

(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
2022年11月17日(17.11.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/239352 A2

(51) 国際特許分類: SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006556

(22) 国際出願日: 2022年2月18日(18.02.2022)

(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 2021-080074 2021年5月10日(10.05.2021) 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 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 古賀 英一 (KOGA Eiichi).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

添付公開書類:

一 第17条(2)(a)に基づく宣言; 要約なし; 国際調査機関により点検されていない発明の名称。



WO 2022/239352 A2

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE, PRODUCTION METHOD FOR SOLID ELECTROLYTE, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質、固体電解質の製造方法、および電池

(57) Abstract:

(57) 要約:

明 細 書

発明の名称： 固体電解質、固体電解質の製造方法、および電池
技術分野

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

背景技術

[0002] 特許文献1には、焼成工程を含むハロゲン化物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020/136951号

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、イオン伝導率の向上に適した固体電解質を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、
Li、M、およびXを含む固体電解質であって、
前記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1つであり、
前記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つであり、
前記固体電解質において、
前記Mの含有割合の変動係数が10以下であり、かつ
前記Xの含有割合の変動係数が15以下である、固体電解質を提供する。
ここで、前記固体電解質における前記Mおよび前記Xの含有割合の変動係数は、次の方法で求められる：

前記固体電解質について、前記Mの含有割合の平均値 A_M および標準偏差 σ_M と、前記Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X と、を求める。

前記Mの平均値 A_M および標準偏差 σ_M を用いて前記Mの含有割合の変動係数を求め、前記Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X を用いて前記Xの含有割合の変動係数を求める。

発明の効果

[0006] 本開示は、イオン伝導率の向上に適した固体電解質を提供する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、第2実施形態による固体電解質の製造方法を示すフローチャートである。

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

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

[図4]図4は、第5実施形態による電池1000の断面図を示す。

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。本開示は、以下の実施形態に限定されない。なお、以下で説明する実施形態は、いずれも包括的または具体的な例を示すものである。以下の実施形態で示される数値、形状、材料、構成要素および構成要素の配置位置などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。

[0009] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質は、Li、M、およびXを含む。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。第1実施形態による固体電解質において、Mの含有割合の変動係数が10以下であり、かつXの含有割合の変動係数が15以下である。

[0010] 第1実施形態による固体電解質におけるMおよびXの含有割合の変動係数は、次の方法で求められる：

固体電解質について、Mの含有割合の平均値 A_M および標準偏差 σ_M と、Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X と、を求める。

Mの平均値 A_M および標準偏差 σ_M を用いてMの含有割合の変動係数を求め、Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X を用いてXの含有割合の変動係数を求める。

[0011] Mの含有割合の変動係数は σ_M/A_M で求められ、Xの含有割合の変動係数は σ_X/A_X で求められる。

[0012] ここで、Mの含有割合の変動係数とは、第1実施形態による固体電解質にMとして含まれる元素の合計の変動係数である。すなわち、固体電解質におけるMの含有割合、Mの含有割合の平均値 A_M 、およびMの含有割合の標準偏差 σ_M は、固体電解質にMとして含まれる元素の合計の含有割合、その含有割合の平均値、および標準偏差である。

[0013] また、ハロゲン元素（F、Cl、Br、およびI）であるXの含有割合の変動係数とは、第1実施形態による固体電解質に含まれるハロゲン元素合計の変動係数である。すなわち、固体電解質におけるXの含有割合、Xの含有割合の平均値 A_X 、およびXの含有割合の標準偏差 σ_X は、固体電解質に含まれるハロゲン元素合計の含有割合、その含有割合の平均値、および標準偏差である。

第1実施形態による固体電解質におけるMおよびXの原子の含有割合は、例えば、スポット径が $1\mu\text{m}$ である任意の20個のスポットを設定し、各スポットについて電子線マイクロアナライザー（EPMA）により求めてもよい。

[0014] 第1実施形態による固体電解質は、ハロゲン元素Xを含む固体電解質である。以下、本明細書において、ハロゲン元素を含む固体電解質が、ハロゲン化物固体電解質と記載されることがある。第1実施形態による固体電解質は、MおよびXの含有割合の変動係数が上記の範囲に低減されたハロゲン化物固

体電解質である。すなわち、第1実施形態による固体電解質は、組成変動が抑制された、均質なハロゲン化物固体電解質である。したがって、第1実施形態による固体電解質は、向上したイオン伝導率を有することができる。

[0015] Mの含有割合の変動係数は、例えば5以下であってもよく、4以下であってもよい。Mの含有割合の変動係数が上記の小さい範囲に抑えられることにより、第1実施形態による固体電解質は、より向上したイオン伝導率を有することができる。

[0016] 第1実施形態による固体電解質において、Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合の平均値が、2.5原子%以下であってもよく、2.0原子%以下であってもよく、1.5原子%以下であってもよく、1.0原子%以下であってもよい。

[0017] 第1実施形態による固体電解質において、Mの含有割合の変動係数は、Xの含有割合の変動係数よりも小さくてもよい。Mとして含まれる元素は、固体電解質の特性および性質への影響が大きい。したがって、Mの含有割合の変動抑制により、イオン伝導率の向上により適した固体電解質が得られる。

[0018] Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合の平均値は、例えば、次の方法で求められる：

固体電解質について、スポット径が1 μ mである任意の20個のスポットを設定し、各スポットについて、EPMAにより、Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合を求める。

次に、20個のスポットにおけるO原子の含有割合の結果から、O原子の含有割合の平均値を求める。

[0019] O原子の含有割合の平均値が上記の範囲に低く抑えられることにより、第1実施形態による固体電解質は、より向上したイオン伝導率を有することができる。

[0020] 第1実施形態による固体電解質において、EPMAによって求められるMの原子の含有割合が、以下の式(1)を満たしてもよい。なお、以下の式(1)において、 A_M および σ_M は、それぞれ、上述したMの含有割合の平均値

および標準偏差である。

$$A_M - 3\sigma_M \leq M \text{の原子の含有割合} \leq A_M + 3\sigma_M \quad \dots (1)$$

[0021] 第1実施形態による固体電解質は、上記式(1)を満たすことにより、変色の発生が抑制され得る。

[0022] 第1実施形態による固体電解質において、EPMAによって求められるXの原子の含有割合が、以下の式(2)を満たしてもよい。なお、以下の式(2)において、 A_X および σ_X は、それぞれ、上述したXの含有割合の平均値および標準偏差である。

$$A_X - 3\sigma_X \leq X \text{の原子の含有割合} \leq A_X + 3\sigma_X \quad \dots (2)$$

[0023] 第1実施形態による固体電解質は、上記式(2)を満たすことにより、変色の発生が抑制され得る。

[0024] (第2実施形態)

[背景技術]の欄に記載した通り、特許文献1には、焼成工程を含むハロゲン化物の製造方法が開示されている。例えば、 Li_3YCl_6 を合成するために、原料である $LiCl$ と YCl_3 とが合成された混合材料が不活性雰囲気下で焼成される。このような製造方法では、材料内の組成が不均一となり、高いイオン伝導率が得られない部分が生じる場合がある。さらには、そのようなハロゲン化物を例えば電池に使用した場合、急速充放電などの大きな電流を流すと、イオン伝導率の高い場所に電流が集中し、材料の劣化を招きやすく、長期的使用が困難となる。

[0025] 本発明者らは、上記のような従来の方法で製造されたハロゲン化物固体電解質について、ハロゲン化物固体電解質を構成する各構成成分は所望組成の周辺で変動(すなわち、バラツキ)を有し、完全な均質体ではないことに着目した。このような組成変動を小さく抑えることにより、イオン伝導率を向上させることができ、さらに目的としない余計な析出相の生成も抑制できると考え、固体電解質の組成変動を抑制する方法を検討した。これにより、本発明者は、以下の第2実施形態による製造方法のような本開示の製造方法に到達した。本開示の製造方法は、微細組織レベルの組成変動を抑制できる製

造方法であり、高いイオン伝導率を示す組成で均質化された固体電解質を製造することができる。

[0026] 以下、第2実施形態による固体電解質の製造方法について説明する。

[0027] 第2実施形態による固体電解質の製造方法は、

(A) Li、M、およびXを含むハロゲン化物を合成することと、

(B) 前記ハロゲン化物を粉砕することと、

(C) 前記ハロゲン化物を焼成することと、を含む。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。上記(A)、上記(B)、および上記(C)がこの順で実施される。

[0028] 第2実施形態による製造方法によれば、ハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0029] 第2実施形態による製造方法では、上記(A)においてハロゲン化物が合成された後に、当該ハロゲン化物に対して上記(B)の粉砕および上記(C)の焼成がさらに実施される。このような方法によれば、組成変動が抑制されたハロゲン化物固体電解質、例えば、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質のような、MおよびXの含有割合の変動係数が低減されたハロゲン化物固体電解質が得られる。このように、第2実施形態による製造方法によれば、組成変動が抑制されて、均質なハロゲン化物固体電解質が得られる。したがって、第2実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、向上したイオン伝導率を有することができる。

[0030] 以下、上記(A)が「合成工程」、上記(B)が「粉砕工程」、および上記(C)が「焼成工程」と記載される。

[0031] 図1は、第2実施形態による固体電解質の製造方法を示すフローチャートである。図1に示すように、第2実施形態による製造方法は、合成工程S100、粉砕工程S200、および焼成工程S300を含む。

[0032] (合成工程S100)

合成工程S100においては、Li、M、およびXを含むハロゲン化物を合成する。例えば、ハロゲン化物の原料である出発原料を混合し、出発原料を互いに反応させる。

[0033] 出発原料を反応させてハロゲン化物を合成する方法は、熱処理（例えば、焼成）であってもよい。あるいは、出発原料をメカノケミカル的に（すなわち、メカノケミカルミリングの方法を用いて）反応させてもよい。例えば、遊星ボールミルまたは一般的なポットミルを用いたボールミル等を用いた粉碎プロセス等の衝撃作用により、ハロゲン化物を合成してもよい。これらの方法によれば、均質なハロゲン化物を合成することができる。

[0034] 出発原料の例は、LiX、Mを含む酸化物、またはアンモニウム化合物である。LiXは、例えば、LiCl、LiBr、またはLiIである。アンモニウム化合物は、例えば、NH₄Xである。NH₄Xは、例えば、NH₄Clである。Mを含む酸化物は、例えば、Y₂O₃である。ハロゲン化物の前駆体化合物が出発原料として用いられてもよい。

[0035] Mは、Yを含んでいてもよい。Mは、Yであってもよい。これにより、ハロゲン化物が高いイオン伝導率を有する。

[0036] 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つを含んでいてもよい。これにより、ハロゲン化物が高いイオン伝導率を有する。

[0037] 合成工程S100においては、Li、M、およびXのみからなるハロゲン化物が合成されてもよい。このようなハロゲン化物は、高いイオン伝導率を有し得る。

[0038] 出発原料は粉体であってもよい。出発原料の粉体の平均粒子径は、例えば、0.5 μm以上かつ10 μm以下であってもよい。

[0039] 出発原料は、均一に混合でき、ハロゲン化物の合成ができればよい。

[0040] 合成工程S100で得られたハロゲン化物は、例えば、溶融体、焼結体、あるいは粉体が固着したブロック状の固まりである。

[0041] 焼成によってハロゲン化物を合成する場合、例えば、アルミナ製耐熱性容器（すなわち、サヤ）に、出発原料を均一に混合した混合材料（例えば、混

合粉)を入れて、不活性ガス雰囲気中で焼成炉を用いて焼成する。不活性雰囲気気の例は、アルゴンまたは窒素である。例えば、焼成過程で炉内へ窒素フローしながら、反応ガスを排出しながら、300℃以上かつ600℃以下、1時間以上かつ20時間以下、雰囲気炉で焼成してもよい。反応ガスは、例えば、水分、塩素、アンモニウム、塩化水素、等を含む。このように、不活性ガスを焼成炉内へ導入し、排出することにより、不要な反応ガス成分等を、炉内、即ち反応後のハロゲン化物に残留するのを防止できる。不活性ガスを炉内へ導入する場合、不活性ガスが、直接、出発原料を収めたサヤに当たらないようにするのがよい。例えば、ガス導入口とサヤとの間に、ガス導入口より大きい板を載置してもよい。板の厚みは、ガスの流れまたはハンドリングで破損しない厚みであればよい。例えば、アルミナ板などの板を立てかける程度で部分的に遮蔽する。このように、ガス導入口とサヤの間とを遮蔽することにより、ガスは遮蔽板を回り込んでからサヤに接触することとなる。その結果、ガスによってサヤ内の温度分布が不均一化するのを抑制できる。これにより、出発原料の合成反応の進行状態の分布が不均一化するのを抑制できる。

[0042] ガスの導入口は、炉の底側に設置し、排気口は上側（例えば、天井側または側壁の上側）に設けるのがよい。これにより、下から上への炉内の対流の流れにのせて、反応ガスを炉外へスムーズに排出できる。このため、不要な残留成分を低減できる。

[0043] 導入ガスを加熱してから炉内へ導入してもよい。これにより、サヤ内の温度分布が不均一化するのを抑制できる。その結果、出発物質の反応分布を均質化できるため、より均質なハロゲン化物が得られる。

[0044] 焼成温度は、ハロゲン化物が生成される温度であればよい。ハロゲン化物の融点以上の温度で焼成する場合、溶融した状態は、固体よりも組成の拡散が、その流動性のために促進されて、均質なブロック体を得ることができる。

[0045] 焼成温度は、350℃以上かつ600℃以下であってもよい。焼成時間は

、1時間以上かつ20時間以下であってもよい。合成に必要な温度、時間、および反応ガスの排出時間は、適宜決定することができる。

[0046] 焼成炉は、公知の雰囲気焼成炉を使用できる。

[0047] サヤ内奥深くの粉体粒子間の大気および水分を取り除き、不活性ガスへ完全に置き換えるためには、真空置換してから不活性ガスをフローすればよい。これにより、大気中の成分および水分などの影響を低減できる。真空置換は、繰り返し行ってもよい。焼成前に、予めサヤを焼成と同様に不活性ガスで熱処理して、サヤへの吸着酸素および水分を除去してもよい。これにより、安定してハロゲン化物を合成できる。

[0048] サヤ内の温度分布は、一般的に用いられる焼成炉の温度分布幅、例えば30°C以内でよい。なお、サヤ内の温度分布とは、サヤ内の最高温度と最低温度との差である。

[0049] ハロゲン化物の溶融温度以上で原料を焼成する場合、用いるサヤには、例えば、通気性を有しない緻密質なアルミナ製耐熱性容器が適している。例えば、一般的に用いられる、SSA-H（純度95%、密度3.9g/cm³、吸水率0.5%以下）以上のグレードでよい。これにより、溶融成分をサヤの壁面へ浸透させずにハロゲン化物を合成できる。また、このようなグレードのサヤは、熱伝導が約20W/m・kと高い。このため、サヤ内の温度分布の不均一化が抑制される。また、このようなサヤが用いられる場合、合成されたハロゲン化物とサヤとの反応が起こりにくく、溶融したブロック体の状態で合成されたハロゲン化物をサヤから容易に剥離することができる。このため、ロスを抑えて、ハロゲン化物のブロック体を回収できる。

[0050] サヤの材質は、アルミナに限定されない。例えば、アルミナと同等以上の高熱伝導の耐火物材料で、かつ、ハロゲン化物と反応し難いものであればよい。このように、高熱伝導耐火物をサヤに使用することにより、サヤ内の温度分布の不均一化を抑制してハロゲン化物を合成できる。上記以外のサヤの例は、アルミナのSSA-S、SSA-T、またはSSA-995グレード、または熱伝導率が約17W/m・kであるSiCのような高熱伝導性の耐

火物である。温度分布、ならびに、昇温および降温過程での追従性をよくする観点から、サヤの熱容量は小さい方が望ましい。例えば、サヤは、合成するハロゲン化物の質量よりも軽いほうが望ましい。

[0051] 上述のように、合成工程S100においては、出発原料をメカノケミカル的に反応させてもよい。例えば、出発原料を、遊星ボールミルまたはポットミルの中へ、ジルコニアボール等の粉砕媒体と一緒に入れて、粉砕処理する。粉砕媒体からの衝撃作用の繰り返しにより、反応が進行し、ハロゲン化物が合成される。密閉空間内で合成するため、組成の蒸発もなく、収めた原料を全回収できるため、仕込み組成のものが得られやすい。

[0052] 粉砕媒体は、耐摩耗性に優れる公知の部分安定化ジルコニアが好適である。部分安定化ジルコニアを粉砕媒体として使用することにより、比較的、摩耗による不純物の混入を低減できる。粉砕性（例えば、合成レート）を強化するために、ボールミルの内壁もジルコニアなど、硬い粉砕媒体と同じ材質にしてもよい。ボールミルの内壁の形状は、円筒であってもよいし、矩形のような多角形の筒状であってもよい。ボールミルの内壁が多角形の筒状である場合、粉砕性が強化され、合成レートが加速する。

[0053] 例えば、ミル容器の体積比率で10から60%となるように粉砕媒体をミル容器に入れ、ミル容器を不活性ガスで封止して、ミル容器を回転させて攪拌する。

[0054] 粉砕媒体は、例えば、直径2mm以上かつ30mm以下の球状のものを使用してもよい。粉砕性（例えば、合成レート）を調整するために、粉砕媒体のサイズを選択してもよい。

[0055] 合成時間は、例えば、1時間以上かつ80時間以下であってもよい。一般的には、合成時間は、10から20時間である。大量生産にあたっては、量産性を鑑みて、粉砕条件を設定してもよい。

[0056] 反応時間を短くするために、ボールミルを外部から加温して、反応を活性化させてもよい。これにより、量産性を向上させることができる。

[0057] メカノケミカル活性が高い材料系であれば、乳鉢と乳棒とのせん断的な応

力だけでも合成が進む。このような場合、自動乳鉢（例えば、搗潰機）あるいはハンド作業で合成を行ってもよい。乳鉢を加温して加速合成したり、反応温度を管理したりして、合成状態を安定化させてもよい。例えば、実験的にはホットプレート上に乳鉢を置いて混合作業を行うことができる。

[0058] 最終的に得られる固体電解質の質量減少率を100%としたときの、合成工程S100における反応率が、90%以上であってよい。すなわち、最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、合成工程S100における減少質量D2の割合P1が、90%以上であってもよい。ここで、合成工程S100における減少質量D2は、合成工程S100における合成前の原料の総質量からの、合成工程S100において合成されたハロゲン化物の質量の差分である。また、割合P1は、 $(D2/D1) \times 100$ によって求められる。これにより、不要な副反応物の90%以上が合成工程S100において除去されることができ。なお、合成工程S100において合成されたハロゲン化物の質量には、合成されずに残った原料の質量も含まれる場合がある。さらに、後の焼成工程S300において、ハロゲン化物の組成変動を拡散してより均質化できる。すなわち、焼成工程S300においてハロゲン化物が相互に動くことにより、目的の組成からずれた組成を有するハロゲン化物が拡散して、全体の組成が均質化される。このため、より高いイオン伝導率を有する固体電解質が得られる。

[0059] (粉砕工程S200)

粉砕工程S200においては、ハロゲン化物を粉砕する。粉砕工程S200は、合成工程S100よりも後に実施される。

[0060] 粉砕工程S200は、例えば、合成工程S100で得られたハロゲン化物の固まりを粗く粉砕するプロセスである。

[0061] 粉砕工程S200においては、ハロゲン化物は、1cm以上の平均粒径を有するように粉砕されてもよい。これにより、微粉砕化による結晶品質へのダメージを与えることなく、また、粉砕工程による不純物の混入を抑制したブロック状の粉砕物が得られる。また、このようなブロック状の粉砕物は、

微粉碎粉よりも、表面積が小さい。このため、ハンドリングまたは保管時の水分による特性の劣化が抑制され得る。これらにより、高いイオン伝導率を有する固体電解質が得られる。ここで、ハロゲン化物の平均粒径は、ハロゲン化物の粉碎物について、ハロゲン化物の粒子が少なくとも100個存在する大きさを一視野として粉碎物を光学顕微鏡によって観察し、得られた顕微鏡像において粒径が大きいものから順に50個の粒子を選択して粒径を測定し、得られた測定値から求められる値である。

[0062] 粉碎工程S200においては、ハロゲン化物は、平均粒径が3cm程度のブロック体になるように粗粉碎されてもよい。粗粉碎時のチップングにより、1cm以下の細かい粒子も発生するが、微粉碎化の処理がされていないのがよい。微粉碎化の処理とは、例えば、いわゆる粉碎媒体（例えば、ジルコニアボール）を使用した微粉碎処理である。したがって、粉碎工程S200により、ハロゲン化物の大きなブロック状（例えば、平均粒径が1cm以上）の粉碎物が得られる。

[0063] 粉碎方法の例としては、少量の場合は、サヤ内の底に溶融して固化したハロゲン化物を、ハンマまたはノミ等を用いて砕き割ってもよい。量産のような大量処理の場合は、ハンマクラシャー等の粗粉碎機を使用してもよい。粉碎工程S200によって、ハロゲン化物の大半が、例えば、1から3cmの粒径を有するブロック体になっていればよい。上述したように、微粉碎処理を行い、細かい粒子すると、よく知られているように、粉碎または衝突エネルギーによって、粒子表層の結晶品質にダメージを与えて、イオン伝導率の低下を招くことが多い。また、微粉化して増大した粒子表面は、ハロゲン化物の場合、水分との反応面積の増加につながるため、微量の水分の影響が顕在化しやすくなり、イオン伝導率の低下を招きやすい。これらのイオン伝導率の低下は、アニール処理等の後処理によっても回復させられないことが多い。特に、全固体電池としてよく用いられる圧粉体の形態では、粒子表層の影響が顕在化しやすい。一方、本工程で得られるような粗粉碎されたブロック体であれば、結晶品質の劣化のみならず、工程間（例えば粉碎工程から

焼成工程)のハンドリングまたは保管過程で生じる特性劣化を抑制できる。また、例えば、微粉碎化を行わないことにより、ジルコニアボールのような粉碎媒体からの不純物の混入を避けることができる。

[0064] チッピングによって発生した細かい粒子は、例えば、メッシュを通過させることによって除去されてもよい。これにより、簡単に細かい粉体粒子を除去できる。細かい粉体粒子を例えばふるい分けによって除去することにより、最終的に得られる固体電解質の特性を向上させることができる。

[0065] 粗粉碎によって得られたハロゲン化物のブロック体は、表層側が所望のハロゲン化物以外の析出物で変色（例えば、黒色）していることがある。例えば焼成過程で溶融させた場合、溶融しなかった不純物（酸化物または別の組成物）が半田スラッジ状に、溶融表面に膜状に浮いて析出したり、または、焼成過程の反応ガスまたは蒸発成分が、冷却過程で降り落ちたりして異物成分が固まったものである。このような異物成分は、イオン伝導率が低いため、その生成を抑制するか、除去することが望ましい。例えば、細長い円筒形のサヤを用いて、析出する開口面積を小さくすることにより、ハロゲン化物が露出する面積が低減され、表面に析出する相の影響を低減できる。例えば、本発明者らの研究によると、例えば真比重が2.0から2.5 g/cm³程度であるハロゲン化物の場合、ハロゲン化物の質量（単位はg）に対する容器（例えば、サヤ）の開口面積（単位はcm²）の比率を、例えば0.5以下にすることにより、表層の析出相の影響を低減できる。このようなサヤへの仕込み質量条件を、合成工程および焼成工程に適用することにより、異物層を低減できる。また、ブロック体であれば、異物層だけを研磨して除去することができる。研磨は、表層だけでなく、サヤとの接触面でもよい。

[0066] このように、ブロック体の異物を抑制したり、除去したりすることにより、より均質な固体電解質を得ることができ、高いイオン伝導率を得ることができる。

[0067] (焼成工程S300)

焼成工程S300においては、ハロゲン化物を焼成する。焼成工程S300

0は、粉碎工程S200の後に実施される。

- [0068] 合成工程S100において説明された焼成の場合と同様に、例えば緻密質なアルミナ製容器に粗粉碎したハロゲン化物を収める。このとき、収められるブロック体の方向性（例えば、表裏）は、ランダムであることが望ましい。合成工程S100で生じた、表裏の組成差がランダム化され、さらに焼成工程S300で拡散、溶融されることによって均質化が進む。サヤと、サヤへ仕込むハロゲン化物のブロック体は、合成工程S100の焼成と同じく、ハロゲン化物の質量 W （単位は g ）に対する容器（例えば、サヤ）の開口面積 S （単位は cm^2 ）の比率（ S/W ）が例えば0.5以下になるようにして焼成するのがよい。例えば、上述の細長いサヤ（SSA-Hアルミナ材質、 $\phi 90mm$ 、高さ $150mm$ ）に、 $250g$ のハロゲン化物を仕込む。この場合、 $S/W=0.26$ である。ハロゲン化物の種々の真比重が、おおよそ 2.0 から $2.5g/cm^3$ であるが、 S/W の値が 0.5 以下となるような範囲で焼成すれば、表層の異物層を抑制できる。
- [0069] 焼成は、例えば、不活性ガス雰囲気中で行われる。
- [0070] 焼成温度は、例えば、 300 以上かつ $600^\circ C$ 以下である。
- [0071] 焼成時間は、例えば、 1 時間以上かつ 20 時間以下である。
- [0072] 焼成工程S300における焼成では、一般的な雰囲気焼成炉を使用できる。不活性ガスは、合成工程S100で説明されたように、ガスが直接サヤの壁面へあたらないように、炉内へ間接的に、炉底から上側へ遮蔽板を介して回り込ませて導入するのがよい。これにより、合成工程S100において合成されずに残った原料であって、焼成工程前のハロゲン化物に含まれていた原料を、焼成工程S300において均質に合成反応させることができ、例えば不要な反応ガス成分が冷却して固体化した残渣が、固体電解質へ残留するのを防止できる。
- [0073] サヤ内の温度分布は、合成工程S100で説明されたように、例えば、一般的な焼成炉の分布幅、例えば $30^\circ C$ 以内であってもよい。
- [0074] 第2実施形態による製造方法によれば、特殊な焼成炉を使用したり、また

は厳しい焼成温度制御をしたりすることもなく、均質な固体電解質を得ることができる。このような量産性に優れたプロセスにより、高いイオン伝導率を有するハロゲン化物固体電解質を合成できる。

[0075] サヤ内の温度分布については、例えば、測定箇所へ熱電対を載置し、ロガーを用いて焼成過程を通じてモニターすることにより、実際の合成時の温度分布を測定できる。

[0076] 焼成工程S300における焼成温度は、合成工程S100における焼成温度よりも高くてもよい。このような温度で加熱することにより、ハロゲン化物が溶融してブロック体相互の拡散性が向上するので、十分な均質化が実現できる。例えば、焼成工程S300における焼成過程の最高温度は、合成工程S100における焼成過程の最高温度よりも、5℃以上高くてもよい。これにより、合成工程S100で得られたブロック体が再溶融しやすくなるため、ブロック体相互間など、サヤ内において長距離の拡散が促進されてより均質なハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0077] 最終的に得られる固体電解質の質量減少率を100%としたときの、焼成工程S300における反応率が、10%以下であってよい。すなわち、最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、焼成工程S300における減少質量D3の割合P2が、10%以下であってもよい。ここで、焼成工程S300における減少質量D3は、粉碎工程S200の粉碎後かつ焼成工程S300の焼成前のハロゲン化物の質量からの、焼成工程S300において焼成された後のハロゲン化物の質量の差分である。また、割合P2は、 $(D3/D1) \times 100$ によって求められる。これにより、合成工程S100および粉碎工程S200が実施された後、不要な副反応物が除去された状態となり、焼成工程S300によって均質で高いイオン伝導率を有する固体電解質が得られる。なお、焼成工程S300において得られたハロゲン化物の質量には、合成されずに残った原料の質量も含まれる場合がある。

[0078] 焼成工程S300において使用できるサヤは、合成工程S100で説明し

たサヤと同じである。合成工程S100と焼成工程S300とで、同じサヤを使用してもよいし、互いに異なるサヤを使用してもよい。

[0079] サヤは、細長い形状であってもよい。サヤは円筒形であってもよい。サヤの内壁にアールが設けられていてもよい。このようなサヤは、回収性と剥離性に優れている。粉碎工程S200で粗粉碎したブロック体を、例えば細長いサヤ内に収め入れて焼成するとき、収めたハロゲン化物は、サヤ外壁（側壁と底）に接して囲まれるが、サヤ開口部だけが、外気に露出した状態となる。このように、上述のサヤ形状の使用により、露出面積を小さくするのがよい。これにより、ハロゲン化物の溶融体表層（すなわち、外気に暴露する面）に生成する半田スラッジ状の膜を抑制できる。なお、生成する半田スラッジ状の膜とは、溶融せず、表層に膜状に生成する不純物または析出相である。上述したように、例えば、ハロゲン化物の質量 W （単位は g ）に対する容器の開口面積 S （単位は cm^2 ）の比率が、 $S/W \leq 0.5 (cm^2/g)$ を満たすようにするとよい。これにより、均質で余計な析出相が抑制されたハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0080] 第2実施形態による製造方法においては、合成工程S100ですでにハロゲン化物の大半が、一次合成済である。したがって、焼成工程S300においては、反応ガスの発生は、残渣または反応残り成分を除きほとんどない。このため、ガスが抜けにくいような開口面積の小さい形態の容器を用いて大量焼成してもよい。このような焼成であっても、均質的な合成反応を量産的に生じさせることができる。

[0081] 焼成工程S300で用いるサヤは、合成工程S100で説明されたように、溶融体が浸透しない緻密質なアルミナ製の細長い形状の耐熱性容器が適する。このようなサヤを用いることで、表層析出層の抑制のみならず、冷却時の溶融体が体積収縮に伴って剥離し、サヤからの分離、回収が容易になる。例えば、99%以上の回収率でハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0082] サヤの形状の円筒形以外の例は、角柱状または瓢箪状である。サヤの材質としては、アルミナ以外にも、SiCなどのような、緻密質で、耐熱性を有

し、かつ熱容量の小さいものが用いられ得る。

[0083] (第3実施形態)

以下、第3実施形態による製造方法が説明される。第2実施形態において説明された事項は、省略され得る。

[0084] 図2は、第3実施形態による固体電解質の製造方法を示すフローチャートである。

[0085] 第3実施形態による製造方法においては、第2実施形態による製造方法に加えて、第2粉碎工程S400および第2焼成工程S500をさらに含む。第2粉碎工程S400は、焼成工程S300の後に実施される。第2焼成工程S500は、第2粉碎工程S400の後に実施される。

[0086] 第3実施形態による製造方法によれば、第2実施形態による製造方法と同様に、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質のような、MおよびXの含有割合の変動係数が低減されたハロゲン化物固体電解質が得られる。このように、第3実施形態による製造方法によれば、第2実施形態による製造方法と同様に、組成変動が抑制されて、均質なハロゲン化物固体電解質が得られる。第3実施形態による製造方法では、第2実施形態による製造方法に加えて、さらなる粉碎工程および焼成工程が実施されるので、より組成変動が抑えられた固体電解質を得ることができる。したがって、第3実施形態による製造方法によれば、得られる固体電解質のイオン伝導率をさらに高めることができる。

[0087] 第2粉碎工程S400は、粉碎工程S200と同様に、粗粉碎を行う工程である。第2焼成工程S500は、焼成工程S300と同様に、焼成を行う工程である。

[0088] 第2焼成工程S500における焼成温度は、焼成工程S300における焼成温度よりも、5℃以上高いことが望ましい。これにより、焼成工程S300で得られた溶融ブロック体を再び溶融させることができ、均質化をさらに促進できる。

[0089] (第4実施形態)

以下、第4実施形態による製造方法が説明される。第2実施形態において説明された事項は、省略され得る。

- [0090] 第4実施形態による製造方法は、第2実施形態による製造方法に加えて、(D)ハロゲン化物を研磨処理すること、をさらに含む。以下、上記(D)が「研磨工程」と記載される。
- [0091] 図3は、第4実施形態による固体電解質の製造方法を示すフローチャートである。図3に示された製造方法では、研磨工程S600は、焼成工程S300の後に実施される。
- [0092] 第4実施形態による製造方法によれば、第2実施形態による製造方法と同様に、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質のような、MおよびXの含有割合の変動係数が低減されたハロゲン化物固体電解質が得られる。このように、第4実施形態による製造方法によれば、第2実施形態による製造方法と同様に、組成変動が抑制されて、均質なハロゲン化物固体電解質が得られる。第4実施形態による製造方法では、第2実施形態による製造方法に加えて、さらに研磨工程S600が実施されるので、より組成変動が抑えられた固体電解質を得ることができる。したがって、第4実施形態による製造方法によれば、得られる固体電解質のイオン伝導率をさらに高めることができる。
- [0093] 研磨工程S600では、合成したハロゲン化物固体電解質のブロック体に対し、研磨処理が行われる。これにより、例えば、ブロック体の表層に半田スラッジ状の不純物の膜または反応残渣が存在する場合であっても、これらが除去される。
- [0094] 研磨には、ダイヤモンドやすりまたは鉄工やすりが使用されてもよい。例えば、不純物の混入を避けることができるものであれば、研磨処理の手段として使用できる。研磨により、不要な成分を除去できるため、高いイオン伝導率の固体電解質を得ることができる。
- [0095] 研磨は、ブロック体の表層に限定されるものではなく、サヤとの接触面に反応層がある場合は、その除去を目的に行ってもよい。

[0096] 合成工程S100で得られたハロゲン化物に研磨処理をしてもよい。すなわち、研磨工程S600は、焼成工程S300の後ではなく、合成工程S100と粉碎工程S200との間で実施されてもよい。あるいは、合成工程S100と粉碎工程S200との間、および、焼成工程S300の後の両方で、研磨工程S600が実施されてもよい。

[0097] (第5実施形態)

以下、本開示の第5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。

[0098] 第5実施形態では、第1実施形態による固体電解質が用いられた電池が説明される。

[0099] 第5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を含有する。

[0100] 第5実施形態による電池は、第1実施形態による固体電解質、すなわち向上したイオン伝導率を有する固体電解質を含有するため、優れた充放電特性を有する。当該電池は、全固体電池であってもよい。

[0101] 図1は、第5実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0102] 第5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。

[0103] 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。

[0104] 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、固体電解質である。

[0105] 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。

[0106] 固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質を含む粒子であ

る。固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質からなる粒子、または、第1実施形態による固体電解質を主たる成分として含有する粒子であってもよい。ここで、第1実施形態による固体電解質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である粒子を意味する。

[0107] 固体電解質粒子100は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下のメジアン径を有していてもよく、0.5 μm 以上かつ10 μm 以下のメジアン径を有していてもよい。この場合、固体電解質粒子100は、より高いイオン伝導性を有する。

[0108] 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。

[0109] 正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ または LiCoO_2 である。

[0110] 本開示において、化学式中の表記「(A, B, C)」は、「A、B、およびCからなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。例えば、「(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」と同義である。

[0111] 正極活物質粒子204は、0.1 μm 以上かつ100 μm 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 μm 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 μm 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。

- [0112] 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。
- [0113] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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以下であっててもよい。
- [0114] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、正極201は、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。
- [0115] 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である。電解質層202は、固体電解質層であっててもよい。
- [0116] 電解質層202は、第1実施形態による固体電解質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とは異なる固体電解質のみから構成されていてもよい。
- [0117] 第1実施形態による固体電解質とは異なる固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、または 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。このように、第1実施形態による固体電解質とは異なる固体電解質は、ハロゲン元素を含む固体電解質、すなわち、ハロゲン化物固体電解質であっててもよい。
- [0118] 以下、第1実施形態による固体電解質は、第1固体電解質と呼ばれる。第1実施形態による固体電解質とは異なる固体電解質は、第2固体電解質と呼ばれる。
- [0119] 電解質層202は、第1固体電解質だけでなく、第2固体電解質を含有していてもよい。電解質層202において、第1固体電解質および第2固体電解質が均一に分散していてもよい。第1固体電解質からなる層および第2固体電解質からなる層が、電池1000の積層方向に沿って積層されていても

よい。

- [0120] 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。
- [0121] 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。
- [0122] 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。
- [0123] 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。
- [0124] 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。
- [0125] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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。

- [0126] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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。
- [0127] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、イオン伝導性、化学的安定性、および電気化学的安定性を高める目的で、第2固体電解質を含有していてもよい。
- [0128] 上述されたように、第2固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。
- [0129] 第2固体電解質として用いられるハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、または 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。
- [0130] 第2固体電解質として用いられるハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{Y}_r\text{Z}_6$ により表される化合物である。ここで、 $p+m'+q+3r=6$ 、および $r>0$ が充足される。 Me は、 Li および Y 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つの元素である。 m' の値は、 Me の価数を表す。 Z は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも1つである。「半金属元素」とは、 B 、 Si 、 Ge 、 As 、 Sb 、および Te である。「金属元素」とは、周期表1族から第12族中に含まれる全ての元素（ただし、水素を除く）、および周期表13族から第16族に含まれる全ての元素（ただし、 B 、 Si 、 Ge 、 As 、 Sb 、 Te 、 C 、 N 、 P 、 O 、 S 、および Se を除く）である。ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導率を高めるために、 Me は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Al 、 Ga 、 Bi 、 Zr 、 Hf 、 Ti 、 Sn 、 Ta 、および Nb からなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。
- [0131] 第2固体電解質は、硫化物固体電解質であってもよい。
- [0132] 硫化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、または Li_1

$\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0133] 第2固体電解質は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0134] 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。

[0135] 第2固体電解質は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。

[0136] 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。

[0137] 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、イオン伝導率をより高めることができる。

[0138] 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。

[0139] 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。

- [0140] 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。
- [0141] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、または1, 3-ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒の例は、1, 2-ジメトキシエタンまたは1, 2-ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、 γ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で使用されてもよい。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。
- [0142] 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。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 /リットル以下である。
- [0143] 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。
- [0144] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

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

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

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

[0145] 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。

[0146] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0147] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤を含有していてもよい。

[0148] 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。

[0149] 正極201および負極203から選択される少なくとも1つは、電子伝導性を高める目的で、導電助剤を含有していてもよい。

[0150] 導電助剤の例は、

(i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、

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

(iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

(iv) フッ化カーボン、

(v) アルミニウムのような金属粉末類、

(vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、

(vii) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

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

[0151] 第5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。

[0152] 第5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。

[0153] (他の実施形態)

以上、本開示に係る固体電解質、固体電解質の製造方法、および電池について、実施形態に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施形態に限定されるものではない。

[0154] 例えば、上記第2から第4実施形態による製造方法では、固体電解質をサ

ヤに入れて焼成していたが、これに限らない。例えば、ロータリーキルンまたはスプレードライのように粉体を噴霧しての熱処理等、各種の焼成プロセスによって合成してもよい。

実施例

[0155] 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。

[0156] サンプル1から19の固体電解質が製造された。サンプル1は比較例に相当し、合成工程後の粉砕工程および焼成工程の両方が実施されなかった。サンプル2は比較例に相当し、合成工程後、粉砕工程を行わずに焼成工程が実施された。サンプル3から19は実施例に相当し、合成工程、粉砕工程、および焼成工程の全てが実施された。以下、本実施例において実施された合成工程、粉砕工程、および焼成工程について詳しく説明する。また、サンプル1から19について、各工程における具体的な条件は、表1に示されている。

[0157] (合成工程)

出発原料として、 LiCl 、 NH_4Cl 、 LiBr 、および Y_2O_3 の、化学的に高純度な粉末を準備した。続いて、合成後の組成が、 $\text{Li}_3\text{Y}(\text{Cl}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ となるように、出発原料を $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ の露点を有するドライルームで秤量した。

[0158] -85 から -75°C の露点を有するアルゴン雰囲気グローブボックス内でメノウ乳鉢を用いて、約30分間、混合した原料を乳棒で均一になるように混合した。

[0159] 高純度(SSA-H)アルミナ質の円筒サヤ(直径 ϕ 40mm、高さ120mm)に、混合された原料を約50g入れた。S/Wの値は、約0.256であった。反応ガスが抜けやすくなるように、サヤ上面外縁部にスペーサー(厚み5から10mm)を載置して、異物の落下防止と、熔融体の突沸状の飛沫飛散を抑制するフタを載せた。次いで、焼成炉の中央部分に3つのムライト製の気孔率約20%の熱容量の小さいツクの上へサヤを載置し、5つ

のサヤを炉の中央に集めて焼成した。ツクは、長さ10mm、幅10mm、高さ10mmであった。1つのサヤの下に3つのツクを置き、炉底からサヤを浮かした。サヤ底にもヒータ熱（すなわち、輻射熱）および不活性ガスが回り込むようにした。炉の扉を閉めて密閉した後、窒素ガスを炉底の導入口から、1から3L/minで流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、焼成が終了するまでガスをフローし続けた。なお、ガス導入口とサヤの間の中点あたりに、厚み3mmの気孔率20%の熱容量の小さいムライト製の板を載置して、導入ガスがサヤへ直接当たらないように部分的に遮蔽した。なお、ガス導入口とサヤとの間の距離は、約10cmであった。表1に示されているように、サンプル1から14については、焼成温度は450℃であり、この温度を2時間保持した後、室温まで約100℃/hで冷却して焼成した。なお、焼成温度は、サヤ内の実温であった。

[0160] なお、サンプル15から19では、焼成温度を470℃とした。ハロゲン化物の融点は約350℃であった。ハロゲン化物を融点以上で焼成したため、溶融した後に固体化した白色半透明のブロック体として得られた。この合成工程における焼成後の質量減少率は、おおよそ30%であり、これが合成反応で排出された量（すなわち、副生成物としての反応ガスの量）であった。この質量減少率から、最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、合成工程における減少質量D2の割合P1を求めると、約90から100%であった。したがって質量減少の観点では、最終合成物の90から100%にまで反応が進行していたことになる。

[0161] （粉砕工程）

グローブボックス内において、サヤ内にあるブロック状のハロゲン化物をノミで粗く砕き、サヤから回収した。この後、サヤから取り出した粗粉砕ブロックを回収し、不活性ガスで封止した。なお、サンプル1および2では、粉砕工程は実施されなかった。この粗粉砕によって得られたブロック状のハロゲン化物の平均粒径は、表1に示されている。なお、粉砕後のブロック状のハロゲン化物の平均粒径は、上述の方法、すなわち、ハロゲン化物の粒子

が少なくとも100個存在する大きさを一視野として粉碎物を光学顕微鏡によって観察し、得られた顕微鏡像において粒径が大きいものから順に50個の粒子を選択して粒径を測定し、得られた測定値から平均値を求めることによって得られた。なお、ハロゲン化物の粒子の粒径は、ハロゲン化物の粒子の顕微鏡像について、その面積から円としたときの直径と定義した。

[0162] (焼成工程)

合成工程と同じ雰囲気焼成炉を使用した。サヤは、合成工程と同じ、緻密な高純度アルミナ質の材料で、形状が $\phi 90$ の円筒、高さ180mmのものを使用し、粉碎工程で得られたブロック体を約160g入れた。S/Wの値は、約0.41であった。サヤの上までほぼ充填されている状態であった。合成工程と同様にスペーサーを使って、サヤのフタとサヤとの間に約5mmの隙間を設けて、窒素フロー（流量は、合成工程と同じ）雰囲気中で焼成した。サンプル2から11では、焼成温度は、合成工程よりも5℃以上高い455℃に設定し、2時間保持した後、100℃/hで常温まで降温してから炉から取り出した。サンプル13、14、および16から19でも、表1に示すように、焼成温度は合成工程時よりも高い温度に設定した。

[0163] サンプル12および15では、合成工程と同じ温度で焼成した。サンプル1では、焼成工程は実施されなかった。

[0164] また、各サンプルについて、表1に示すように、S/Wの値を、種々の仕込み重量と、サヤ形状を用いて変化させ、サヤのフタ無しおよび遮蔽板の有無の実験も行った。遮蔽板は、ガス導入口とサヤの間の板である。

[0165] 焼成工程における質量減少率は、焼成温度に依存せず、約0から3%であった。合成工程での質量減少率30%と比較すると、合成反応の残成分は、0から10質量%と見積もられた。すなわち、焼成工程における上記の質量減少率から、最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、焼成工程における減少質量D3の割合P2を求めると、約0から10%であった。このように、大半の合成反応、すなわち約90から100%は、合成工程でなされていたことが確認された。

[0166] 以上のように、合成工程では、90%以上の合成反応が進行し、粉碎工程でブロック体が粗粉碎され、焼成工程で、組成差を拡散して均質化しつつ微量残成分（例えば、10%以下）の合成反応が進行したと考えられる。このような一連の製造方法によって、高いイオン伝導性を有するハロゲン化物固体電解質が得られたと考えられる。

[0167] (研磨工程)

サンプル18については、合成工程後に研磨工程が実施された。また、サンプル19については、合成工程後および焼成工程後に研磨工程が実施された。研磨は、目視で変色（灰色から黒色）が認められたハロゲン化物の表層を、約400から500 μm の深さを金属やすりを用いて研磨することによって行われた。

[0168] (ハロゲン化物固体電解質の評価)

合成したハロゲン化物固体電解質のブロック体を、メノウ乳鉢で約10分間、粉碎した。このようにして、約10から50 μm のハロゲン化物固体電解質の粉末を得た。このとき、粗い粉体は、SUSの100メッシュをパスさせて分離除去した。次いで、粉末X線回折により、結晶相を評価した。イオン伝導率については、直径10mmの金型へハロゲン化物固体電解質の粉末を収め、1軸油圧プレスを使用して、圧力約3t/cmで得られた圧粉体試料における、面積、厚みおよび室温のインピーダンス特性からイオン伝導率を算出した。インピーダンスの測定は、圧力の加圧下、常温で行った。インピーダンス測定は、測定周波数が10Hzから10MHz、測定電圧が1V_{rms}で、無DCバイアス下で行われ、ケーブルおよび測定治具の電気長のズレは、オフセットして評価した。

[0169] 以上のうち、イオン伝導率のレベルが互いに異なるサンプルについて微細組織内の組成を調べた。組成解析は、組織が焼成状態のままのブロック体に対し、EPMAを使用して評価された。ハロゲン化物固体電解質のサンプルをイオンポリッシャで研磨した。この研磨は、凹凸の組成検出感度への影響を低減させるために行われた。その研磨断面を、スポット径 ϕ 1 μm の設定

にて点分析を行った。ランダムに20個のスポットを測定し、組成構成を各成分の原子%で得た。得られた各ポイントの値から、MおよびXの原子の含有割合の平均値 (A_M 、 A_X)、標準偏差 (σ_M 、 σ_X)、および変動係数 (σ_M/A_M 、 σ_X/A_X) を算出した。組成の変動が大きいものとは、標準偏差が大きいものである。また、平均値の異なるサンプルおよび元素間の比較がしやすいように、標準偏差を平均値で規格化した変動係数 (σ_M/A_M 、 σ_X/A_X) も算出した。なお、酸素 (O) は、イオン伝導率の高い試料については、1または2ポイントしか検出されないため、平均値だけを記載し、標準偏差は記載していない。また、Liについては、EPMAでは解析できないため、記載していない。

[0170] 以上のようにして得られた結果が、表1に示されている。イオン伝導率レベルが互いに異なる8つのサンプルの組成変動について、表2に示されている。

[0171]

[表1]

サンプル番号	(A) 合成工程		(B) 粉碎工程 粉碎サイズ (平均粒径)	焼成条件 (温度-時間)	(C) 焼成工程		イオン伝導率 mS/cm	備考
	焼成条件 (温度-時間)	S/W cm ² /g			焼成条件 (温度-時間)	S/W cm ² /g		
1	450°C-2h	0.256	粉碎無	焼成無	—	—	1.45	
2	450°C-2h	0.256	粉碎無	455°C-2h	0.41	—	1.48	
3	450°C-2h	0.256	70 μm	455°C-2h	0.41	—	2.06	
4	450°C-2h	0.256	5.5mm	455°C-2h	0.41	—	2.12	
5	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	2.34	
6	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	サヤのフタ無	2.16	
7	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.41	遮蔽板無	2.01	
8	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.5	—	2.32	
9	450°C-2h	0.256	2.3cm	455°C-2h	0.6	—	1.94	
10	450°C-2h	0.5	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	2.31	
11	450°C-2h	0.6	2.3cm	455°C-2h	0.41	—	1.87	
12	450°C-2h	0.256	2.3cm	450°C-2h	0.41	—	2.02	
13	450°C-2h	0.256	2.3cm	460°C-2h	0.41	—	2.34	
14	450°C-2h	0.256	2.3cm	470°C-2h	0.41	—	2.31	
15	470°C-2h	0.256	2.3cm	470°C-2h	0.41	—	2.01	
16	470°C-2h	0.256	2.3cm	475°C-2h	0.41	—	2.19	
17	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	2.28	
18	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	2.3	表層を研磨(合成工程後)
19	470°C-2h	0.256	2.3cm	480°C-2h	0.41	—	2.35	表層を研磨(合成工程後) および焼成工程後

[0172] [表2]

サンプル番号	Y			Cl			Br			O ○含有割合の 平均値 (at.%)
	平均値 A_M (at.%)	標準偏差 σ_M (at.%)	変動係数 σ_M/A_M	平均値 A_X (at.%)	標準偏差 σ_X (at.%)	変動係数 σ_X/A_X	平均値 A_X (at.%)	標準偏差 σ_X (at.%)	変動係数 σ_X/A_X	
1	15.7	9.8	62.4	51.2	12.1	23.6	30.1	8.1	26.9	3.1
2	16.5	9.5	57.6	49.9	10.2	20.4	28.8	7.4	25.7	4.8
5	15	0.57	3.8	52.5	2.44	4.6	32.2	3.1	9.6	0.4
12	15.6	1.55	9.9	52.2	5.23	10.0	30.2	5.1	14.9	2.1
13	15.8	0.52	3.3	51.8	2.34	4.5	32	3.9	12.2	0.4
15	16.2	1.62	10.0	52.3	5.14	9.8	31.2	3.1	9.9	1.3
16	15.7	0.76	4.8	51.9	3.2	6.2	31.7	3.6	11.4	0.6
17	15.5	0.54	3.5	52.2	2.44	4.7	31.9	4.2	13.2	0.4

[0173] (考察)

表1および表2に示されるように、サンプル1のように合成工程だけでは、得られる固体電解質の組成変動が大きかった。サンプル1の固体電解質の変動係数は、Yについては62.4、Clについては23.6、およびBrについては26.9であり、実施例としてのサンプルの固体電解質と比較して、非常に大きかった。

[0174] 表2に示された全てのサンプルの固体電解質について、X線回折測定を行った。全てのサンプルの固体電解質も、 $Li_3Y(Cl_{0.6}Br_{0.4})_3$ で表される同様の結晶構造を有することが確認された。したがって、組成変動が大きいこと、すなわち元素MであるYと、元素XであるClおよびBrの変動係数が大きいことが、サンプル1の固体電解質のイオン伝導率が 1.45 mS/cm と低いことの原因であると考えられた。合成工程だけで、均一なハロゲン化物固体電解質を得ることは難しく、固体電解質内でも組成が不均一となり、組織内の特性ばらつきが大きくなってしまふと考えられる。

[0175] サンプル2のように、粉碎工程を省き、合成工程の後に焼成工程を実施した場合、すなわち合成工程で得られたブロックをそのまま再度焼成した場合、合成工程で形成された組成のバラツキは焼成工程によって解消されず、組成変動は大きいままであり、イオン伝導率の向上もほとんどみられなかった。

[0176] また、サンプル1および2の固体電解質では、出発原料の酸化イットリウム由来の酸素が検出された。これは、合成工程において均質に反応できなかったため、酸素成分が固体電解質内に残存したものと考えられた。なお、EPMAの点分析および元素マッピングにより、YおよびOは同一箇所から検出され、共存していた。このため、酸素は、 Y_2O_3 として存在していると考えられた。

[0177] 比較例であるサンプル1および2と比べ、実施例であるサンプル3から19では、合成工程、粉碎工程、および焼成工程がこの順で実施されたことにより、各成分の変動が抑制されて、高いイオン伝導率が示された。

- [0178] サンプル5をサンプル3および4と比較すると、粉砕工程において粉砕サイズを1cm以上とすることにより、イオン伝導率がより向上することがわかった。さらに、サンプル3から5を比較すると、粉砕サイズがより大きい方が、イオン伝導率がより向上する傾向にあることもわかった。このような粉砕工程の粉砕レベルに対するイオン伝導率の違いは、ブロック体の粉砕処理が、圧粉体の接合面、すなわち、粒子表層の結晶品質への衝撃作用によって影響を与えたことが原因であると考えられる。このため、粉砕工程では、結晶品質への影響が顕在化しにくい範囲で粗く粉砕するのが望ましく、サンプル5から19の結果から、粉砕サイズが1cm以上程度であれば、より高いイオン伝導率が得られると考えられる。なお、粉砕工程が実施されなかったサンプル2では、焼成工程時のブロック体が大きすぎたため、ブロック体間の組成の拡散が乏しくなり、イオン伝導率が低かったと考えられる。これらの結果から、粉砕工程の粗粉砕サイズは、均質拡散効果によって高いイオン伝導率が得られる観点から、1から3cmが望ましいと考えられる。
- [0179] 合成工程および焼成工程における焼成条件は、サンプル5、12、13、および14では、合成工程450℃に対し、焼成工程450から470℃であった。また、サンプル15から17では、合成工程470℃に対し、焼成工程の470℃または480℃であった。これらのサンプルの比較からわかるように、焼成工程での焼成温度が合成工程での焼成温度よりも5℃以上高い場合、イオン伝導率がより向上することがわかった。これは、合成工程で生じた組成変動が、焼成工程での焼成において溶融体となって拡散が促進されて均質化できたためと考えられる。
- [0180] 焼成工程において、サヤのフタの有無、およびガス導入口の遮蔽板有無の効果は、サンプル5から7の結果を比較することによって確認できる。サンプル5および6を比較すると、焼成時にサヤのフタがあることにより、焼成後の冷却時に、反応ガス成分が排出されずに残留して漂っていたものが固体電解質へ混入することを抑制できるので、イオン伝導率がより向上したと考えられる。また、サンプル5および7を比較すると、焼成時に遮蔽板がある

ことにより、サヤの温度分布がより均一となってより均質に反応が進むため、イオン伝導率がより向上したと考えられる。

[0181] 焼成したブロック体の表面を研磨してもよく、その研磨による効果は、サンプル17に対する、18および19の結果から確認できる。研磨は、目視で変色（灰色から黒色）が認められた表層、すなわち焼成時の露出面を、約400から500 μm の深さを研磨することによって行われた。このような研磨工程をさらに実施することにより、イオン伝導率をより向上させることができた。表面の変色部には、不純物が存在していると考えられる。したがって、このような研磨により、ブロック体の表層に存在する不純物を除去できるので、組成変動がより解消され、イオン伝導率が向上したと考えられる。なお、本実施例においては、研磨による改善効果はあまり大きくない。しかし、例えば、正常部の量が少ない構成のブロックになるほど、改善は顕在化するため、研磨は簡易的で有効な手段である。例えば、この変色は、多ポイントの組成解析の結果から、統計的に、平均組成および標準偏差 σ で表現すると、正規分布（平均組成 $\pm 3\sigma$ の範囲内）から外れた組成と表現できる。なお、ここでの平均組成とは、固体電解質を構成する各元素の含有割合の平均値のことを意味する。また、正規分布から外れた組成とは、つまり、平均組成 -3σ 未満、および、平均組成 $+3\sigma$ 超と表現できる。平均組成から $\pm 3\sigma$ を外れた組成領域（すなわち、変色部）を除去することにより、イオン伝導率はより改善すると考えられる。

[0182] 表2に示されるように、ブロック体の微細組織レベルの組成の変動と、イオン伝導率とは密接な関係があり、構成元素MおよびXの含有割合の変動係数がより小さいものと、酸素検出量のより小さいものが高いイオン伝導率を示すことがわかった。なお、本実施例において、酸素は酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）として析出し、また、高濃度で検出されるBrも、主に表層に存在していた。例えば2.0mS/cm以上の高いイオン伝導率は、変動係数が、 $Y \leq 10$ 、 $Cl \leq 10$ 、 $Br \leq 15$ のときに得られた。このとき、酸素検出量（すなわち、酸素含有割合の平均値）は、2.5原子%以下であった。

これに対して、構成元素MおよびXの含有割合の変動係数が大きいサンプル1および2では、イオン伝導率が1.5 mS/cm未満であり、イオン伝導率が低かった。

[0183] 以上より、本開示の製造方法により、組成変動が抑制されて均質化し、高いイオン伝導率を有するハロゲン化物固体電解質が得られることがわかった。本開示の固体電解質は、Mの含有割合の変動係数 ≤ 10 、Xの含有割合の変動係数 ≤ 15 、に抑制することにより、高いイオン伝導率が得られる。また、不純物としての酸素量が2.5原子%以下に抑制されることにより、より高いイオン伝導率が得られる。

産業上の利用可能性

[0184] 本開示の固体電解質および固体電解質の製造方法は、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。

符号の説明

- [0185] 100 固体電解質粒子
101 固体電解質の粉末
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
1000 電池

請求の範囲

[請求項1]

Li、M、およびXを含む固体電解質であって、

前記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1つであり、

前記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つであり、

前記固体電解質において、

前記Mの含有割合の変動係数が10以下であり、かつ

前記Xの含有割合の変動係数が15以下である、

固体電解質であり、

ここで、前記固体電解質における前記Mおよび前記Xの含有割合の変動係数は、次の方法で求められる：

前記固体電解質について、前記Mの含有割合の平均値 A_M および標準偏差 σ_M と、前記Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X と、を求め、

前記Mの平均値 A_M および標準偏差 σ_M を用いて前記Mの含有割合の変動係数を求め、前記Xの含有割合の平均値 A_X および標準偏差 σ_X を用いて前記Xの含有割合の変動係数を求める。

[請求項2]

前記固体電解質において、Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合の平均値が、2.5原子%以下である、請求項1に記載の固体電解質であり、

ここで、Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合の平均値は、次の方法で求められる：

前記固体電解質について、スポット径が $1\ \mu\text{m}$ である任意の20個のスポットを設定し、各スポットについて電子線マイクロアナライザーにより、Li原子を除く全ての原子の合計に対するO原子の含有割合を求め、

次に、前記20個のスポットにおけるO原子の前記含有割合の結果

から、O原子の前記含有割合の平均値を求める。

[請求項3] 電子線マイクロアナライザーによって求められる前記Mの原子の含有割合が、以下の式(1)を満たす、

$$A_M - 3\sigma_M \leq M \text{の原子の含有割合} \leq A_M + 3\sigma_M \quad \dots (1)$$

請求項1または2に記載の固体電解質。

[請求項4] 電子線マイクロアナライザーによって求められる前記Xの原子の含有割合が、以下の式(2)を満たす、

$$A_X - 3\sigma_X \leq X \text{の原子の含有割合} \leq A_X + 3\sigma_X \quad \dots (2)$$

請求項1から3のいずれか一項に記載の固体電解質。

[請求項5] (A) Li、M、およびXを含むハロゲン化物を合成することと、
(B) 前記ハロゲン化物を粉砕することと、
(C) 前記ハロゲン化物を焼成することと、
を含み、

前記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1つであり、

前記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つであり、

前記(A)、前記(B)、および前記(C)がこの順で実施される、
固体電解質の製造方法。

[請求項6] 前記(A)において、前記ハロゲン化物は、原料をメカノケミカルミリングの方法によって反応させることによって合成される、
請求項5に記載の製造方法。

[請求項7] 前記(A)において、前記ハロゲン化物は、原料の混合物の焼成により合成される、
請求項5に記載の製造方法。

[請求項8] 前記(B)において、前記ハロゲン化物は、得られる粉砕物が1 cm以上の平均粒径を有するように粉砕される、

請求項5から7のいずれか一項に記載の製造方法であり、

ここで、前記平均粒径は、前記ハロゲン化物の粉碎物について、前記ハロゲン化物の粒子が少なくとも100個存在する大きさを一視野として前記粉碎物を光学顕微鏡によって観察し、得られた顕微鏡像において粒径が大きいものから順に50個の粒子を選択して粒径を測定し、得られた測定値から求められる値である。

[請求項9] 前記(C)において、前記ハロゲン化物は、容器に入れられて焼成され、

前記ハロゲン化物の質量(単位はg)に対する前記容器の開口面積(単位は cm^2)の比率は、0超かつ0.5以下である、
請求項5から8のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] (D)前記ハロゲン化物を研磨処理すること、をさらに含む、
請求項5から9のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、前記(A)における減少質量D2の割合P1が、90%以上である、
請求項5から10のいずれか一項に記載の製造方法であり、

ここで、

前記(A)における減少質量D2は、前記(A)における合成前の原料の総質量からの、前記(A)において合成された前記ハロゲン化物の質量の差分であり、

前記割合P1は、 $(D2/D1) \times 100$ によって求められる。

[請求項12] 最終的に得られる固体電解質の、原料の総質量からの減少質量D1に対する、前記(C)における減少質量D3の割合P2が、10%以下である、請求項5から11のいずれか一項に記載の製造方法であり、

ここで、

前記(C)における減少質量D3は、前記(B)の粉碎後かつ前記

(C) の焼成前の前記ハロゲン化物の質量からの、前記 (C) において焼成された後の前記ハロゲン化物の質量の差分であり、

前記割合 P 2 は、 $(D 3 / D 1) \times 100$ によって求められる。

[請求項13] 前記 M は、Y を含む、

請求項 5 から 1 2 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記 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 つを含む、

請求項 5 から 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 正極、

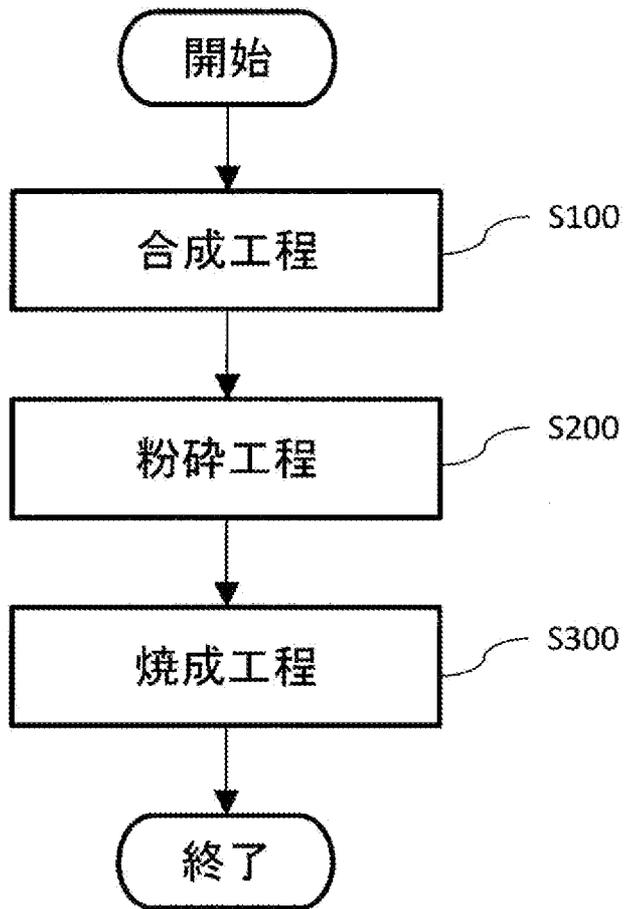
負極、および

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、

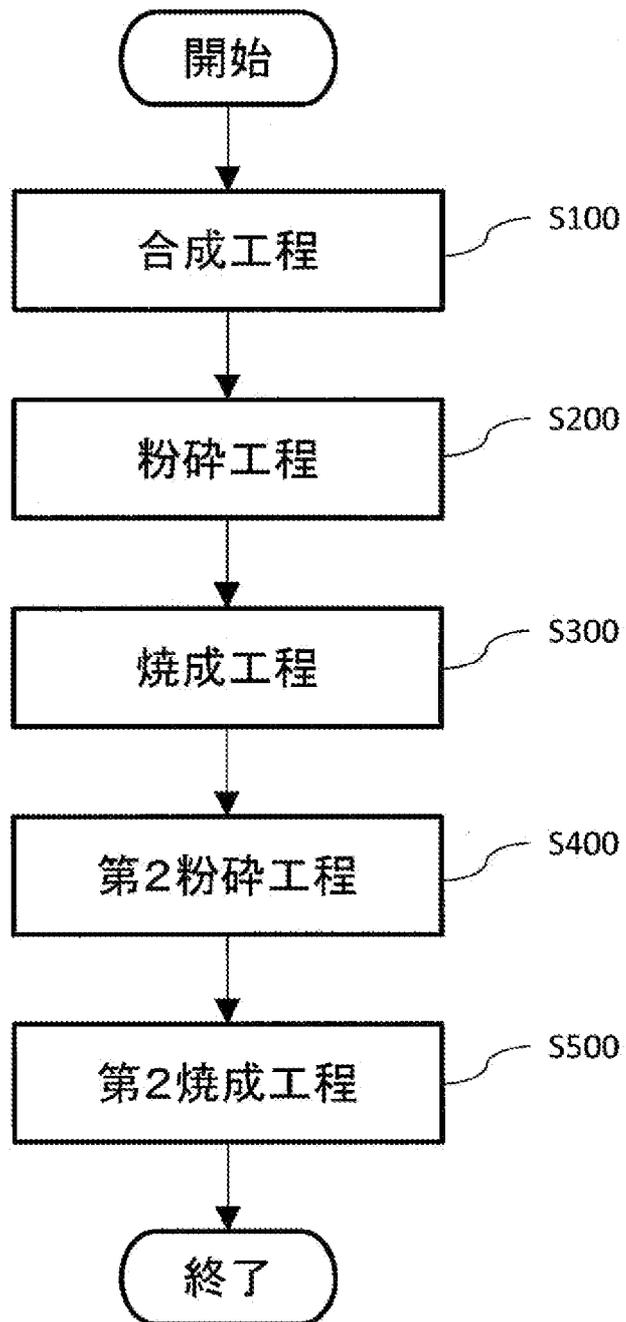
前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択される少なくとも 1 つは、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固体電解質を含有する、

電池。

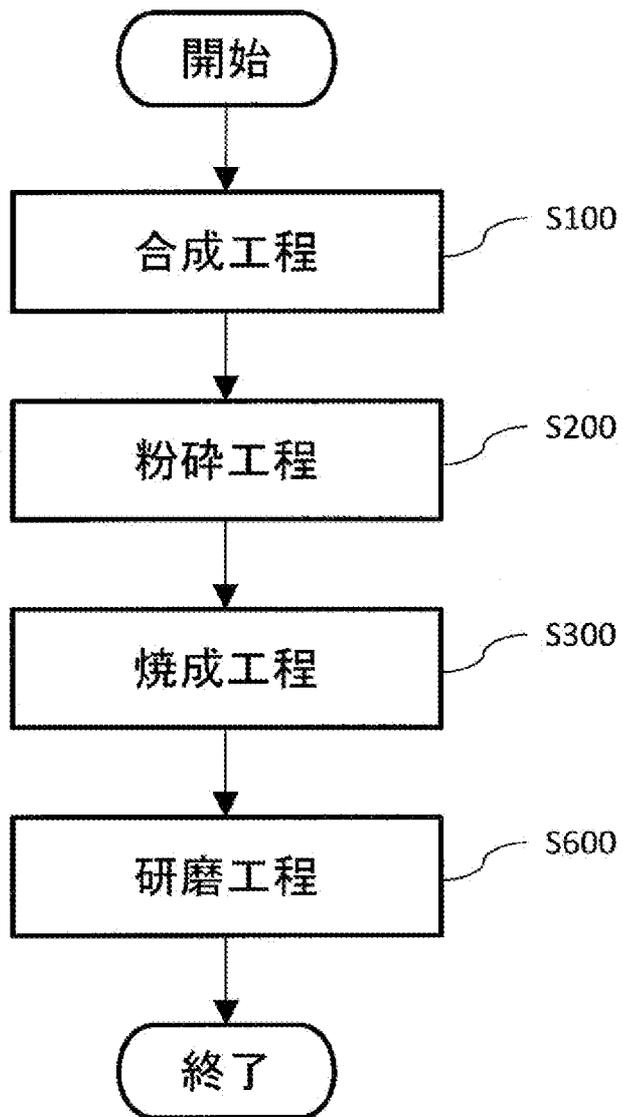
[図1]



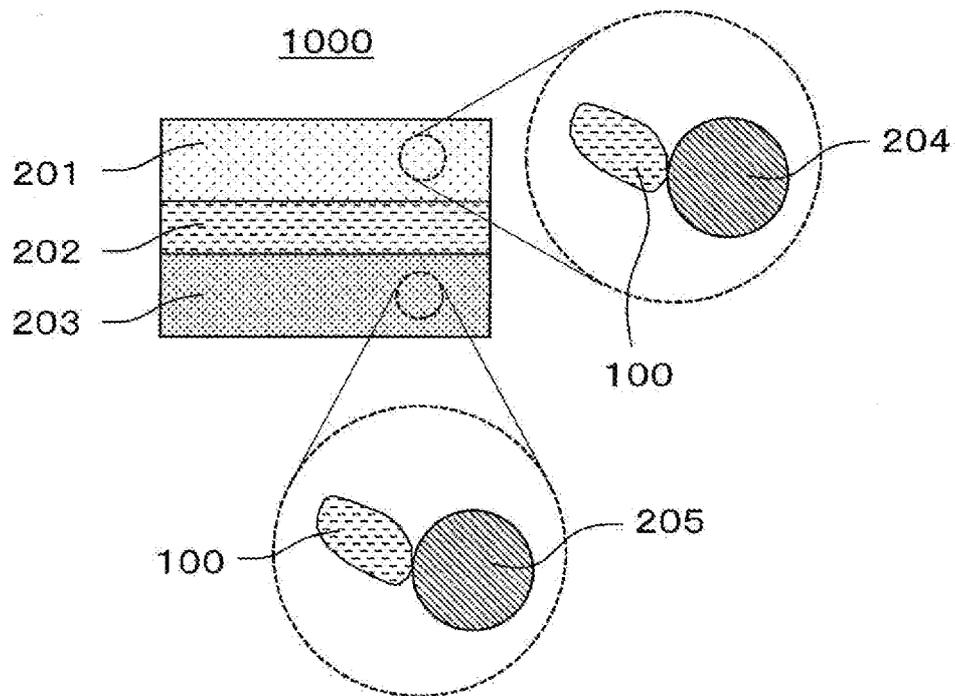
[図2]



[図3]



[図4]



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

DECLARATION OF NON-ESTABLISHMENT OF INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 17(2)(a), Rules 13ter.1(c) and (d) and 39)

Applicant's or agent's file reference P1038750W001	IMPORTANT DECLARATION	Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 05 April 2022 (05.04.2022)
International application No. PCT/JP2022/006556	International filing date (<i>day/month/year</i>) 18 February 2022 (18.02.2022)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 10 May 2021 (10.05.2021)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01M 10/05(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/05; H01B13/00 Z		
Applicant PANASONIC IP MAN CO LTD		

This International Searching Authority hereby declares, according to Article 17(2)(a), that **no international search report will be established** on the international application for the reasons indicated below.

1. The subject matter of the international application relates to:
 - a. scientific theories
 - b. mathematical theories
 - c. plant varieties
 - d. animal varieties
 - e. essentially biological processes for the production of plants and animals, other than microbiological processes and the products of such processes
 - f. schemes, rules or methods of doing business
 - g. schemes, rules or methods of performing purely mental acts
 - h. schemes, rules or methods of playing games
 - i. methods for treatment of the animal body by surgery or therapy
 - j. methods for treatment of the animal body by surgery or therapy
 - k. diagnostic methods practised on the human or animal body
 - l. mere presentations of information
 - m. computer programs for which this International Searching Authority is not equipped to search prior art
2. The failure of the following parts of the international application to comply with prescribed requirements prevents a meaningful search from being carried out:

<input checked="" type="checkbox"/> the description	<input checked="" type="checkbox"/> the claims	<input type="checkbox"/> the drawings
---	--	---------------------------------------
3. A meaningful search could not be carried out without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:
 - furnish a sequence listing in the form of an Annex C/ST.25 text file, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it; or the sequence listing furnished did not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions.
 - furnish a sequence listing on paper or in the form of an image file complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it; or the sequence listing furnished did not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions.
 - pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rule 13ter.1(a) or (b).
4. Further comments:

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

The present invention relates to improving the ion conductivity of a solid electrolyte by reducing the coefficient of variation of the content ratio of elements M and X.

However, it cannot be understood what basis is for the content ratio, that is:

- whether it is based on all elements constituting a solid electrolyte;
- whether it is based on all elements, other than Li, constituting a solid electrolyte;
- whether in the case of $M^{(+)}$, it is based on elements $x^{(-)}$ or $x^{(-)}$ and $O^{(-)}$, and in the case of element $x^{(-)}$, it is based on element $Li^{(+)}$, element $M^{(+)}$, or both; and
- whether it is based on other than the above.

Therefore, it is not clear what structure the solid electrolyte has and what structure the solid electrolyte is intended to be manufactured in.

(According to the description of paragraph [0169], the solid electrolyte inevitably contains oxygen, and the content of Li cannot be specified. Therefore, although the production of $Li_3Y(Cl_{0.6}Br_{0.4})_3$ (which does not contain oxygen) is planned in an example, there is doubt as to whether the content ratio can be evaluated on the basis of all elements constituting the solid electrolyte.)

Further, since said solid electrolyte is a composition having a specific composition ratio, the coefficient of variation of the content ratio will have a microscopically large variation but will converge to a macroscopically small value.

Nevertheless, the conditions for measuring the content ratio are not specified.

Therefore, it is not clear what structure the solid electrolyte has and what structure the solid electrolyte is intended to be manufactured in.

Further, the average particle diameter of the halide fragments is defined as "observing the fragments with the optical microscope while taking, as one view, the size of at least 100 fragments present, and selecting 50 particles in the order of particle diameter in the obtained microscopic image to measure the particle diameter."

However, the definition is far from the definition of average in general and, considering that it is a common technical knowledge that fragments (not through a sieve) can contain a lot of microparticles, the characteristics (e.g., average particle diameter or distribution in a general meaning) of said fragments cannot be understood by said definition.

Therefore, it is not clear what structure the solid electrolyte has and what structure the solid electrolyte is intended to be manufactured in.

In the first place, when at least 50 fragments having an average particle diameter of at least 1 μm are arranged, the area becomes considerable, but it is impossible to understand what is assumed as an optical microscope which keeps the assembly of the fragments within one view.

(Therefore, it is doubted that the average particle size unit is not μm .)

特許協力条約

PCT

国際調査報告を作成しない旨の決定

(法第8条第2項、法施行規則第42条、第50条の3第7項)

[PCT17条(2)(a)、PCT規則13の3.1(c)及び(d)、39]

出願人又は代理人の書類記号 P1038750W001	重要決定	発送日 (日.月.年) 05.04.2022
国際出願番号 PCT/JP2022/006556	国際出願日 (日.月.年) 18.02.2022	優先日 (日.月.年) 10.05.2021
国際特許分類 (IPC) H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01M 10/05(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/05; H01B13/00 Z		
出願人 (氏名又は名称) パナソニック IP マネジメント株式会社		

この出願については、法第8条第2項 (PCT17条(2)(a)) の規定に基づき、次の理由により国際調査報告を作成しない旨の決定をする。

1. この国際出願は、次の事項を内容としている。
 - a. 科学の理論
 - b. 数学の理論
 - c. 植物の品種
 - d. 動物の品種
 - e. 植物及び動物の生産の本質的に生物学的な方法 (微生物学的方法による生産物及び微生物学的方法を除く。)
 - f. 事業活動に関する計画、法則又は方法
 - g. 純粋に精神的な行為の遂行に関する計画、法則又は方法
 - h. 遊戯に関する計画、法則又は方法
 - i. 人の身体の手術又は治療による処置方法
 - j. 動物の身体の手術又は治療による処置方法
 - k. 人又は動物の身体の診断方法
 - l. 情報の単なる提示
 - m. この国際調査機関が先行技術を調査できないコンピューター・プログラム
2. この国際出願の次の部分が所定の要件を満たしていないので、有効な国際調査をすることができない。

<input checked="" type="checkbox"/> 明細書	<input checked="" type="checkbox"/> 請求の範囲	<input type="checkbox"/> 図面
---	---	-----------------------------
3. 入手可能な配列表が存在せず、有意義な調査を行うことができなかった。
出願人は所定の期間内に、
 - 附属書C/ST.25テキストファイル形式で配列表を提出しなかったため、国際調査機関は、認められた形式及び方法で配列表を入手することができなかった。又は、提出された配列表がPCT実施細則附属書Cに定める基準を満たしていなかった。
 - PCT実施細則附属書Cに定める基準を満たす紙形式又はイメージファイル形式の配列表を提出しなかったため、国際調査機関は、認められた形式及び方法で配列表を入手することができなかった。又は、提出された配列表がPCT実施細則附属書Cに定める基準を満たしていなかった。
 - PCT規則13の3.1(a)又は(b)に基づく命令に応じた配列表の提出のための、要求された遅延提出手数料を支払わなかった。
4. 附記:

本願発明は、元素M及びXの含有割合の変動係数を小さくすることによって固体電解質のイオン伝導率を向上することにある。
しかしながら、当該含有割合に関して何を基準としたのか、すなわち、

名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 和田 財太 5G 9459 電話番号 03-3581-1101 内線 3526
---	--

- ・ 固体電解質を構成する全元素を基準にしたのか、
- ・ 固体電解質を構成する元素のうちLi以外の全てを基準としたのか、
- ・ $M^{(+)}$ の場合は、元素 $X^{(-)}$ 、又は $X^{(-)}$ 及び $O^{(-)}$ を基準とし、元素 $X^{(-)}$ の場合は、元素Li $i^{(+)}$ 、元素 $M^{(+)}$ 、又はそれら両方を基準としたのか、
- ・ 上記以外のものを基準としたのか、
把握できない。

よって、如何なる構造を有した固体電解質なのか、如何なる構造を有した固体電解質を製造しようとしているのか不明である。

(なお、段落 [0169] の記載によれば、当該固体電解質は酸素を含有することが不可避な上にLiの含有量を特定できないことから、実施例において(酸素を含有しない) $Li_3Y(CL_{0.6}Br_{0.4})_3$ の製造を目指しているとはいえ、固体電解質を構成する全元素を基準として含有割合を評価できるのかについては疑念がある。)

また、当該固体電解質は特定の組成比を有する組成物なのであるから、当該含有割合の変動係数は、微視的には大きな変動を有するであろうが、巨視的には小さな値に収束する。

それにも拘わらず、当該含有割合の測定条件が特定されていない。

よって、如何なる如何なる構造を有した固体電解質なのか、如何なる構造を有した固体電解質を製造しようとしているのか不明である。

更に、ハロゲン化物の破砕物に関する平均粒径について、「少なくとも100個存在する大きさを一視野として前記破砕物を光学顕微鏡によって観察し、得られた顕微鏡像において粒径が大きい物から順に50個の粒子を選択して粒径を測定」と定義されている。

しかしながら、当該定義は一般的に平均の定義とかけ離れている上に、(篩にかけられていないような)破砕物には無数の微小粒子が含まれ得ることは技術常識であることを鑑みれば、当該定義では当該破砕物の特性(例:一般的な意味での平均粒径や分布)を把握できない。

よって、如何なる構造を有した固体電解質なのか、如何なる構造を有した固体電解質を製造しようとしているのか不明である。

そもそも、平均粒径が1cm以上の破砕物を少なくとも50個以上を並べると、かなりの面積となるが、当該破砕物の集合を一視野に収める光学顕微鏡として何を想定しているのか把握できない。

(そのため、平均粒径の単位がcmではない疑念が生じる。)