

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



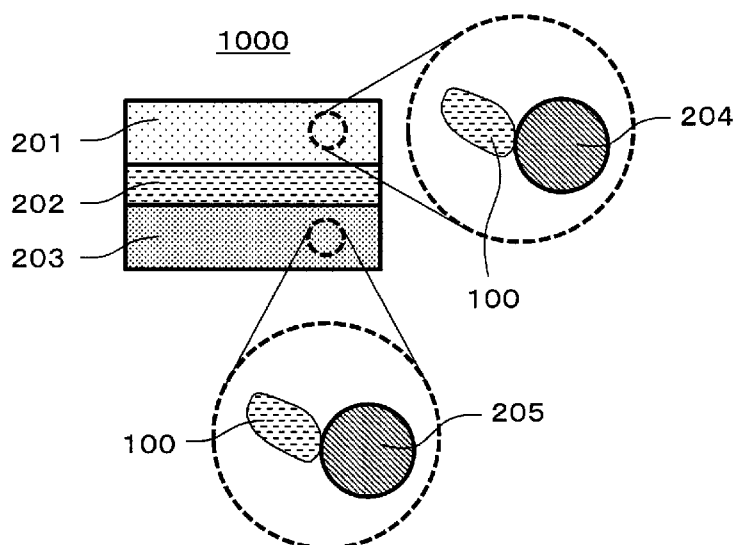
(10) 国際公開番号

WO 2020/137026 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/035795
- (22) 国際出願日: 2019年9月12日(12.09.2019)
- (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 2018-243602 2018年12月26日(26.12.2018) JP
特願 2018-243603 2018年12月26日(26.12.2018) JP
特願 2018-243604 2018年12月26日(26.12.2018) JP
特願 2018-243605 2018年12月26日(26.12.2018) JP
- 特願 2018-248595 2018年12月28日(28.12.2018) 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 大阪府大阪市中心区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 長嶺 健太(NAGAMINE Kenta). 酒井 章裕(SAKAI Akihiro).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中心区城見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).

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、およびそれを用いた電池



(57) Abstract: The present invention provides a solid electrolyte material which is capable of maintaining high lithium ion conductivity in an atomizing process. This solid electrolyte material comprises Li, M, and X, wherein M is at least one element selected from the group consisting of metal elements other than Li and metalloid elements, X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I, mathematical formula $FWHM/2\theta_p \leq 0.015$ is satisfied, where FWHM represents the full width at half maximum of an X-ray diffraction peak having the highest intensity within the range of diffraction angles 2θ between 25° to 35° in an X-ray diffraction pattern obtained by X-ray diffraction measurement of the solid electrolyte material using Cu-K α radiation and $2\theta_p$ represents the diffraction angle of the center of the X-ray diffraction peak, the value obtained by dividing the average ion radius of Li and M by the average ion radius of X is over 0.424, and the solid electrolyte

(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, 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))

material contains a crystal phase that belongs to a hexagonal crystal.

(57) 要約: 本開示は、微粒子化過程で高いリチウムイオン電導度を維持しうる固体電解質材料を提供する。本開示による固体電解質材料は、 Li 、 M 、および X で構成され、 M は、 Li 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、 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一種の元素であり、数式 $FWHM/2\theta_p \leq 0.015$ が充足され、 $FWHM$ は、 $Cu-K\alpha$ 線を用いた固体電解質材料の 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回折角 25° 以上かつ 35° 以下の回折角 2θ の範囲内で最も高い強度を有する X 線回折ピークの半値幅を表し、 $2\theta_p$ は X 線回折ピークの中心の回折角を表し、 Li および M の平均イオン半径を X の平均イオン半径で除した値は 0.424 を超え、かつ固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる。

明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料、およびそれを用いた電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料、およびそれを用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 は、硫化物固体電解質材料を用いた全固体電池を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 2 9 3 1 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、微粒子化されても高いイオン伝導度を維持しうる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

[0005] 本開示による固体電解質材料は、L i、M、およびXで構成され、

Mは、L i 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

Xは、F、C l、B r、およびIからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

以下の数式 (1) が充足され、

$$FWHM / 2 \theta_p \leq 0.015 \quad (1)$$

ここで、

FWHMは、Cu-K α 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、回折角 25° 以上かつ 35° 以下の回折角 2 θ の範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を表し、

$2\theta_p$ は、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

L_i および M の平均イオン半径を X の平均イオン半径で除した値は、 0.424 を超え、かつ

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる。

発明の効果

[0006] 本開示によれば、微粒子化されても高いリチウムイオン伝導度を維持する固体電解質材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0007] [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、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3]図3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。

[図4]図4は、実施例5A、実施例5B、比較例4A、および比較例4B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。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、 L_i 、 M 、および X で構成され、 M は、 L_i 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

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一種の元素であり、

以下の数式(1)が充足され、

$$FWHM/2\theta_p \leq 0.015 \quad (1)$$

ここで、

$FWHM$ は、 $Cu-K\alpha$ 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、回折角 25° 以上かつ 35° 以下の回折角 2θ の範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を

表し、

$2\theta_p$ は、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

L_i および M の平均イオン半径を X の平均イオン半径で除した値は、0.424を超え、かつ

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる。

[0010] 「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを意味する。

[0011] 「金属元素」とは、

(i) 水素を除く、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素、および、

(ii) B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く、周期表第13族から第16族中に含まれるすべての元素、を意味する。

[0012] 第1実施形態による固体電解質材料は、微粒子化されても高いリチウムイオン伝導度を維持しうる。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料を用いた電池（例えば、全固体二次電池）を作製する過程において、固体電解質材料を粉砕により微粒子化した場合でも、固体電解質材料のイオン伝導度の低下を抑制できる。このため、優れた充放電特性を有する電池が得られる。

[0013] 第1実施形態による固体電解質材料は、硫黄を含有しないので、大気に曝露されても、硫化水素が発生しない。したがって、第1実施形態による固体電解質材料は、安全性に優れている。

[0014] 本開示における「イオン半径」は、「Shannon et al., Acta A32 (1976) 751.」に記載の定義に基づく値である。

[0015] 第1実施形態による固体電解質材料に含まれる L_i および M の平均イオン半径は、次式に基づいて算出される。

$$\Sigma (r_c \cdot R_c) / \Sigma R_c$$

ここで、 r_c は、 Li および M に含まれる元素（すなわち、カチオン）のイオン半径を表す。 R_c は、 Li および M に含まれる元素の物質質量を表す。

[0016] 第1実施形態による固体電解質材料に含まれる X の平均イオン半径は、次式に基づいて算出される。

$$\sum (r_A \cdot R_A) / \sum R_A$$

ここで、 r_A は、 X に含まれる元素（すなわち、アニオン）のイオン半径を表す。 R_A は、 X に含まれる元素の物質質量を表す。

[0017] Li および M の平均イオン半径を X の平均イオン半径で除した値（以下、「平均イオン半径比率」とも称する）が0.424を超えると、六方晶に帰属される結晶相が析出する。微粒子化されても、六方晶に帰属される結晶相の結晶構造が維持されるため、イオン伝導度の低下が抑制されることが考えられる。

[0018] 本開示において用いられる用語「六方晶に帰属される結晶相」は、ICSD（無機結晶構造データベース）#01-087-0132に開示される Li_3ErCl_6 と類似の結晶構造を有し、かつこの結晶構造に特有のX線回折パターンを有する結晶相を意味する。そのため、固体電解質材料に含まれる六方晶に帰属される結晶相の存在は、X線回折パターンに基づいて判断される。このとき、固体電解質材料に含まれる元素の種類により、回折パターンの回折角度および／またはピーク強度比は、 Li_3ErCl_6 のものから変化し得る。したがって、「六方晶に帰属される結晶相」の有無は、回折ピークの回折角だけでなく、高い強度を有する3本以上の回折ピークのパターンに基づいて判断される。

[0019] 第1実施形態による固体電解質材料は、六方晶に帰属される結晶相を30体積%以上含有していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、六方晶に帰属される結晶相を50体積%以上含有していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、六方晶に帰属される結晶相からなっている。ここで、「第1実施形態による固体電解質材料が、実質的に、六方晶に帰属される結晶相からなる」とは、第1実施形態による固体電解

質材料が、六方晶に帰属される結晶相を90体積%以上含むことを意味する。第1実施形態による固体電解質材料が、六方晶に帰属される結晶相のみからなっているもよい。

[0020] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、M、およびXからなっているもよい。ここで、「第1実施形態による固体電解質材料が、実質的に、Li、M、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において、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、固体電解質材料に含まれるLi、M、およびXの物質量のモル比90%以上であることを意味する。当該モル比は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、M、およびXのみからなっているもよい。

[0021] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Mは、3価の金属元素を含んでもよい。Mが3価の元素を含む場合、第1実施形態による固体電解質材料は、比較的広い組成領域で固溶体を形成できる。

[0022] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Mは、希土類元素を含んでもよい。

[0023] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Mは、Y（すなわち、イットリウム）およびGd（すなわち、ガドリニウム）からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい。

[0024] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Mは、第2族元素を含んでもよい。

[0025] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Mは、Ca（すなわち、カルシウム）を含んでもよい。

[0026] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Xは、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも一種の元素であってもよい。

[0027] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するため

に、 X は、 C および B であってもよい。

[0028] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、平均イオン半径比率は、 0.424 より大きく、かつ 0.460 以下であってもよい。平均イオン半径比率は、 0.424 より大きく、かつ 0.455 以下であってもよい。平均イオン半径比率は、 0.424 より大きく、かつ 0.450 以下であってもよい。平均イオン半径比率は、 0.424 より大きく、かつ 0.442 以下であってもよい。平均イオン半径比率は、 0.426 より大きく、かつ 0.442 以下であってもよい。平均イオン半径比率は、 0.427 以上、かつ 0.442 以下であってもよい。

[0029] 微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、 X に対する L_i のモル比 L_i/X は、 0.3 以上かつ 0.6 以下であってもよい。モル比 L_i/X は、 0.33 以上かつ 0.6 以下であってもよい。モル比 L_i/X は、 0.37 以上かつ 0.55 以下であってもよい。

[0030] 第1実施形態による固体電解質材料は、非晶質相を含んでいてもよい。

[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。第1実施形態による固体電解質材料の形状の例は、針状、球状、楕円球状、または繊維状である。例えば、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] イオン伝導度をさらに高め、かつ活物質のような他の材料との良好な分散状態を形成するために、一例として、第1実施形態による固体電解質材料が粒子状（例えば、球状）である場合、第1実施形態による固体電解質材料は、 0.1 マイクロメートル以上 100 マイクロメートル以下のメジアン径を有していてもよい。メジアン径は 0.5 マイクロメートル以上 10 マイクロメートル以下であってもよい。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、レーザ回折式測定装置または画像解析装置により測定され得る。

[0033] 固体電解質材料と活物質との良好な分散状態を形成するために、第1実施

形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、活物質より小さいメジアン径を有していてもよい。

[0034] 第1実施形態によ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。

[0035] 目的とする組成の配合比となるような原料粉を用意する。原料粉は、例えば、ハロゲン化物であってもよい。例えば、 $\text{Li}_3\text{GdBr}_2\text{Cl}_4$ を作製する場合には、 LiBr 、 LiCl 、および GdCl_3 を、2.0 : 1.0 : 1.0のモル比で用意する。合成過程において生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調製されたモル比で原料粉は混合されてもよい。

[0036] 原料粉は上記に限るものではない。例えば、 LiBr 、 LiCl 、および GdBr_3 の組み合わせであってもよい。 $\text{LiBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ のような複合アニオン化合物が原料粉として用いられてもよい。酸素を含む原料粉（例えば、酸化物、水酸化物、硫酸塩、または硝酸塩）およびハロゲン化物（例えば、ハロゲン化アンモニウム）の混合物が用いられてもよい。

[0037] 原料粉を、乳鉢および乳棒、ボールミル、またはミキサーを用いて、よく混合させ、混合粉を得る。その後、真空中または不活性雰囲気中で混合粉を焼成する。焼成は、例えば、 100°C 以上かつ 650°C 以下の範囲で、1時間以上行ってもよい。

[0038] このようにして、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。

[0039] （第2実施形態）

以下、本開示の第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。

[0040] 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配置される。

[0041] 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。

[0042] 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ので、第2実施形態による電池の充放電特性を向上させることができる。

[0043] 以下、第2実施形態による電池の具体例が、説明される。

[0044] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0045] 電池1000は、正極201、電解質層202、および負極203を備える。

[0046] 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。

[0047] 電解質層202は、正極201および負極203の間に配置される。

[0048] 電解質層202は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含有する。

[0049] 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。

[0050] 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む粒子である。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む粒子とは、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のことを意味する。

[0051] （正極201）

正極201は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出可能な材料を含有する。正極201は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子204）を含有する。

[0052] 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、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、または LiCoO_2 である。

[0053] 正極活物質粒子204は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 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、正極において、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。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。

[0054] 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、正極活物質粒子 204 と固体電解質粒子 100 とが良好に分散し得る。

[0055] 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 V_{ca1} および固体電解質粒子 100 の体積 V_{ce1} の合計に対する、正極活物質粒子 204 の体積 V_{ca1} の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。すなわち、 $(V_{ca1}) / (V_{ca1} + V_{ce1})$ の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。

[0056] 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 マイクロメートル以上 500 マイクロメートル以下の厚みを有していてもよい。

[0057] (電解質層 202)

電解質層 202 は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。すなわち、電解質層 202 は、固体電解質層であってもよい。電解質層 202 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料を含有してもよい。

[0058] 電池の充放電特性を向上させるために、電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料を、主成分として含有してもよい。一例として、電解質層 202 において、第 1 実施形態による固体電解質材料の電解質層 202 の全体に対する質量比は、 50% 以上であってもよい。

[0059] 電池の充放電特性を向上させるために、当該質量比は 70% 以上であってもよい。

[0060] 電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料だけでなく不可避免的な不純物を含有してもよい。電解質層 202 は、未反応物質として、固体電解質材料の出発物質を含有してもよい。電解質層 202 は、固体電解質材料の合成時に発生する副生成物を含有してもよい。電解質層 202 は、固体

電解質材料の分解により発生する分解生成物を含有してもよい。

[0061] 電池の充放電特性を向上させるために、当該質量比は100%であってもよい（不可避免的な不純物を除く）。すなわち、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。

[0062] 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。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として、例えば、 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 （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）が用いられうる。

[0063] 電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料および第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を、同時に含有してもよい。このとき、両者が均一に分散していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料からなる層と、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。

[0064] 電解質層202は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 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と負極203とが短絡しにくくなる。電解質層202が $100\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0065] （負極203）

負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出可能な材料を含有する。負極203は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子205）を含有する。

[0066] 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、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（Si）、錫（Sn）、珪素化合物、または錫化合物である。

[0067] 負極活物質粒子205は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 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が良好に分散し得る。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。

[0068] 負極活物質粒子205は、固体電解質粒子100より大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。

[0069] 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 v_{aa1} および固体電解質粒子100の体積 v_{ae1} の合計に対する、負極活物質粒子205の体積 v_{aa1} の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。すなわち、 $(v_{aa1}) / (v_{aa1} + v_{ae1})$ の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。

[0070] 電池のエネルギーおよび出力の観点から、負極203は、 10 マイクロメートル以上 500 マイクロメートル以下の厚みを有していてもよい。

[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、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が含まれていてもよい。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、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料、または有機ポリマー固体電解質である。

[0072] 硫化物固体電解質材料の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、またはL

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0073] 酸化物固体電解質材料の例は、

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

(ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系の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 およびそのN置換体

である。

[0074] ハロゲン化物固体電解質は、例えば、化学式 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{X}_6$ で表される化合物であってもよい（ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、および $c > 0$ を満たし、Meは、LiおよびY以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つであり、mの値は、Meの価数を表す。Meは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

[0075] 有機ポリマー固体電解質の例は、高分子化合物と、リチウム塩との化合物である。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、イオン導電度をより高めることができる。

[0076] 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。

- [0077] 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つに、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もよい。
- [0078] 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。
- [0079] 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。
- [0080] 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。
- [0081] 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。
- [0082] 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。
- [0083] 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-ジオキシエタンである。
- [0084] 環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。
- [0085] 鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。
- [0086] 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。
- [0087] 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。
- [0088] 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。
- [0089] 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。

[0090] リチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/l ／リットル以上 2 mol/l ／リットル以下であってもよい。

[0091] ゲル電解質は、非水電解液に含浸しているポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0092] 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、および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。

[0093] 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^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0094] 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るてもよい。

[0095] 結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシル

エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、またはカルボキシメチルセルロースである。

[0096] 共重合体もまた、結着剤として用いられ得る。このような結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロ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た少なくとも2種の材料の共重合体である。

[0097] 上記の材料から選択された2種以上の混合物が、結着剤として用いられてもよい。

[0098] 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。

[0099] 導電助剤の例は、

- (i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、
 - (ii) アセチレンブラックまたはケッチェンブラックのようなカーボンブラック類、
 - (iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、
 - (iv) フッ化カーボン
 - (v) アルミニウムのような金属粉末類、
 - (vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウィスカー類、
 - (vii) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または
 - (viii) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物
- である。

[0100] 低コスト化を図るために、導電助剤として、上記の (i) または (ii) が使用されてもよい。

[0101] 第2実施形態による電池の形状について、電池は、コイン型電池、円筒型電池、角型電池、シート型電池、ボタン型電池（すなわち、ボタン型セル）、扁平型電池、または積層型電池である。

[0102] （実施例）

以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0103] <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」と称する）中で、原料粉としてLiBr、LiCl、CaBr₂、およびYCl₃が、LiBr:LiCl:CaBr₂:YCl₃=1.8:1.0:0.1:1.0のモル比で用意された。これらの原料粉を乳鉢中で粉砕して混合し、混合粉が得られた。次いで、得られた混合粉を、電気炉の中で、3時間、500℃で焼成して、粗粒として焼成物が得られた。その後、焼成物（すなわち、粗粒）を2つのグループに分けた。一方のグループの粗粒を、乳棒および乳鉢を用いて、1分間粉砕し、実施例1Aによる固体電解質材料の粉末が得られた。残りの粗粒を6分間粉砕し、実施例1Bによる固体電解質材料の粉末が得られた。すなわち、実施例1Aによる固体電解質材料は、粉砕前、すなわち微粒子化されていない固体電解質材料であった。実施例1Bによる固体電解質材料は、粉砕後、すなわち微粒子化された固体電解質材料であった。

[0104] [粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

図2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。

[0105] 加圧成形ダイス300は、枠型301、パンチ下部302、およびパンチ上部303を具備していた。枠型301は、絶縁性ポリカーボネートから形成されていた。パンチ上部303およびパンチ下部302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。

[0106] 図2に示す加圧成形ダイス300を用いて、下記の方法により、イオン伝導度が測定された。

[0107] −30℃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101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、パンチ下部302およびパンチ上部303を用いて400MPaの圧力が印加された。

[0108] 圧力が印加されたまま、パンチ下部302およびパンチ上部303を介して、ポテンショスタット（Princeton Applied Research社製、商品名「VersaSTAT4」）を用いて、電気化学的インピーダンス測定法により、室温（摂氏25度±摂氏3度）において、実施例1による固体電解質材料のインピーダンスが測定された。

[0109] 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見なされた。

[0110] 固体電解質材料の抵抗値を用いて、下記の数式（2）に基づいて、イオン伝導度が算出された。

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

ここで、

σ はイオン伝導度であり、

Sは、固体電解質材料のパンチ上部303との接触面積（図2において、枠型301の中空部の断面積に等しい）であり、

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、かつ

tは、圧力が印加された固体電解質材料の厚み（図2において、固体電解質粒子100から形成される層の厚みに等しい）である。

[0111] 実施例1Aによる固体電解質材料（すなわち、微粒子化されていない固体電解質材料）のイオン伝導度だけでなく、実施例1Bによる固体電解質材料（すなわち、微粒子化された固体電解質材料）のイオン伝導度も測定された。実施例1Bによる固体電解質材料のイオン伝導度を、実施例1Aによる固

体電解質材料のイオン伝導度で除することにより得られた商を百分率で表記した値が「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」として算出された。実施例1による固体電解質材料における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表1に示される。

[0112] [結晶構造の解析]

実施例1による固体電解質材料の結晶構造を解析した。X線回折装置（RIGAKU社、MiniFlex 600）を用いて、 -45°C 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X線回折パターンが測定された。X線源として、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線が用いられた。すなわち、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線（波長 0.15405 ナノメートルおよび 0.15444 ナノメートル）をX線として用いて、 $\theta-2\theta$ 法により、X線回折パターンが測定された。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、高い強度を有する3本以上の回折ピークを、ICSDに掲載されているX線回折パターンと比較した。例えば、 Li_3ErCl_6 と類似する六方晶では、およそ 15.3° 、およそ 16.7° 、およそ 30.5° 、およびおよそ 39.6° の4つの回折角に強い回折ピークが観測される。上述のように、結晶が Li_3ErCl_6 とは異なる場合、回折ピークの回折角および回折ピークの強度比の少なくとも一方は、 Li_3ErCl_6 のものとは異なり得る。上記の回折角とはわずかに異なる回折角を有する回折ピークおよび比較的弱いピークも考慮して、 Li_3ErCl_6 のX線回折パターンと類似している場合、結晶構造は六方晶であると判断された。実施例1による固体電解質材料の結晶構造は、表1に示される。

[0113] 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、回折角 2θ の値が、 25° 以上かつ 35° 以下である範囲内で最も高い強度を有するピークの半値幅をFWHMとし、当該ピークの中心の回折角を $2\theta_p$ とすると、 $\text{FWHM}/2\theta_p \leq 0.015$ となった。

[0114] [Xに対するLiのモル比 Li/X]

実施例1による固体電解質材料において、Xに対するLiのモル比 Li/X

Xを求めた。モル比 $L i / X$ は、原料粉に含まれるXに対する $L i$ のモル比から求められた。実施例1による固体電解質材料におけるモル比 $L i / X$ は、表1に示される。

[0115] [平均イオン半径比率]

実施例1による固体電解質材料の平均イオン半径比率が、上述の数式に基づいて算出された。

[0116] 実施例1による固体電解質材料は、カチオンとして $L i$ 、 $C a$ 、および Y を含み、アニオンとして $C l$ および $B r$ を含む。 $L i$ 、 $C a$ 、 Y 、 $C l$ 、および $B r$ のイオン半径は、それぞれ、 0.76 、 1.00 、 0.90 、 1.81 、および 1.96 である。 $L i$ 、 $C a$ 、 Y 、 $C l$ 、および $B r$ の物質量は、それぞれ、 2.800 、 0.100 、 1.000 、 4.000 、および 2.000 である。したがって、カチオンの平均イオン半径 r_c は、 $(2.800 \times 0.76 + 0.100 \times 1.00 + 1.000 \times 0.90) / (2.800 + 0.100 + 1.000)$ を計算することにより、 0.8020 と算出された。アニオンの平均イオン半径 r_A は、 $(4.000 \times 1.81 + 2.000 \times 1.96) / (4.000 + 2.000)$ を計算することにより、 1.860 と算出された。したがって、平均イオン半径比率は、 r_c / r_A を計算することにより、 0.431 と算出された。

[0117] [二次電池の作製]

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1Bによる固体電解質材料および $L i (N i, C o, M n) O_2$ が、 $50 : 50$ の体積比率で用意された。用意されたこれらの材料をメノウ乳鉢で混合することで、正極混合物を得た。 $L i (N i, C o, M n) O_2$ は、正極活物質として機能した。

[0118] 9.5 ミリメートルの内径を有する絶縁性の筒の中で、硫化物固体電解質 $L i_6 P S_5 C l$ (60 mg)、実施例1Bによる固体電解質材料 (20 mg 、 $700 \mu \text{m}$ の厚みに等しい)、および正極混合物 (9.6 mg) を、順に積層して、積層体を得られた。積層体に 720 MPa の圧力が印加され、第1電極と固体電解質層が形成された。

[0119] 次に、固体電解質層に金属 InLi が積層された。この積層体に 80 MPa の圧力が印加され、第2電極が形成された。加圧後の第2電極は、 $600\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有していた。このようにして、第1電極、固体電解質層、および第2電極の積層体が作製された。第1電極は正極であり、かつ第2電極は負極であった。

[0120] 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、次いで、当該集電体に集電リードが取り付けられた。最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部を外気雰囲気から遮断し、絶縁性の筒の内部を密閉した。

[0121] このようにして、実施例1による二次電池が作製された。

[0122] [充放電試験]

図3は、実施例1による二次電池の初期放電特性を示すグラフである。

[0123] 図3に示される初期放電特性は、下記の方法により測定された。

[0124] 実施例1による二次電池は、 25°C の恒温槽に、配置された。 0.1 mA/cm^2 の電流密度で、 3.7 V の電圧に達するまで、電池を充電した。次いで、 0.1 mA/cm^2 の電流密度で、 1.9 V の電圧に達するまで、電池を放電した。当該電流密度は、 0.05 C レートに相当する。

[0125] 以上の測定の結果、実施例1による二次電池は、 1.2 mAh の初期放電容量を有していた。

[0126] <実施例2>

[固体電解質材料の作製]

原料粉として LiBr 、 LiCl 、 CaBr_2 、および YCl_3 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{CaBr}_2:\text{YCl}_3=1.7:1.0:0.15:1.0$ モル比で用意された。

[0127] 上記以外は、実施例1と同様にして、実施例2Aによる固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および実施例2Bによる固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0128] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 による粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率が測定された。

[0129] 実施例 2 における「粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0130] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。実施例 2 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0131] [X に対する Li のモル比 Li / X]

実施例 2 においても、実施例 1 と同様にして、X に対する Li のモル比 Li / X を求めた。実施例 2 による固体電解質材料のモル比 Li / X は、表 1 に示される。

[0132] [平均イオン半径比率]

実施例 2 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0133] <実施例 3>

原料粉として LiBr 、 LiCl 、 CaBr_2 、および YCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 = 2.2 : 0.4 : 1.0$ のモル比で用意された。

[0134] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 A による固体電解質材料（すなわち、粉砕前の固体電解質材料）および実施例 3 B による固体電解質材料（すなわち、粉砕後の固体電解質材料）が得られた。

[0135] [粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 3 による粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率が測定された。

[0136] 実施例 3 における「粉砕後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0137] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、実施例 3 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。実施例 3 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0138] [Xに対するLiのモル比 L_i/X]

実施例3においても、実施例1と同様にして、Xに対するLiのモル比 L_i/X を求めた。実施例3による固体電解質材料のモル比 L_i/X は、表1に示される。

[0139] [平均イオン半径比率]

実施例3においても、実施例1と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表1に示される。

[0140] <実施例4>

原料粉としてLiBr、LiCl、GdCl₃、およびYCl₃が、LiBr:LiCl:GdCl₃:YCl₃=2.0:1.0:0.5:0.5のモル比で用意された。

[0141] 上記以外は、実施例1と同様にして、実施例4Aによる固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および実施例4Bによる固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）を得た。

[0142] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例1と同様にして、実施例4による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率が測定された。

[0143] 実施例4における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表1に示される。

[0144] [結晶構造の解析]

実施例1と同様にして、実施例4による固体電解質材料の結晶構造を解析した。実施例4による固体電解質材料の結晶構造は、表1に示される。

[0145] [Xに対するLiのモル比 L_i/X]

実施例4においても、実施例1と同様にして、Xに対するLiのモル比 L_i/X を求めた。実施例4による固体電解質材料のモル比 L_i/X は、表1に示される。

[0146] [平均イオン半径比率]

実施例4においても、実施例1と同様にして、平均イオン半径比率が算出

された。算出された値は、表 1 に示される。

[0147] <実施例 5>

原料粉として LiBr 、 LiCl 、 GdCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{LiCl} : \text{GdCl}_3 : \text{YCl}_3 = 2.0 : 1.0 : 0.9 : 0.1$ のモル比で用意された。

[0148] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および実施例 5 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0149] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 5 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0150] 実施例 5 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0151] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、実施例 5 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。実施例 5 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。実施例 5 A および 5 B による固体電解質材料の X 線回折パターンは、図 4 に示される。

[0152] [X に対する Li のモル比 Li / X]

実施例 5 においても、実施例 1 と同様にして、X に対する Li のモル比 Li / X を求めた。実施例 5 による固体電解質材料のモル比 Li / X は、表 1 に示される。

[0153] [平均イオン半径比率]

実施例 5 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0154] <実施例 6>

原料粉として LiBr 、 LiCl 、および GdCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{LiCl} : \text{GdCl}_3 = 2.0 : 1.0 : 1.0$ のモル比で用意された。

[0155] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 6 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および実施例 6 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0156] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 6 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0157] 実施例 6 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0158] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、実施例 6 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。実施例 6 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0159] [X に対する Li のモル比 $L i / X$]

実施例 6 においても、実施例 1 と同様にして、X に対する Li のモル比 $L i / X$ を求めた。実施例 6 による固体電解質材料におけるモル比 $L i / X$ は、表 1 に示される。

[0160] [平均イオン半径比率]

実施例 6 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0161] <比較例 1>

原料粉として $L i B r$ および $Y C l _3$ が、 $L i B r : Y C l _3 = 3 . 0 : 1 . 0$ のモル比で用意された。

[0162] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および比較例 1 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0163] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、比較例 1 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0164] 比較例 1 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、

表 1 に示される。

[0165] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様に、比較例 1 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。比較例 1 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0166] [X に対する Li のモル比 Li / X]

比較例 1 においても、実施例 1 と同様に、X に対する Li のモル比 Li / X を求めた。比較例 1 による固体電解質材料におけるモル比 Li / X は、表 1 に示される。

[0167] [平均イオン半径比率]

比較例 1 においても、実施例 1 と同様に、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0168] <比較例 2>

原料粉として LiBr 、 CaBr_2 、および YCl_3 が、 $\text{LiBr} : \text{CaBr}_2 : \text{YCl}_3 = 2.9 : 0.05 : 1.0$ のモル比で用意された。

[0169] 上記以外は、実施例 1 と同様に、比較例 2 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および比較例 2 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0170] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様に、比較例 2 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0171] 比較例 2 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0172] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様に、比較例 2 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。比較例 2 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0173] [X に対する Li のモル比 Li / X]

比較例 2 においても、実施例 1 と同様に、X に対する Li のモル比 Li / X を求めた。比較例 2 による固体電解質材料におけるモル比 Li / X は

、表 1 に示される。

[0174] [平均イオン半径比率]

比較例 2 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0175] <比較例 3>

原料粉として LiBr 、 GdCl_3 、および GdBr_3 が、 $\text{LiBr} : \text{GdCl}_3 : \text{GdBr}_3 = 3.0 : 0.667 : 0.333$ のモル比で用意された。

[0176] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および比較例 3 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0177] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、比較例 3 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0178] 比較例 3 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0179] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、比較例 3 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。比較例 3 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。

[0180] [X に対する Li のモル比 Li / X]

比較例 3 においても、実施例 1 と同様にして、X に対する Li のモル比 Li / X を求めた。比較例 3 による固体電解質材料のモル比 Li / X は、表 1 に示される。

[0181] [平均イオン半径比率]

比較例 3 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0182] <比較例 4>

原料粉として LiBr 、 GdCl_3 、 GdBr_3 、および YCl_3 が、 LiBr

$r : \text{GdCl}_3 : \text{GdBr}_3 : \text{YCl}_3 = 3 : 0.567 : 0.333 : 0.1$
 のモル比で用意された。

[0183] 上記以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 A による固体電解質材料（すなわち、粉碎前の固体電解質材料）および比較例 4 B による固体電解質材料（すなわち、粉碎後の固体電解質材料）が得られた。

[0184] [粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

実施例 1 と同様にして、比較例 4 による粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率を測定した。

[0185] 比較例 4 における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表 1 に示される。

[0186] [結晶構造の解析]

実施例 1 と同様にして、比較例 4 による固体電解質材料の結晶構造を解析した。比較例 4 による固体電解質材料の結晶構造は、表 1 に示される。比較例 4 A および 4 B による固体電解質材料の X 線回折パターンは、図 4 に示される。

[0187] [X に対する L_i のモル比 L_i / X]

比較例 4 においても、実施例 1 と同様にして、X に対する L_i のモル比 L_i / X を求めた。比較例 4 による固体電解質材料におけるモル比 L_i / X は、表 1 に示される。

[0188] [平均イオン半径比率]

比較例 4 においても、実施例 1 と同様にして、平均イオン半径比率が算出された。算出された値は、表 1 に示される。

[0189]

[表1]

	結晶構造	構成元素	Li/X	平均イオン 半径比率	イオン伝導度 維持率(%)
実施例1	六方晶	Li、Ca、Y、 Br、Cl	0.47	0.431	59
実施例2	六方晶	Li、Ca、Y、 Br、Cl	0.45	0.433	64
実施例3	六方晶	Li、Ca、Y、 Br、Cl	0.37	0.438	107
実施例4	六方晶 + 単斜晶	Li、Y、Gd、 Br、Cl	0.50	0.430	56
実施例5	六方晶	Li、Y、Gd、 Br、Cl	0.50	0.432	48
実施例6	六方晶	Li、Gd、 Br、Cl	0.50	0.433	54
比較例1	単斜晶	Li、Y、 Br、Cl	0.50	0.422	34
比較例2	単斜晶	Li、Ca、Y、 Br、Cl	0.48	0.424	37
比較例3	単斜晶	Li、Gd、 Br、Cl	0.50	0.421	29
比較例4	単斜晶	Li、Y、Gd、 Br、Cl	0.50	0.421	23

[0190] 実施例1から実施例6による固体電解質材料を比較例1から比較例4による固体電解質材料と比較すると明らかなように、Li、M、およびX（ここで、Mが、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、かつXが、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つの元素である）から構成される固体電解

質材料が、六方晶に帰属される結晶相を含む場合、当該固体電解質材料は、微粒子化されても、良好なイオン伝導度維持率を有する。

[0191] イオン伝導度維持率が良好なので、固体電解質材料が粉碎のような微粒子化を受けた場合、六方晶を含む固体電解質材料のイオン伝導度は、単斜晶のみからなる固体電解質材料のイオン伝導度よりも、低下しにくい。

[0192] Cu-K α 線を用いたX線回折測定を行ったところ、6分間粉碎された単斜晶の固体電解質材料の結晶性は、1分間粉碎された単結晶の固体電解質材料よりも、大きく低下していた。一方で、六方晶を含む固体電解質材料では、粉碎による結晶性の低下はわずかであった。六方晶に帰属される結晶相の粉碎による結晶構造の変化は、単結晶での変化よりも小さいために六方晶に帰属される結晶相を含む固体電解質材料のイオン伝導度維持率は、粉碎のような微粒子化の後であっても、良好であると考えられる。

[0193] 本発明者らによる検討の結果、平均イオン半径比率が結晶構造の決定に関与していることが明らかとなった。表1に示されるように、平均イオン半径比率の値が0.424を超えると、六方晶に帰属される結晶相が析出する。

[0194] 表1から明らかなように、モル比Li/Xが、0.37以上0.50以下であれば、良好なイオン伝導度が得られる。

[0195] 実施例1から実施例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。

産業上の利用可能性

[0196] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池として、利用される。

符号の説明

- [0197] 100 固体電解質粒子
101 固体電解質材料の粉末
201 正極
202 電解質層
203 負極

2 0 4 正極活物質粒子

2 0 5 負極活物質粒子

3 0 0 加圧成形ダイス

3 0 1 枠型

3 0 2 パンチ下部

3 0 3 パンチ上部

1 0 0 0 電池

請求の範囲

[請求項1]

固体電解質材料であって、

L i、M、およびXで構成され、

Mは、L i以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

Xは、F、C l、B r、およびIからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

以下の数式(1)が充足され、

$$FWHM/2\theta_p \leq 0.015 \quad (1)$$

ここで、

FWHMは、Cu-K α 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、回折角25°以上かつ35°以下の回折角2 θ の範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を表し、

2 θ_p は、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

L iおよびMの平均イオン半径をXの平均イオン半径で除した値は、0.424を超え、かつ

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる、
固体電解質材料。

[請求項2]

請求項1に記載の固体電解質材料であって、

Mは、3価の金属元素を含む、

固体電解質材料。

[請求項3]

請求項1または2に記載の固体電解質材料であって、

Mは、希土類元素を含む、

固体電解質材料。

[請求項4]

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であって、

Mは、YおよびG dからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む、

固体電解質材料。

[請求項5] 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であって、
Mは、第2族元素を含む、
固体電解質材料。

[請求項6] 請求項5に記載の固体電解質材料であって、
前記第2族元素は、Caである、
固体電解質材料。

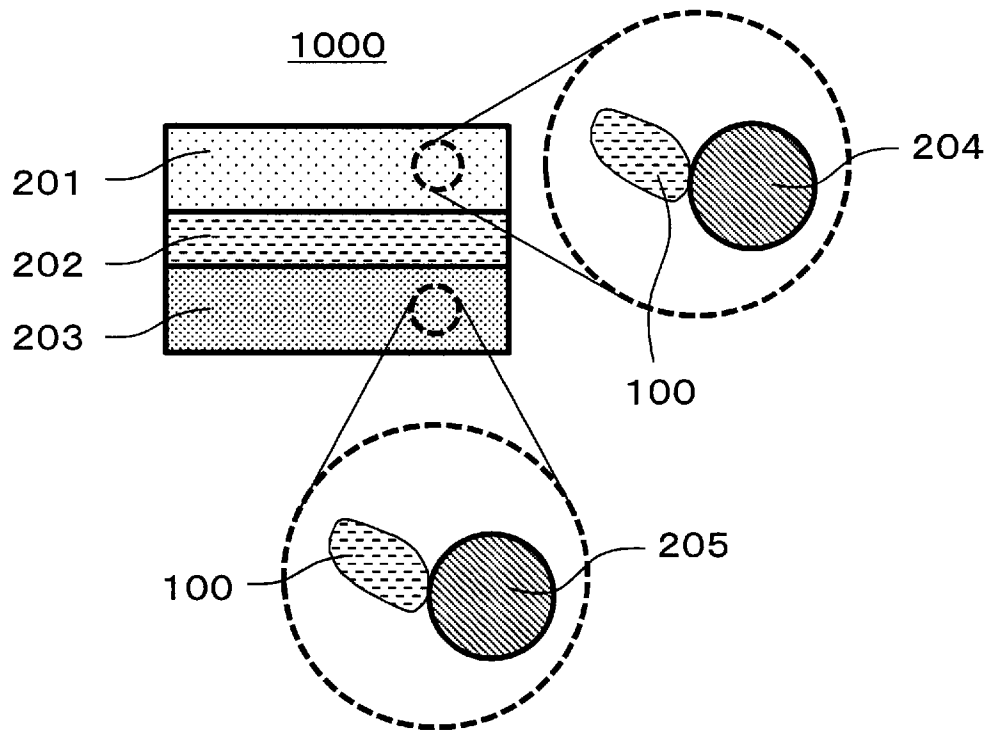
[請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の固体電解質材料であって、
Xは、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも一種の
元素である、
固体電解質材料。

[請求項8] 請求項7に記載の固体電解質材料であって、
Xは、ClおよびBrである、
固体電解質材料。

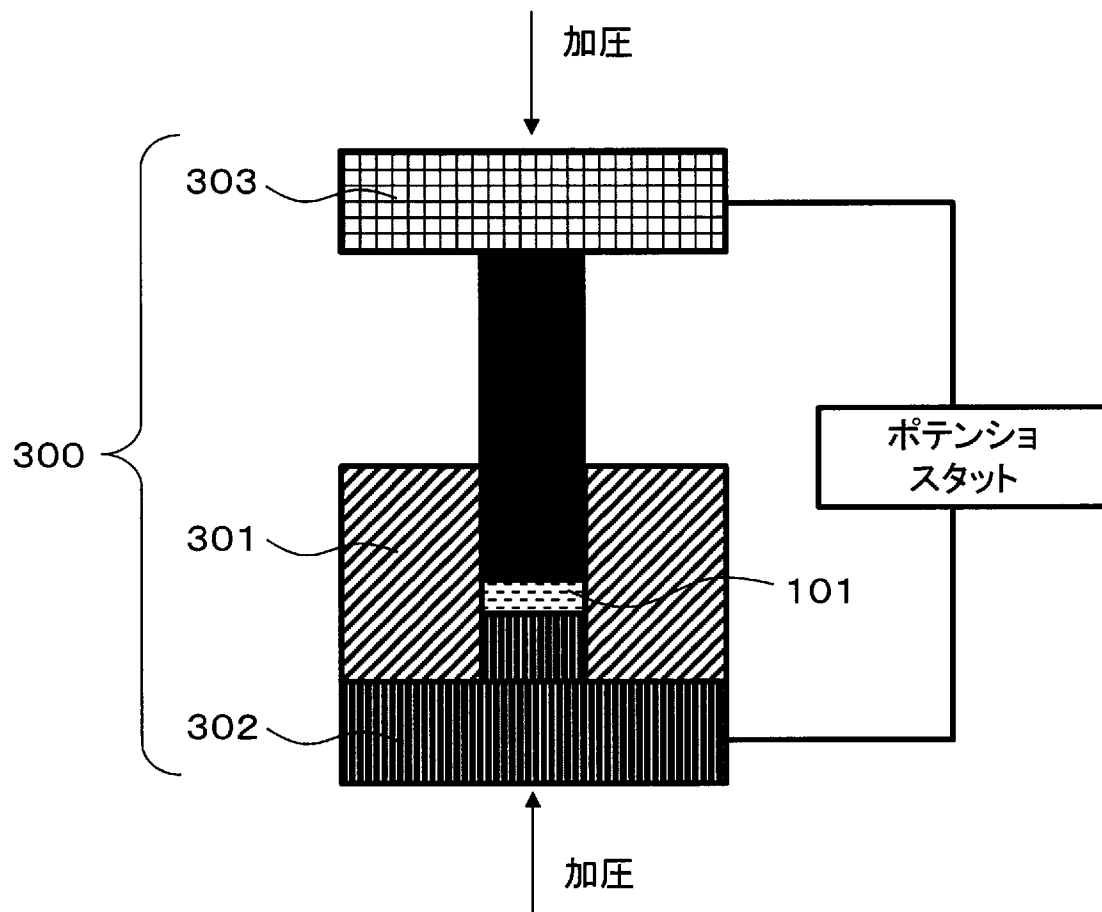
[請求項9] 請求項1から8のいずれかに一項に記載の固体電解質材料であって
、
Xに対するLiのモル比 Li/X は、0.3以上かつ0.6以下で
ある、
固体電解質材料。

[請求項10] 電池であって、
正極、
負極、および
前記正極および前記負極の間に配置された電解質層、
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9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。

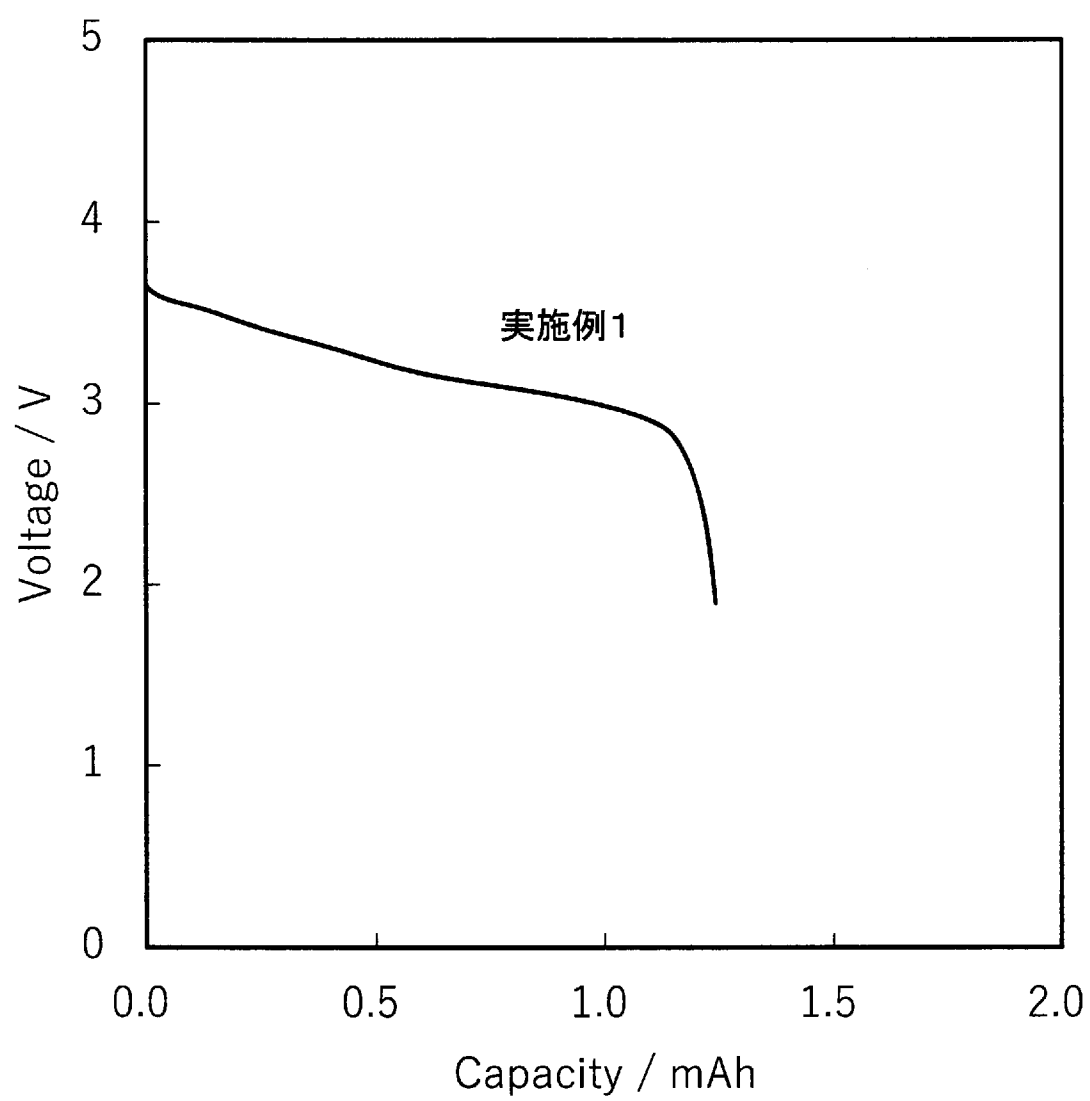
[図1]



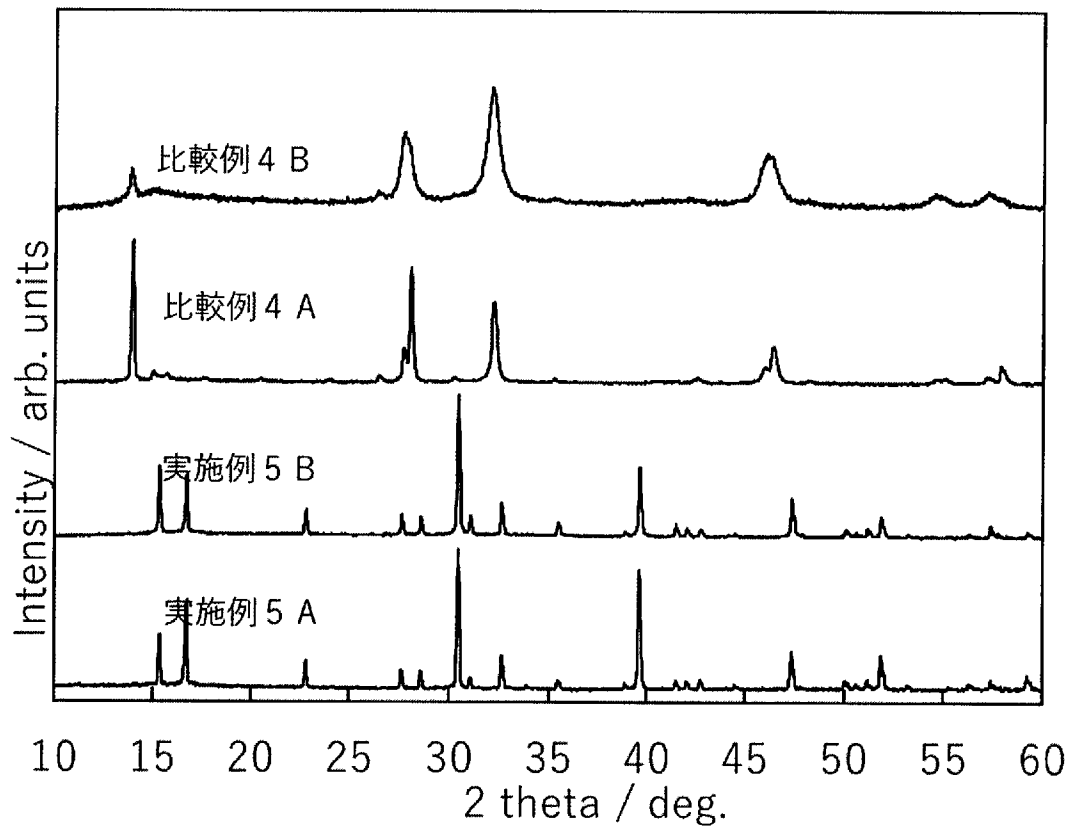
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/035795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01B1/06 (2006.01) i, H01B1/08 (2006.01) i, H01B13/00 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i, H01M10/0562 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01B1/06, H01B1/08, H01B13/00, H01M4/62, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 February 2018, claims & US 2019/0088995 A1, claims & EP 3496202 A1 & CN 108701860 A	1-10

☐ 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
12.11.2019

Date of mailing of the international search report
26.11.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01B1/06, H01B1/08, H01B13/00, H01M4/62, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/025582 A1（パナソニック I P マネジメント株式会社） 2018.02.08, 請求の範囲 & US 2019/0088995 A1, claims & EP 3496202 A1 & CN 108701860 A	1-10

☐ 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

1 2 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 1 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

和田 財太

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 2 6

5 G

9 4 5 9