 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。

20

【0158】

実施例11においては、原料粉として LiBr 、 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および 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 LiCl 、 CaCl_2 、 YCl_3 、および 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。

30

【0160】

実施例13においては、原料粉として LiBr 、 CaBr_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 : \text{SmCl}_3 = 2.8 : 0.1 : 0.9 : 0.1$ 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_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 : \text{SmCl}_3 = 2.8 : 0.1 : 0.1 : 0.9$ 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_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 : \text{SmCl}_3 = 2.7 : 0.15 : 0.9 : 0.1$ のモル比となるように用意された。

40

【0163】

実施例16においては、原料粉として LiBr 、 CaBr_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 : \text{SmCl}_3 = 2.7 : 0.15 : 0.1 : 0.9$ 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_2 、 YCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{LiCl} : \text{CaCl}_2 : \text{YCl}_3 : \text{SmCl}_3 = 2 : 0.75 : 0.125 : 0.8 : 0.2$ のモル比となるように用意された。実施例17においては、

50

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、CaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：CaCl₂：YCl₃：SmCl₃=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、CaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：CaCl₂：YCl₃：SmCl₃=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。

10

【0167】

実施例20においては、原料粉としてLiBr、LiCl、MgCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：MgCl₂：YCl₃：SmCl₃=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21においては、原料粉としてLiBr、LiCl、SrCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：SrCl₂：YCl₃：SmCl₃=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22においては、原料粉としてLiBr、LiCl、BaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：BaCl₂：YCl₃：SmCl₃=2：0.8：0.1：0.8：0.2のモル比となるように用意された。

20

【0170】

実施例23においては、原料粉としてLiBr、LiCl、ZnCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：ZnCl₂：YCl₃：SmCl₃=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24においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：CaCl₂：YCl₃：SmCl₃=2：0.65：0.1：0.85：0.2のモル比となるように用意された。

30

【0172】

実施例25においては、原料粉としてLiBr、LiCl、CaCl₂、YCl₃、およびSmCl₃が、LiBr：LiCl：CaCl₂：YCl₃：SmCl₃=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25による固体電解質材料が得られた。

【0174】

実施例26から46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26から46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。

40

【0175】

(イオン伝導度の評価)

実施例2から46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。

50

【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】

<比較例1および2>

(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、CaCl₂、およびSmCl₃が、LiBr:LiCl:CaCl₂:SmCl₃=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、YCl₃、およびSmCl₃が、LiCl:YCl₃:SmCl₃=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】

10

20

30

40

50

【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	2.86×10^{-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	2.88×10^{-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	2.78×10^{-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	2.49×10^{-3}
実施例5	$\text{Li}_{2.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Sm}_{0.7}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	0.1	0.7	4	0	Ca	500	60	6.56×10^{-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	1.81×10^{-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	8.98×10^{-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	8.38×10^{-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	1.43×10^{-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	1.66×10^{-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	9.29×10^{-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	1.58×10^{-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	8.84×10^{-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	3.06×10^{-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	1.16×10^{-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	1.98×10^{-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	2.01×10^{-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	1.96×10^{-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	1.09×10^{-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	7.74×10^{-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	8.29×10^{-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	7.27×10^{-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	7.19×10^{-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	2.00×10^{-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	1.56×10^{-3}

【 0 1 8 5 】

10

20

30

40

50

【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	1.93×10^{-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	1.90×10^{-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	2.52×10^{-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	2.58×10^{-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	2.58×10^{-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	2.01×10^{-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	1.94×10^{-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	1.20×10^{-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	1.01×10^{-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	2.97×10^{-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	1.78×10^{-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	1.96×10^{-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	1.79×10^{-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	2.59×10^{-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	2.10×10^{-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	1.49×10^{-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	1.03×10^{-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	1.97×10^{-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	4.40×10^{-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	1.39×10^{-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	1.18×10^{-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	1.61×10^{-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	8.40×10^{-7}

【 0 1 8 6 】

10

20

30

40

50

【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

10

20

【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

30

40

【0188】

<考察>

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】

50

実施例 1 から 4 6 から明らかなように、 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なように、 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なように、 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 から明らかなように、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なように、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。

10

【0193】

実施例 1、18、および 19 から明らかなように、 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 4 6 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なように、焼成温度が 450 以上かつ 650 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なように、焼成温度が 450 以上かつ 550 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。

20

【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なように、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。

30

【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】

40

【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。

【図面】

【図 1】

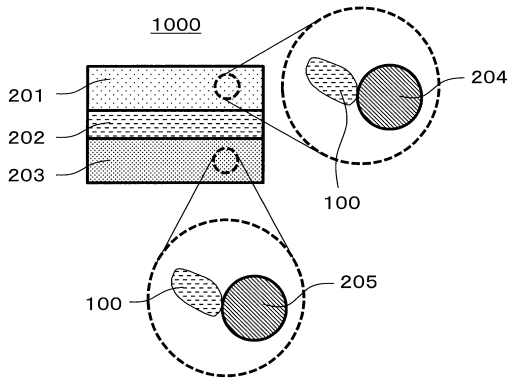


FIG. 1

【図 2】

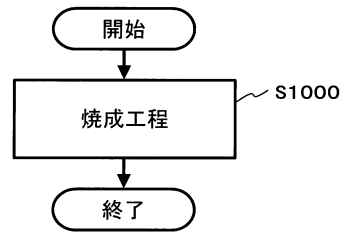


FIG. 2

【図 3】

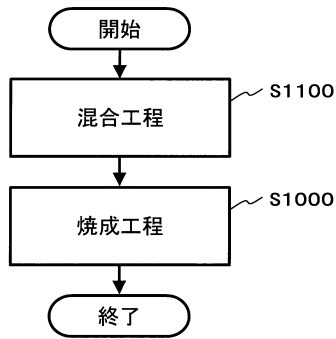


FIG. 3

【図 4】

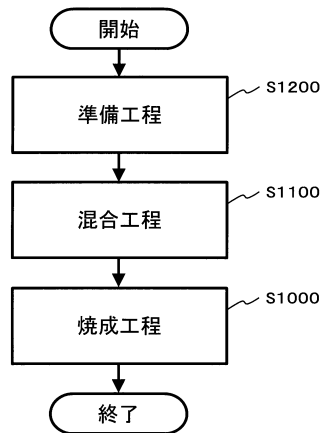


FIG. 4

10

20

30

40

50

【図 5】

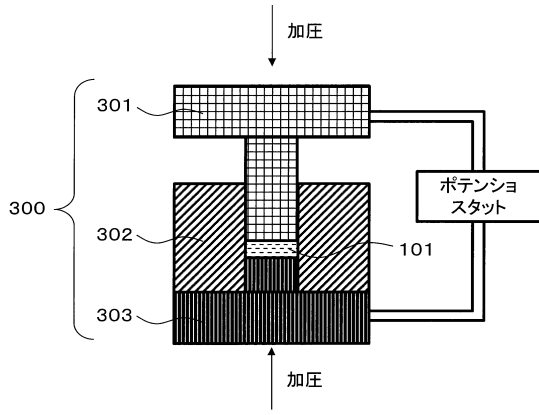


FIG. 5

【図 6】

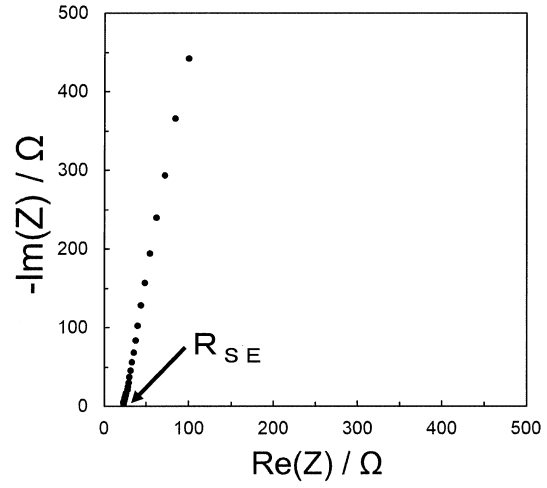


FIG. 6

10

【図 7】

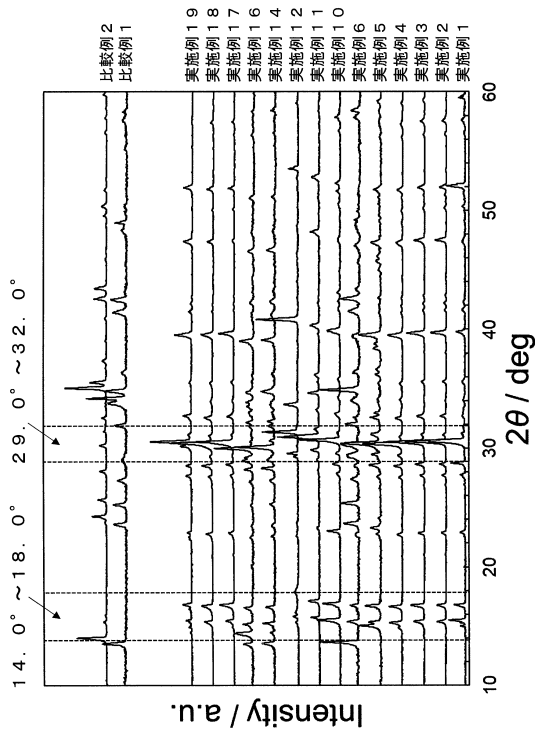


FIG. 7

【図 8】

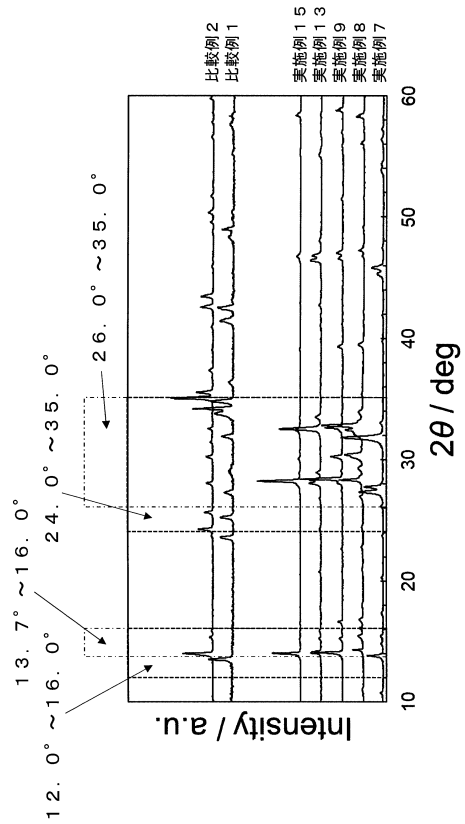


FIG. 8

20

30

40

50

【 9 】

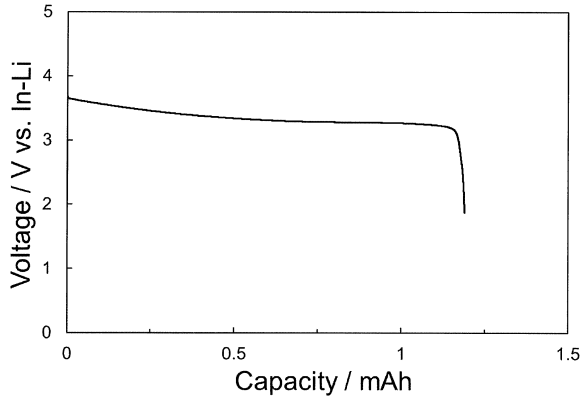


FIG. 9

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 6/18 (2006.01)

F I

H 0 1 M 6/18

B

(72)発明者 境田 真志

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内

(72)発明者 浅野 哲也

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内

(72)発明者 酒井 章裕

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内

審査官 間宮 嘉誉

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 5 3 4 3 (W O , A 1)

特表 2 0 0 7 - 5 3 1 6 8 2 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 5 0 9 1 8 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 B 1 / 0 0 - 1 / 2 4

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 6 / 1 8 - 6 / 2 0

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 3 8