

(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12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/249686 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/505 (2010.01) *C01F 17/36* (2020.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013355

(22) 国際出願日: 2022年3月23日(23.03.2022)

(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 2021-088783 2021年5月26日(26.05.2021) 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: 濱村 朋史(HAMAMURA Tomofumi). 名嘉真好政(NAKAMA Yoshimasa). 増本優衣(MASUMOTO Yui).

(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.

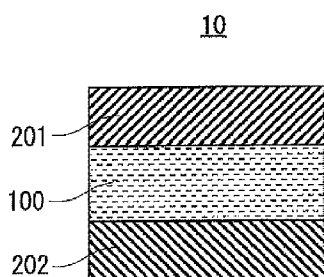
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質材料および電池



(57) Abstract: This solid electrolyte material includes a halide solid electrolyte. The halide solid electrolyte contains: Li; at least one element selected from the group consisting of semimetal elements and metal elements other than Li; and at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br and I. The halide solid electrolyte has a crystallite size of at least 40nm.

(57) 要約: 固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含む。ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する。



WO 2022/249686 A1

明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料および電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料および電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電池の電解質材料として、ハロゲン元素を含む固体電解質材料が注目されている。特許文献1には、正極層および負極層の間に挟持された固体電解質に、カチオンとしてインジウムが含まれ、かつアニオンとしてハロゲン元素が含まれた電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-244734号公報

発明の概要

[0004] 従来技術においては、ハロゲン元素を含む固体電解質材料を用いた電池の出力特性のさらなる向上が望まれている。

[0005] 本開示の一態様にかかる固体電解質材料は、

ハロゲン化物固体電解質を含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つとを含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する。

[0006] 本開示によれば、ハロゲン元素を含む固体電解質材料を用いた電池の出力特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、実施の形態2にかかる電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、実施の形態2にかかる電池の製造方法を説明する図である。

[図3]図3は、実施の形態3にかかる電池の概略構成を示す断面図である。

[図4]図4は、実施例1および比較例1の圧粉体の粉末X線回折パターンを示すグラフである。

[図5]図5は、実施例1、2および比較例1の圧粉体の結晶性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明者らは、ハロゲン元素を含む固体電解質材料を用いた電池の出力特性を向上させるために鋭意検討した。その結果、ハロゲン元素を含む固体電解質材料において、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の結晶子サイズを調整することで、電池の出力特性が向上することを見出した。

[0009] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0010] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る固体電解質材料は、

ハロゲン化物固体電解質を含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つとを含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する。

[0011] 第1態様によれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有するハロゲン化物固体電解質を含むことによって、電池の出力特性の向上効果が十分に発揮される。また、ハロゲン化物固体電解質が40nm以上の結晶子サイズを有することにより、電池の出力特性がさらに向上する。

[0012] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様にかかる固体電解質材料では、前記ハロゲン化物固体電解質は硫黄を含んでいなくてもよい。

[0013] 第2態様によれば、硫化水素ガスの発生を防止できる。そのため、安全性を向上させた電池を実現することが可能となる。

[0014] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様にかかる固体電解質材料では、前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により

表されていてもよい。

[0015] $L i_{\alpha 1} M 1_{\beta 1} X 1_{\gamma 1} \cdots$ 式 (1)

$\alpha 1$ 、 $\beta 1$ および $\gamma 1$ は、それぞれ、0より大きい値である。M1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ばれる少なくとも1つである。X1は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0016] 第3態様によれば、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0017] 本開示の第4態様において、例えば、第3態様にかかる固体電解質材料では、前記組成式(1)において、 $2 \leq \gamma 1 / \alpha 1 \leq 2.4$ を満たしていてもよい。

[0018] 第4態様によれば、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0019] 本開示の第5態様において、例えば、第3または第4態様にかかる固体電解質材料では、前記組成式(1)において、 $2.5 \leq \alpha 1 \leq 3$ 、 $1 \leq \beta 1 \leq 1.1$ 、および、 $\gamma 1 = 6$ 、を満たしていてもよい。

[0020] 第5態様によれば、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0021] 本開示の第6態様において、例えば、第3から第5のいずれか1つの態様にかかる固体電解質材料では、前記組成式(1)において、M1は、イットリウムを含んでいてもよい。

[0022] 第6態様によれば、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0023] 本開示の第7態様に係る電池は、

正極、電解質層、および負極を、この順で備え、

前記正極、前記電解質層、および前記負極からなる群より選ばれる少なくとも1つは、第1から第6のいずれか1つの態様にかかる固体電解質材料を含む。

[0024] 第7態様によれば、電池の出力特性がさらに向上する。

[0025] 本開示の第8態様において、例えば、第7態様にかかる電池では、前記正極は、正極活物質を含んでいてもよく、前記正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含んでいてもよい。

[0026] 第8態様によれば、電池のエネルギー密度をより向上させることができる。

[0027] (実施の形態1)

実施の形態1にかかる固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含む。ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つとを含む。ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する。

[0028] 以上の構成によれば、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有するハロゲン化物固体電解質を含むことによって、電池の出力特性の向上効果が十分に発揮される。また、ハロゲン化物固体電解質が40nm以上の結晶子サイズを有することにより、電池の出力特性がさらに向上する。本実施の形態のハロゲン化物固体電解質の結晶子内ではイオン伝導が良好に行われる。一方、本実施の形態のハロゲン化物固体電解質の結晶子界面ではイオン伝導度は低下する。結晶子サイズを40nm以上に調整することで、界面を減らすことができる。これにより、イオン伝導度を向上させることができる。

[0029] 本開示において、「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、水素を除く周期表1族から12族中に含まれるすべての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く周期表13族から16族中に含まれるすべての元素である。すなわち、「半金属元素」または「金属元素」とは、ハロゲン元素と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

[0030] ハロゲン化物固体電解質の結晶子サイズは、以下の方法によって算出される。まず、ハロゲン化物固体電解質の粉末X線回折測定を行う。測定されたX線回折スペクトルにおける特定のX線回折ピークの強度から、下記の数式(1)および式(2)を用いて、ハロゲン化物固体電解質の結晶子サイズD(nm)を算出する。例えば、ハロゲン化物固体電解質が $Li_3YBr_2Cl_4$

である場合、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の(002)面に由来するX線回折ピークは 28.6° である。本開示において、「ハロゲン化物固体電解質が、 40nm 以上の結晶子サイズを有する」とは、結晶子サイズが 40nm 以上となるハロゲン化物固体電解質を電池の部材(例えば、電解質層)の少なくとも1つの任意領域から採取可能であることを意味する。

$$[0031] \quad D = K\lambda / (B \cdot \cos \theta) \quad \dots \text{式(1)}$$

$$B = (B_{\text{obs}}^2 - b^2)^{1/2} \quad \dots \text{式(2)}$$

式(2)はシェラー方程式である。数式(1)において、 K はシェラー定数を表す。本実施の形態では、 K は 0.94 である。 λ はX線源の波長を表す。本実施の形態では、X線源は $\text{CuK}\alpha$ 放射線であり、 λ は 0.15406nm である。 θ はブラッグ角を表す。数式(2)において、 B_{obs} は、ハロゲン化物固体電解質のX線回折スペクトルにおける特定のピークの半値幅を表す。 b は、標準試料の半値幅を表す。標準試料としては、米国国立標準技術局NISTから頒布された標準Si粉末(SRM640シリーズ)が使用される。半値幅は、Si(111)面に由来するX線回折ピーク($2\theta = \text{約}28.4^\circ$)の半値幅である。

[0032] ハロゲン化物固体電解質は、 45nm 以上の結晶子サイズを有していてもよく、 60nm 以上の結晶子サイズを有していてもよく、 75nm 以上の結晶子サイズを有していてもよい。

[0033] ハロゲン化物固体電解質の結晶子サイズの上限は、特に限定されない。ハロゲン化物固体電解質は、例えば、 250nm 以下の結晶子サイズを有していてもよく、 200nm 以下の結晶子サイズを有していてもよく、 150nm 以下の結晶子サイズを有していてもよい。

[0034] ハロゲン化物固体電解質は硫黄を含んでいなくてもよい。以上の構成によれば、硫化水素ガスの発生を防止できる。そのため、安全性を向上させた電池を実現することが可能となる。

[0035] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表されてもよい。

$$[0036] \quad \text{Li}_{\alpha_1}\text{M}_{\beta_1}\text{X}_{\gamma_1} \quad \dots \text{式(1)}$$

$\alpha 1$ 、 $\beta 1$ および $\gamma 1$ は、それぞれ、0より大きい値である。 $M 1$ 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ばれる少なくとも1つである。 $X 1$ は、 F 、 $C l$ 、 $B r$ および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度を向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0037] 組成式(1)において、 $2 \leq \gamma 1 / \alpha 1 \leq 2.4$ を満たしていてもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0038] 組成式(1)において、 $2.5 \leq \alpha 1 \leq 3$ 、 $1 \leq \beta 1 \leq 1.1$ 、および、 $\gamma 1 = 6$ 、を満たしていてもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0039] 組成式(1)において、 $M 1$ は、イットリウム(すなわち、 Y)を含んでもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質が、金属元素として Y を含んでもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0040] Y を含むハロゲン化物固体電解質が、例えば、 $L i_a M e_b Y_c X 1_6$ の組成式で表される化合物であってもよい。ここで、 $a + m b + 3 c = 6$ 、および、 $c > 0$ を満たす。 $M e$ は、 $L i$ および Y を除く金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つである。 m は、元素 $M e$ の価数である。 $X 1$ は、 F 、 $C l$ 、 $B r$ および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0041] $M e$ は、例えば、 $M g$ 、 $C a$ 、 $S r$ 、 $B a$ 、 $Z n$ 、 $S c$ 、 $A l$ 、 $G a$ 、 $B i$ 、 $Z r$ 、 $H f$ 、 $T i$ 、 $S n$ 、 $T a$ および $N b$ からなる群より選ばれる少な

くとも1つであってもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0042] ハロゲン化物固体電解質として、例えば、以下の材料が使用されうる。以下の構成によれば、固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池の出力特性をより向上させることができる。

[0043] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 1) により表される材料であってもよい。

[0044] $Li_{6-3d}Y_dX_6$ …式 (A 1)

組成式 (A 1) において、X 1 は、F、Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0045] 組成式 (A 1) において、 $0 < d < 2$ を満たす。

[0046] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 2) により表される材料であってもよい。

[0047] Li_3YX_6 …式 (A 2)

組成式 (A 2) において、X 1 は、F、Cl、Br および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0048] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 3) により表される材料であってもよい。

[0049] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Cl_6$ …式 (A 3)

組成式 (A 3) において、 $0 < \delta \leq 0.15$ を満たす。

[0050] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 4) により表される材料であってもよい。

[0051] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta}Br_6$ …式 (A 4)

組成式 (A 4) において、 $0 < \delta \leq 0.25$ を満たす。

[0052] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A 5) により表される材料であってもよい。

[0053] $Li_{3-3\delta+a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x}Br_x$ …式 (A 5)

組成式 (A5) において、Me は、Mg、Ca、Sr、Ba および Zn からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである。

[0054] 組成式 (A5) において、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、および、 $0 \leq x \leq 6$ 、を満たす。

[0055] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A6) により表される材料であってもよい。

[0056] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x}Br_x$ ……式 (A6)

組成式 (A6) において、Me は、Al、Sc、Ga および Bi からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである。

[0057] 組成式 (A6) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、および、 $0 \leq x \leq 6$ 、を満たす。

[0058] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A7) により表される材料であってもよい。

[0059] $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x}Br_x$ ……式 (A7)

組成式 (A7) において、Me は、Zr、Hf および Ti からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである。

[0060] 組成式 (A7) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、および、 $0 \leq x \leq 6$ 、を満たす。

[0061] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (A8) により表される材料であってもよい。

[0062] $Li_{3-3\delta-2a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x}Br_x$ ……式 (A8)

組成式 (A8) において、Me は、Ta および Nb からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである。

[0063] 組成式 (A8) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、および、 $0 \leq x \leq 6$ 、を満たす。

[0064] ハロゲン化物固体電解質として、より具体的には、例えば、 Li_3YX1_6 、 Li_2MgX1_4 、 Li_2FeX1_4 、 $Li(Al, Ga, In)X1_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X1_6$ などが使用されうる。ここで、X1 は、F、Cl、B

r および l からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0065] 本開示において、「(A l, G a, l n)」は、括弧内の元素群より選ばれる少なくとも1つの元素を示す。すなわち、「(A l, G a, l n)」は、「A l、G a および l n からなる群より選ばれる少なくとも1つ」と同義である。他の元素の場合でも同様である。

[0066] (実施の形態2)

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

[0067] 図1は、実施の形態2にかかる電池10の概略構成を示す断面図である。

[0068] 電池10は、正極201と、電解質層100と、負極202と、をこの順で備える。正極201、電解質層100、および負極202は、この順に積層されている。電解質層100は、正極201と負極202との間に配置されている。正極201、電解質層100、および負極202からなる群より選ばれる少なくとも1つは、実施の形態1にかかる固体電解質材料を含む。すなわち、固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含む。ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、Br および l からなる群より選ばれる少なくとも1つとを含む。ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する。

[0069] 以上の構成によれば、高いイオン伝導度を有するハロゲン化物固体電解質によって、電池10の出力特性の向上効果が十分に発揮される。また、ハロゲン化物固体電解質が40nm以上の結晶子サイズを有することにより、電池10の出力特性がさらに向上する。本実施の形態のハロゲン化物固体電解質の結晶子内ではイオン伝導が良好に行われる。一方、本実施の形態のハロゲン化物固体電解質の結晶子界面ではイオン伝導度は低下する。結晶子サイズを40nm以上に調整することで、界面を減らすことができ、これにより、イオン伝導度を向上させることができる。

[0070] 上記のメカニズムによれば、40nm以上の結晶子サイズを有するハロゲ

ン化物固体電解質が、正極201、電解質層100、および負極202のいずれの層に含まれていても、所望の効果が得られる。

[0071] 40nm以上の結晶子サイズを有するハロゲン化物固体電解質は、正極201、電解質層100、および負極202からなる群より選ばれる2つに含まれていてもよく、1つのみに含まれていてもよく、全てに含まれていてもよい。

[0072] 本実施の形態において、電解質層100は、正極201および負極202に接している。

[0073] 電解質層100の平均厚さは、1 μ m以上かつ300 μ m以下であってもよい。電解質層100の平均厚さが1 μ m以上である場合、正極201と負極202とが短絡しにくくなる。電解質層100の平均厚さが300 μ m以下である場合、電池10が高出力で動作しうる。

[0074] 電解質層100の平均厚さは、以下の方法によって測定されうる。電解質層100の断面を走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）によって観察する。断面は、各層の積層方向に平行な断面であって、電解質層100の平面視での重心を含む断面である。得られた断面SEM像における任意の3点を選択する。任意に選択した3点における電解質層の厚さを測定する。それらの測定値の平均値が平均厚さとみなされる。

[0075] 電解質層100が、上述したハロゲン化物固体電解質を含む固体電解質材料を含んでいてもよい。電解質層100がハロゲン化物固体電解質を含んでいると電池10の出力特性がさらに向上する。

[0076] 電解質層100は、混入が不可避的な不純物を除いて、電解質層100の全体に対する質量割合でハロゲン化物固体電解質を100質量%含んでもよい。すなわち、電解質層100は、実質的にハロゲン化物固体電解質のみから構成されていてもよい。

[0077] 電解質層100は、ハロゲン化物固体電解質を主成分として含み、さらに、不可避的な不純物、または、ハロゲン化物固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物および分解生成物を含んでいてもよい。電解質層

100の質量に対するハロゲン化物固体電解質の質量の割合は、例えば、50質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。

[0078] 正極201は、例えば、正極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。正極活物質として、例えば、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、遷移金属オキシ硫化物、および遷移金属オキシ窒化物などが用いられうる。リチウム含有遷移金属酸化物の例としては、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 、 $LiCoO_2$ などが挙げられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。

[0079] 正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含んでもよい。例えば、正極活物質は、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ を含んでもよい。以上の構成によれば、電池10のエネルギー密度をより向上させることができる。正極活物質は、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ であってもよい。

[0080] 正極201は、電解質材料を含んでもよく、例えば、固体電解質材料を含んでもよい。正極201に含まれる固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでもよい。正極201に含まれるハロゲン化物固体電解質として、実施の形態1において例示したハロゲン化物固体電解質が用いられうる。以上の構成によれば、電池10の出力特性をより向上させることができる。

[0081] 正極201に含まれる固体電解質としては、実施の形態1において例示したハロゲン化物固体電解質以外に、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質などが用いられうる。以上の構成によっても、電池10の出力特性をより向上させることができる。

[0082] 硫化物固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などが挙

げられる。また、これらに、 LiX 、 Li_2O 、 MO_q 、 Li_pMO_q などが添加されてもよい。ここで、 X は、 F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも1つである。また、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Fe および Zn からなる群より選ばれる少なくとも1つである。 p および q は、それぞれ、自然数である。上記の材料から選ばれる1つまたは2つ以上の硫化物固体電解質が使用されうる。

[0083] 酸化物固体電解質としては、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(LaLi)TiO_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 $LiGeO_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、 $LiBO_2$ 、 Li_3BO_3 などの $Li-B-O$ 化合物をベースとして、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 などが添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられうる。上記の材料より選ばれる1つまたは2つ以上の酸化物固体電解質が使用されうる。

[0084] 高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができる。このため、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ などが用いられうる。リチウム塩は1つを単独で用いてもよく、2つ以上を併用してもよい。

[0085] 錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $LiBH_4-LiI$ 、 $LiBH_4-P_2S_5$ などが用いられうる。

[0086] 電池10に含まれる固体電解質の形状は、限定されない。固体電解質の形状は、例えば、針状、球状、および楕円球状などであってもよい。固体電解

質の形状は、例えば、粒子状であってもよい。

[0087] 正極201に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、正極201に含まれる固体電解質のメジアン径は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極201において正極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池10の充放電特性が向上する。

[0088] 正極201に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、正極201に含まれる固体電解質のメジアン径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質のメジアン径が $10\mu\text{m}$ 以下である場合、正極201において正極活物質と固体電解質とがより良好な分散状態を形成しうる。

[0089] 正極201に含まれる固体電解質のメジアン径は、正極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、正極201において正極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成できる。

[0090] 正極活物質のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質のメジアン径が $0.1\mu\text{m}$ 以上である場合、正極201において正極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。このため、電池10の充放電特性が向上する。正極活物質のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下である場合、正極活物質内のリチウム拡散速度が速くなる。このため、電池10が高出力で動作しうる。

[0091] 本明細書において、正極活物質および固体電解質のメジアン径は、レーザー回折散乱法によって体積基準で測定された粒度分布から求められる、体積累積50%に相当する粒径（ d_{50} ）を意味する。粒度分布は、例えば、画像解析装置を用いて測定することもできる。他の材料についても同様である。

[0092] 正極201に含まれる、正極活物質と固体電解質との体積比率「 $v_1 : 100 - v_1$ 」について、 $30 \leq v_1 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_1 は、正極201に含まれる、正極活物質および固体電解質の合計体積を100としたときの正極活物質の体積比率を表す。 $30 \leq v_1$ を満たす場合、

十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。v 1 ≤ 95 を満たす場合、電池 10 が高出力で動作しうる。

[0093] 正極 201 の平均厚さは、10 μm 以上かつ 500 μm 以下であってもよい。正極 201 の平均厚さが 10 μm 以上の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。正極 201 の平均厚さが 500 μm 以下の場合、電池 10 が高出力で動作しうる。

[0094] 正極 201 の平均厚さを測定する方法としては、電解質層 100 の平均厚さについて説明した方法を適用することができる。負極 202 の平均厚さについても同様の方法を適用することができる。

[0095] 負極 202 は、例えば、負極活物質として、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出する特性を有する材料を含む。負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、および珪素化合物などが使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、およびリチウム合金などが挙げられる。炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化塗上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、および非晶質炭素などが挙げられる。珪素 (Si)、錫 (Sn)、珪素化合物、および錫化合物などを用いることで容量密度を向上させることができる。酸化物の例として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、 TiO_2 、などが挙げられる。

[0096] 負極 202 は、電解質材料を含んでもよく、例えば、固体電解質材料を含んでもよい。負極 202 に含まれる固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。負極 202 に含まれるハロゲン化物固体電解質として、上述したハロゲン化物固体電解質が用いられうる。以上の構成によれば、電池 10 の出力特性をより向上させることができる。

[0097] 負極 202 に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、負極 202 に含まれる固体電解質のメジアン径は、100 μm 以下であってもよい。固体電解質のメジアン径が 100 μm 以下である場合、負極 202 において負極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。これ

により、電池10の充放電特性が向上する。

[0098] 負極202に含まれる固体電解質の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、負極202に含まれる固体電解質のメジアン径は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質のメジアン径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である場合、負極202において負極活物質と固体電解質とがより良好な分散状態を形成しうる。

[0099] 負極202に含まれる固体電解質のメジアン径は、負極活物質のメジアン径より小さくてもよい。これにより、負極202において負極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成できる。

[0100] 負極活物質のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である場合、負極202において負極活物質と固体電解質とが良好な分散状態を形成しうる。これにより、電池10の充放電特性が向上する。負極活物質のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下である場合、負極活物質内のリチウム拡散速度が速くなる。このため、電池10が高出力で動作しうる。

[0101] 負極202に含まれる、負極活物質と固体電解質の体積比率「 $v_2 : 100 - v_2$ 」について、 $30 \leq v_2 \leq 95$ が満たされてもよい。ここで、 v_2 は、負極202に含まれる、負極活物質および固体電解質の合計体積を100としたときの負極活物質の体積比率を表す。 $30 \leq v_2$ を満たす場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。 $v_2 \leq 95$ を満たす場合、電池10が高出力で動作しうる。

[0102] 負極202の平均厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極202の平均厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以上である場合、十分な電池のエネルギー密度を確保しうる。負極202の平均厚さが $500\ \mu\text{m}$ 以下である場合、電池10が高出力で動作しうる。

[0103] 正極活物質および負極活物質は、各活物質と固体電解質との界面抵抗を低減するために、被覆材料によって被覆されていてもよい。被覆材料として、電子伝導性が低い材料が用いられうる。被覆材料として、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、高分子固体電解質

、および、錯体水素化物固体電解質などが用いられうる。

[0104] 被覆材料は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0105] 被覆材料として使用できる酸化物固体電解質としては、 LiNbO_3 などの Li-Nb-O 化合物、 LiBO_2 、 Li_3BO_3 などの Li-B-O 化合物、 LiAlO_2 などの Li-Al-O 化合物、 Li_4SiO_4 などの Li-Si-O 化合物、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの Li-Ti-O 化合物、 Li_2ZrO_3 などの Li-Zr-O 化合物、 Li_2MoO_3 などの Li-Mo-O 化合物、 LiV_2O_5 などの Li-V-O 化合物、 Li_2WO_4 などの Li-W-O 化合物が挙げられる。酸化物固体電解質は、高いイオン伝導度を有する。酸化物固体電解質は、優れた高電位安定性を有する。このため、酸化物固体電解質を被覆材料として用いることで、電池10の充放電効率をより向上させることができる。

[0106] 電解質層100には、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つが含まれてもよい。硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質として、正極201に含まれる固体電解質として例示した材料が用いられうる。以上の構成によれば、リチウムイオンの授受が容易になる。これにより、電池10の出力特性をより向上させることができる。

[0107] 正極201、電解質層100、および負極202からなる群より選ばれる少なくとも1つには、非水電解質液、ゲル電解質またはイオン液体が含まれていてもよい。以上の構成によれば、リチウムイオンの授受が容易になる。これにより、電池10の出力特性をより向上させることができる。

[0108] 非水電解液は、非水溶媒および非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒などが使用されうる。環状炭酸エステル溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げ

られる。鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソランなどが挙げられる。鎖状エーテル溶媒の例としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどが挙げられる。環状エステル溶媒の例としては、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチルなどが挙げられる。フッ素溶媒の例としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネートなどが挙げられる。非水溶媒として、これらから選ばれる1つの非水溶媒が単独で使用されてもよいし、これらから選ばれる2つ以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0109] 非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネートおよびフルオロジメチレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1つのフッ素溶媒が含まれていてもよい。

[0110] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが使用されうる。リチウム塩として、これらから選ばれる1つのリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選ばれる2つ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 / リットル以下の範囲にある。

[0111] ゲル電解質として、非水電解液を含浸しているポリマー材料が使用されうる。ポリマー材料として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、エチレンオキシド結合を有するポリマーなどが使用されうる。

[0112] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラ

アルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級塩類、ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリニウム類などの含窒素ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0113] 正極201、電解質層100、および負極202からなる群より選ばれる少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上させるために用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、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、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。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ばれる2つ以上の材料の共重合体も結着剤として使用されうる。上記の材料から選ばれる2つ以上の混合物を結着剤として使用してもよい。

[0114] 正極201と負極202とのうちの少なくとも一方は、電子導電性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛

および人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラックおよびケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維および金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛およびチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ならびに、ポリアニリン、ポリピロール、およびポリチオフェンなどの導電性高分子化合物、などが用いられうる。導電助剤として炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

[0115] 電池10の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型などが挙げられる。

[0116] 正極201、電解質層100、および負極202を備えた電池10は、集電体を介して複数積層されていてもよい。複数の電池を電氣的に直列に接続することによって、電池の電圧を高めることができる。複数の電池を電氣的に並列に接続することによって、電池の容量を高めることができる。複数の電池を電氣的に、直列、および、並列に接続することによって、電池の電圧と容量とを高めることができる。

[0117] <固体電解質材料の製造方法>

本実施の形態において、固体電解質材料としての、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0118] まず、目的の組成に応じて、二元系ハロゲン化物の複数種の原料粉を用意する。二元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む2種の元素からなる化合物をいう。例えば、 Li_3YCl_6 を作製する場合には、原料粉 $LiCl$ および YCl_3 を、3:1のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式(1)における「M1」および「X1」の元素が決定される。また、原料粉の種類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式(1)における「 $\alpha 1$ 」、「 $\beta 1$ 」および「 $\gamma 1$ 」の値が決定される。

[0119] 原料粉を混合および粉碎した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。もしくは、原料粉を混合および粉碎した後、真空

中または不活性雰囲気中で焼結してもよい。例えば、100℃以上400℃以下の範囲内で、1時間以上の焼成を行えばよい。これらの方法により、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0120] <電池の製造方法>

固体電解質材料として、上記で製造されたハロゲン化物固体電解質を使用した電池10は、例えば、下記の方法(乾式法)により、製造されうる。

[0121] 図2は、電池10の製造方法を説明する図である。図2に示すように、絶縁管3に下ダイ1を挿入する。絶縁管3の中に固体電解質材料の粉末を入れる。絶縁管3に上ダイ2を挿入し、固体電解質材料の粉末を加圧して電解質層100を形成する。上ダイ2を外し、絶縁管3の中に正極材料の粉末を入れる。絶縁管3に上ダイ2を再度挿入し、正極材料の粉末を加圧して電解質層100の上に正極201を形成する。正極材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0122] 正極201を形成したのち、下ダイ1を外し、負極材料の粉末を絶縁管3の中に入れる。下ダイ1を再度挿入して、負極材料の粉末を加圧し負極202を形成する。これにより、発電要素9が形成される。負極材料は、ハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。

[0123] 次に、100℃以上の温度で加圧成形する。これにより、正極201、電解質層100および負極202を備えた積層体を作製する。加圧成形は、120℃の温度で行うことが望ましい。なお、加圧成形の温度とは、加圧用の金型の表面温度を意味する。

[0124] 上記の例では、正極201、電解質層100および負極202をすべて積層させた後、100℃以上の温度で加熱しながら加圧している。しかし、加熱しながら加圧するタイミングは、上記の場合に限られない。例えば、電解質層100を形成する際に、固体電解質材料の粉末を加熱しながら加圧してもよい。正極201を形成する際に、正極材料の粉末を加熱しながら加圧してもよい。負極202を形成する際に、負極材料の粉末を加熱しながら加圧してもよい。電解質層100、正極201および負極202のそれぞれにつ

いて、加熱しながら加圧した後、正極 201、電解質層 100 および負極 202 をすべて積層させて、さらに加熱しながら加圧してもよい。

[0125] 積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設する。最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁管 3 の内部を外気雰囲気から遮断かつ密閉する。下ダイ 1 および上ダイ 2 を絶縁チューブ 4、ボルト 5 およびナット 6 で固定する。これにより、電池 10 が得られる。

[0126] 電池 10 は、100℃以上の温度で加圧成形することにより得られた正極 201、電解質層 100 および負極 202 を備えている。以上の構成によれば、ハロゲン化物固体電解質が、40 nm 以上の結晶子サイズを有するように、結晶子サイズを調整することができる。これにより、出力特性を特に向上させた電池 10 を実現することが可能となる。

[0127] 固体電解質材料として、上記で製造されたハロゲン化物固体電解質を使用した電池 10 は、湿式法によっても製造されうる。湿式法では、例えば、正極活物質と固体電解質とを含む正極スラリーを集電体に塗布して塗膜を形成する。次に、120℃以上の温度に加熱したロールまたは平板プレスに塗膜を通して加圧する。これにより、正極 201 が得られる。同様の方法により電解質層 100 および負極 202 を作製する。次に、正極 201、電解質層 100 および負極 202 をこの順に積層し、100℃以上の温度で加圧成形する。これにより、ハロゲン化物固体電解質が、40 nm 以上の結晶子サイズを有するように、結晶子サイズを調整することができる。

[0128] (実施の形態 3)

以下、実施の形態 3 が説明される。実施の形態 1 および 2 と重複する説明は、適宜、省略される。

[0129] 図 3 は、実施の形態 3 にかかる電池 20 の概略構成を示す断面図である。

[0130] 電池 20 は、正極 201 と、第 1 電解質層 101 と、第 2 電解質層 102 と、負極 202 と、をこの順で備える。正極 201、第 1 電解質層 101、第 2 電解質層 102、および負極 202 は、この順に積層されている。電解質層 100 は、第 1 電解質層 101、および第 2 電解質層 102 を含む。電

解質層 100 は、正極 201 と負極 202 との間に配置されている。第 1 電解質層 101 は、第 1 固体電解質材料を含む。第 2 電解質層 102 は、第 2 固体電解質材料を含む。第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質を含む。第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質は、第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質の組成とは異なる組成を有する。第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも 1 つは、40 nm 以上の結晶子サイズを有する。第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質として、実施の形態 1 において例示したハロゲン化物固体電解質が用いられる。

[0131] 以上の構成によっても、高いイオン伝導度を有するハロゲン化物固体電解質によって、電池 20 の出力特性の向上効果が十分に発揮される。また、第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも 1 つが 40 nm 以上の結晶子サイズを有することにより、電池 20 の出力特性がさらに向上する。

[0132] 第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質の両方が、40 nm 以上の結晶子サイズを有していてもよい。第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質のいずれか一方が、40 nm 以上の結晶子サイズを有していてもよい。

[0133] 第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質がヨウ素（すなわち、I）を含んでいる場合、第 1 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質はヨウ素を含んでいなくてもよい。固体電解質にハロゲン元素としてヨウ素が含まれていると、充電中におけるヨウ素の酸化反応に伴い、正極活性物質と固体電解質との間に、リチウムイオン伝導性能に乏しい酸化分解層が形成される。この酸化分解層は、正極の電極反応において大きな界面抵抗と

して機能する。しかし、以上の構成によれば、正極 201 と 1 を含む第 2 電解質層 102 とが、第 1 電解質層 101 により隔てられるので、直接接触することが防止される。そのため、充電時において酸化分解層が形成されにくい。これにより、出力特性をさらに向上させた電池 20 を実現することが可能となる。

[0134] 第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質は、硫黄を含んでいなくてもよい。以上の構成によれば、硫化水素ガスの発生が防止される。

[0135] 本実施の形態において、電解質層 100 は、正極 201 および負極 202 に接している。詳細には、第 1 電解質層 101 は、正極 201 に接している。第 2 電解質層 102 は、負極 202 に接している。第 1 電解質層 101 は、第 2 電解質層 102 に接している。

[0136] 第 2 電解質層 102 は、正極 201 に接していなくてもよい。ハロゲン元素としてヨウ素を含む固体電解質は、イオン伝導性能に優れる一方で、酸化安定性に乏しい。そのため、以上の構成によれば、第 2 電解質層 102 がヨウ素を含むハロゲン化物固体電解質を含む場合であっても、充電時において酸化分解層が形成されにくい。したがって、電池 20 の出力特性をより向上させることができる。

[0137] 第 2 固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (2) により表されてもよい。

[0138] $Li_{\alpha 2}M_{\beta 2}X_{\gamma 2} \cdots$ 式 (2)

$\alpha 2$ 、 $\beta 2$ および $\gamma 2$ は、それぞれ、0 より大きい値である。M2 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ばれる少なくとも 1 つを含む。X2 は、F、Cl および Br からなる群より選ばれる少なくとも 1 つと、I と、を含む。I を含むハロゲン化物固体電解質は、I を含まないハロゲン化物固体電解質よりもイオン伝導性能に優れる。そのため、以上の構成によれば、第 2 固体電解質材料のイオン伝導度を向上させることができる。これにより、電池 20 の出力特性をより向上させることができる。

- [0139] 組成式 (2) において、 $2.7 \leq \alpha \leq 3$ 、 $1 \leq \beta \leq 1.1$ 、および、 $\gamma = 6$ 、を満たしていてもよい。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。
- [0140] 組成式 (2) において、M2は、イットリウム（すなわち、Y）を含んでもよい。すなわち、ハロゲン化物固体電解質が、金属元素としてYを含んでもよい。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。
- [0141] Yを含むハロゲン化物固体電解質が、例えば、 $Li_aMe_bY_cX_2$ の組成式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、 $c > 0$ を満たす。Meは、LiおよびYを除く金属元素および半金属元素とからなる群より選ばれる少なくとも1つである。mは、元素Meの価数である。X2は、F、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも1つと、Iと、を含む。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。
- [0142] Meは、例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、TaおよびNbからなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。以上の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。
- [0143] 第2固体電解質材料に含まれるハロゲン化物固体電解質として、例えば、以下の材料が使用されうる。以下の構成によれば、第2固体電解質材料のイオン伝導度をより向上させることができる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。
- [0144] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B1) により表される材料であってもよい。

[0145] $Li_{6-3d}Y_dX_2$. . . 式 (B1)

組成式 (B1) において、 X_2 は、F、Cl および Br からなる群より選ばれる少なくとも1つと、I と、を含む。

[0146] 組成式 (B1) において、 $0 < d < 2$ を満たす。

[0147] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B2) により表される材料であってもよい。

[0148] Li_3YX_2 . . . 式 (B2)

組成式 (B2) において、 X_2 は、F、Cl および Br からなる群より選ばれる少なくとも1つと、I と、を含む。

[0149] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B3) により表される材料であってもよい。

[0150] $Li_{3-3\delta+a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$. . . 式 (B3)

組成式 (B3) において、Me は、Mg、Ca、Sr、Ba および Zn からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0151] 組成式 (B3) において、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 3$ 、 $0 < (3 - 3\delta + a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x < 6$ 、 $0 < y \leq 6$ 、および、 $(x + y) < 6$ 、を満たす。

[0152] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B4) により表される材料であってもよい。

[0153] $Li_{3-3\delta}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$. . . 式 (B4)

組成式 (B4) において、Me は、Al、Sc、Ga および Bi からなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0154] 組成式 (B4) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x < 6$ 、 $0 < y \leq 6$ 、および、 $(x + y) < 6$ 、を満たす。

[0155] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B5) により表される材料であってもよい。

[0156] $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$. . . 式 (B5)

組成式 (B5) において、Me は、Zr、Hf および Ti からなる群より

選ばれる少なくとも1つである。

[0157] 組成式 (B5) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x < 6$ 、 $0 < y \leq 6$ 、および、 $(x + y) < 6$ 、を満たす。

[0158] ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式 (B6) により表される材料であってもよい。

[0159] $Li_{3-3\delta-2a}Y_{1+\delta-a}Me_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ ……式 (B6)

組成式 (B6) において、Meは、TaおよびNbからなる群より選ばれる少なくとも1つである。

[0160] 組成式 (B6) において、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.2$ 、 $0 < (3 - 3\delta - 2a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x < 6$ 、 $0 < y \leq 6$ 、および、 $(x + y) < 6$ 、を満たす。

[0161] ハロゲン化物固体電解質として、より具体的には、例えば、 Li_3YX_2 、 Li_2MgX_2 、 Li_2FeX_2 、 $Li(Al, Ga, In)X_2$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_2$ などが使用されうる。ここで、X2は、F、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも1つと、Iと、を含む。

[0162] 第1電解質層101の平均厚さおよび第2電解質層102の平均厚さは、 $1 \mu m$ 以上かつ $300 \mu m$ 以下であってもよい。第1電解質層101および第2電解質層102のそれぞれの平均厚さが $1 \mu m$ 以上である場合、正極201と負極202とが短絡しにくくなる。第1電解質層101および第2電解質層102のそれぞれの平均厚さが $300 \mu m$ 以下である場合、電池10が高出力で動作しうる。第1電解質層101の平均厚さと第2電解質層102の平均厚さとは、等しくてもよく、異なってもよい。

[0163] 第1電解質層101および第2電解質層102の平均厚さを測定する方法としては、実施の形態1において、電解質層100の平均厚さについて説明した方法を適用することができる。

[0164] 第1電解質層101は、混入が不可避的な不純物を除いて、第1電解質層101の全体に対する質量割合でハロゲン化物固体電解質を100質量%含

んでもよい。すなわち、第1電解質層101は、実質的にハロゲン化物固体電解質のみから構成されていてもよい。第2電解質層102は、混入が不可避的な不純物を除いて、第2電解質層102の全体に対する質量割合でハロゲン化物固体電解質を100質量%含んでもよい。すなわち、第2電解質層102は、実質的にハロゲン化物固体電解質のみから構成されていてもよい。

[0165] 第1電解質層101は、ハロゲン化物固体電解質を主成分として含み、さらに、不可避的な不純物、または、ハロゲン化物固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物および分解生成物を含んでいてもよい。第2電解質層102は、ハロゲン化物固体電解質を主成分として含み、さらに、不可避的な不純物、または、ハロゲン化物固体電解質を合成する際に用いられる出発原料、副生成物および分解生成物を含んでいてもよい。第1電解質層101の質量に対するハロゲン化物固体電解質の質量の割合は、例えば、50質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。第2電解質層102の質量に対するハロゲン化物固体電解質の質量の割合は、例えば、50質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよい。

[0166] 第1電解質層101および第2電解質層102からなる群より選ばれる少なくとも1つには、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つが含まれてもよい。硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質として、正極201に含まれる固体電解質として例示した材料が用いられうる。以上の構成によれば、リチウムイオンの授受が容易になる。これにより、電池20の出力特性をより向上させることができる。

[0167] 正極201、第1電解質層101、第2電解質層102、および負極202からなる群より選ばれる少なくとも1つには、非水電解質液、ゲル電解質またはイオン液体が含まれていてもよい。以上の構成によれば、リチウムイオンの授受が容易になる。これにより、電池10の出力特性をより向上させ

ることができる。非水電解液、ゲル電解質およびイオン液体として、実施の形態2で例示したものが適用されうる。

[0168] 正極201、第1電解質層101、第2電解質層102、および負極202からなる群より選ばれる少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤として、実施の形態2で例示したものが適用されうる。

[0169] 電池20の形状は、例えば、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型などが挙げられる。

[0170] 正極201、第1電解質層101、第2電解質層102、および負極202を備えた電池20は、集電体を介して複数積層されていてもよい。複数の電池を電氣的に直列に接続することによって、電池の電圧を高めることができる。複数の電池を電氣的に並列に接続することによって、電池の容量を高めることができる。複数の電池を電氣的に、直列、および、並列に接続することによって、電池20の電圧と容量とを高めることができる。

[0171] <第1固体電解質材料の製造方法>

本実施の形態において、第1固体電解質材料としての、組成式(1)で表されるハロゲン化物固体電解質を製造する方法としては、実施の形態1のハロゲン化物固体電解質について説明した方法を適用することができる。

[0172] <第2固体電解質材料の製造方法>

本実施の形態において、第2固体電解質材料としての、組成式(2)で表されるハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

[0173] まず、目的の組成に応じて、三元系ハロゲン化物の複数種の原料粉を用意する。三元系ハロゲン化物とは、ハロゲン元素を含む3種の元素からなる化合物をいう。例えば、 $Li_3YBr_2Cl_2I_2$ を作製する場合には、原料粉LiBr、LiCl、LiI、 YCl_3 、および YBr_3 を、1:1:4:1:1のモル比で用意する。このとき、原料粉の種類を選択することで、組成式(2)における「M2」および「X2」の元素が決定される。また、原料粉の種

類、原料粉の配合比および合成プロセスを調整することで、組成式(2)における「 $\alpha 2$ 」、「 $\beta 2$ 」および「 $\gamma 2$ 」の値が決定される。

[0174] 原料粉を混合および粉砕した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を反応させる。もしくは、原料粉を混合および粉砕した後、真空中または不活性雰囲気中で焼結してもよい。例えば、 100°C 以上 400°C 以下の範囲内で、1時間以上の焼成を行えばよい。これらの方法により、組成式(2)で表されるハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0175] <電池の製造方法>

上記で製造された第1固体電解質材料および第2固体電解質材料を使用した電池は、例えば、実施の形態2において図2を用いて説明した方法(乾式法)により、製造されうる。

[0176] 本実施の形態では、絶縁管3に、第2固体電解質材料の粉末を入れて加圧し、第2電解質層102を形成した後、第1固体電解質材料の粉末を入れて加圧することで、第2電解質層102の上に第1電解質層101を形成する。

実施例

[0177] 以下、上記実施の形態1および2にかかる実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0178] [固体電解質材料の作製]

露点 -60°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、原料粉であるLiBr、 YBr_3 、LiCl、および YCl_3 を、モル比でLiBr： YBr_3 ：LiCl： YCl_3 =1：1：5：1となるように秤量した。これらの原料粉をメノウ乳鉢で混合することで混合物を得た。次に、遊星型ボールミル装置(フリッチュ社製、P-7型)を用い、25時間、 600rpm の条件で、得られた混合物をミリング処理した。これにより、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の組成式で表される合成物の粉体を得た。

[0179] [圧粉体]

《実施例1》

露点−60℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、上述の方法に従って作製した $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ 、および Al_2O_3 を、体積比率で $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 70$ となるように秤量した。これらの原料粉をメノウ乳鉢で混合した。得られた混合物を150mg、120℃の温度、720MPaの圧力で30分間にわたって加圧成形することにより、実施例1の圧粉体を得た。なお、 Al_2O_3 は、正極活物質のような硬い酸化物の代替として添加された。これにより、実際の電極内の環境を模擬することができる。

[0180] ≪実施例2≫

加圧成形を220℃の温度で行ったことを除き、実施例1の圧粉体と同様の方法により、実施例2の圧粉体を得た。

[0181] ≪比較例1≫

加圧成形時に加熱しなかったことを除き、実施例1の圧粉体と同様の方法により、比較例1の圧粉体を得た。すなわち、比較例1では、加圧成形を室温（RT：Room Temperature）で行った。

[0182] （結晶子サイズの算出）

実施例1および比較例1の圧粉体を用いて、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の結晶子サイズを算出した。結晶子サイズは、粉末X線回折装置（リガク社製、Mini Flex 600）を用いて測定された圧粉体のX線回折ピークの強度から、上記の数式（1）および式（2）を用いて算出した。具体的には、結晶子サイズは、標準試料Siの（111）面に由来するX線回折ピーク（ $2\theta = \text{約} 28.4^\circ$ ）の半値幅（FWHM）に基づき、上記の数式（1）および式（2）を用いて算出された。X線回折ピークの測定条件は以下の通りである。

[0183] X線源：CuK α 放射線（波長：0.15406nm）

測定範囲： $2\theta = 10^\circ$ から 80°

サンプリングのステップ幅： 0.01°

スキャン速度： 10° /分

図4は、実施例1および比較例1の圧粉体の粉末X線回折パターンを示すグラフである。図4において、縦軸は1秒間に粉末X線回折装置が取り込ん

だ回折X線の数、すなわち、回折X線強度を示す。横軸は回折角度（ 2θ ）を示す。

[0184] 得られた粉末X線回折パターンから、以下のように回折ピークを指定し、これに従い、回折ピークを分離した。

[0185] [回折ピークの指定]

$\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の(002)面に由来するX線回折ピーク： 28.6°

[回折ピークの分離]

プロファイル形状関数：Pseudo-Voigt

以上により、実施例1および比較例1の圧粉体における $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の結晶子サイズを算出した。結果は下記の表1に示される。

[0186] [表1]

	実施例1	比較例1
結晶子サイズ(nm)	45.80303	31.822129

[0187] (結晶性の評価)

実施例1、2および比較例1の圧粉体を用いて、結晶性の評価を実施した。実施例1および比較例1と同様の方法により、実施例2についてもX線回折ピークの半値幅(FWHM)を測定した。FWHMが小さいほど、結晶性が高いとみなすことができる。実施例1、2および比較例1のFWHMはそれぞれ、0.270、0.194、および0.414であった。結果は図5に示される。

[0188] 図5は、実施例1、2および比較例1の圧粉体の結晶性を示すグラフである。図5において、縦軸はX線回折ピーク半値幅(FWHM)を示す。横軸は、温度を示す。

[0189] 《実施例3》

[正極材料]

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ (以下、NCMと表記する)を用いた。固体電解質として、上述の方法に従って作製した $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ を用いた。露点 -60°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で

、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ およびNCMを、体積比率で $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ ：NCM＝30：70となるように秤量した。これらの原料粉をメノウ乳鉢で混合することで、正極材料を得た。

[0190] [負極材料]

負極活物質として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （以下、LTOと表記する）を用いた。固体電解質として、上述の方法に従って作製した $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ を用いた。露点 -60°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ およびLTOを、体積比率で $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ ：NCM＝40：60となるように秤量した。これらの原料粉をメノウ乳鉢で混合することで、負極材料を得た。

[0191] [二次電池の作製]

上述の $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の粉末、正極材料、および負極材料を用い、下記の工程を実施した。

[0192] まず、図2に示すような絶縁管3に下ダイ1を挿入した。絶縁管3の中に $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ の粉末を120mg、正極材料を19.3mg、この順に投入した。絶縁管3に上ダイ2を挿入し、360MPaの圧力で加圧成形することで、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_4$ からなる電解質層100の上に正極201を形成した。

[0193] 正極201を形成したのち、下ダイ1を外し、負極材料を32.1mg投入した。下ダイ1を再度挿入して、720MPaの圧力で加圧成形することで負極202を形成した。これにより、発電要素9を形成した。

[0194] 発電要素9を 120°C の温度、720MPaの圧力で30分間にわたって加圧成形することで正極201、電解質層100、および負極202からなる積層体を作製した。

[0195] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設した。

[0196] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁管3の内部を外気雰囲気から遮断かつ密閉することで、実施例3の電池10を作製した。

[0197] <<比較例 2 >>

[二次電池の作製]

発電要素 9 を形成したのちに、120℃の温度、720MPaの圧力で加圧成形しなかったことを除いて、実施例 3 の電池と同じ方法により、比較例 2 の電池を作製した。

[0198] (充放電試験)

実施例 3 および比較例 2 の電池をそれぞれ用いて、以下の条件で、充放電試験が実施された。

[0199] 電池を 25℃の恒温槽に配置した。

[0200] 電池の理論容量に対して 2C レート (0.5 時間率) となる電流値で、充電し、電圧 2.75V で充電を終了した。

[0201] 次に、同じく 2C レートとなる電流値で、放電し、電圧 1.95V で放電を終了した。

[0202] 充放電試験の結果は下記の表 2 に示される。

[0203] [表 2]

	実施例 3	比較例 2
放電容量 (mAh/g)	90.6	67.8

[0204] <<考察>>

比較例 1 の圧粉体は、加圧時に加熱せずに得られた。実施例 1 の圧粉体は、加熱しながら加圧して得られた。加熱しながら加圧することによって、ハロゲン化物固体電解質の結晶子サイズが増加した。実施例 1 の圧粉体では、ハロゲン化物固体電解質の結晶子サイズは 45 nm を上回った。

[0205] また、図 5 に示されるように、加圧時の加熱温度が 100℃以上の実施例 1 および 2 は、比較例 1 に比べて、結晶性が向上していた。実施例 1 と実施例 2 とを比較すると、加圧時の温度が上昇するにつれて、結晶性が向上していた。

[0206] 比較例 2 の電池は、加圧時に加熱せずに得られた電池である。比較例 2 の電池の加圧条件は、比較例 1 の圧粉体の加圧条件と一致していた。したがっ

て、比較例2の電池における固体電解質材料の状態は、比較例1の圧粉体における固体電解質材料の状態に一致していると判断できる。実施例3の電池は、加熱しながら加圧して得られた電池である。実施例3の電池の加圧条件は、実施例1の圧粉体の加圧条件と一致していた。したがって、実施例3の電池における固体電解質材料の状態は、実施例1の圧粉体における固体電解質材料の状態に一致していると判断できる。

[0207] 表2に示すように、実施例3の電池の放電容量は、比較例2の電池の放電容量を上回った。放電容量は、 22.8 mAh/g 上昇した。つまり、加熱しながら加圧する工程を経てハロゲン化物固体電解質の結晶性が向上することとともなって、電池の出力特性も大幅に向上した。

産業上の利用可能性

[0208] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池などとして利用されうる。

符号の説明

- [0209]
- 1 下ダイ
 - 2 上ダイ
 - 3 絶縁管
 - 4 絶縁チューブ
 - 5 ボルト
 - 6 ナット
 - 9 発電要素
 - 10 電池
 - 201 正極
 - 202 負極
 - 100 電解質層
 - 101 第1電解質層
 - 102 第2電解質層

請求の範囲

- [請求項1] ハロゲン化物固体電解質を含み、
前記ハロゲン化物固体電解質は、Liと、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1つと、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つとを含み、
前記ハロゲン化物固体電解質は、40nm以上の結晶子サイズを有する、
固体電解質材料。
- [請求項2] 前記ハロゲン化物固体電解質は硫黄を含まない、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 前記ハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(1)により表され、
、
$$Li_{\alpha 1}M_{\beta 1}X_{\gamma 1} \cdots \text{式(1)}$$

 $\alpha 1$ 、 $\beta 1$ および $\gamma 1$ は、それぞれ、0より大きい値であり、
 $M 1$ 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ばれる少なくとも1つであり、
 $X 1$ は、F、Cl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つである、
請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 前記組成式(1)において、
 $2 \leq \gamma 1 / \alpha 1 \leq 2.4$ を満たす、
請求項3に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 前記組成式(1)において、
 $2.5 \leq \alpha 1 \leq 3$ 、
 $1 \leq \beta 1 \leq 1.1$ 、および、
 $\gamma 1 = 6$ 、を満たす、
請求項3または4に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 前記組成式(1)において、

M1は、イットリウムを含む、

請求項3から5のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項7]

正極、電解質層、および負極を、この順で備え、

前記正極、前記電解質層、および前記負極からなる群より選ばれる少なくとも1つは、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を含む、

電池。

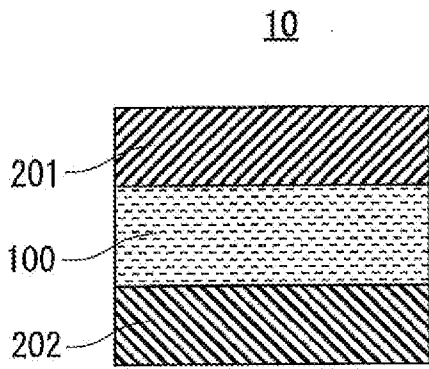
[請求項8]

前記正極は、正極活物質を含み、

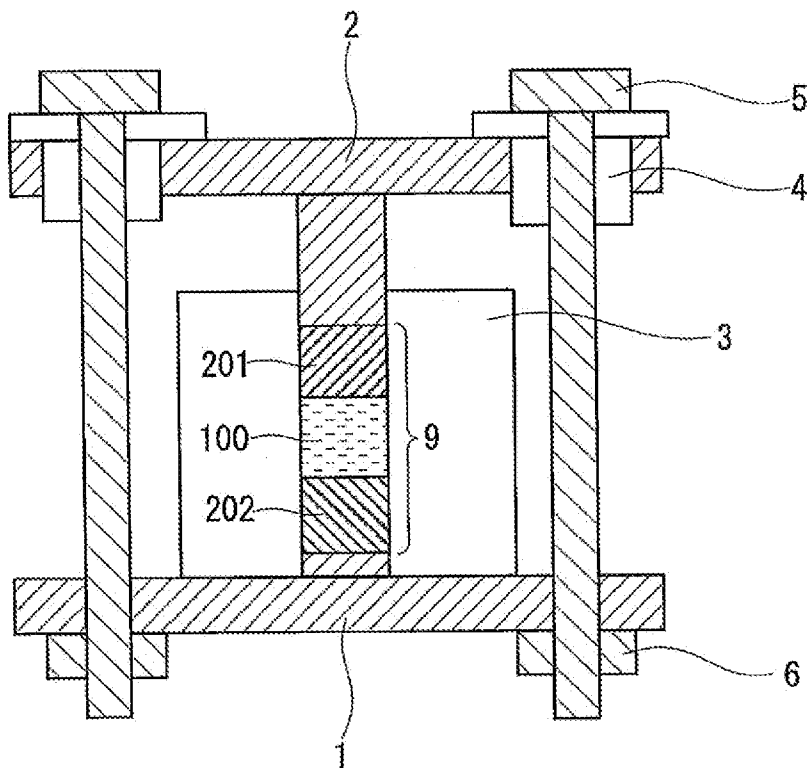
前記正極活物質は、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを含む、

請求項7に記載の電池。

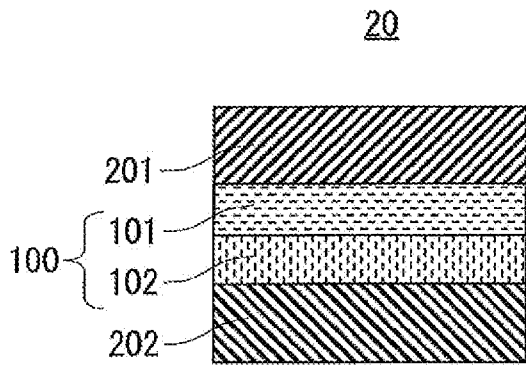
[図1]



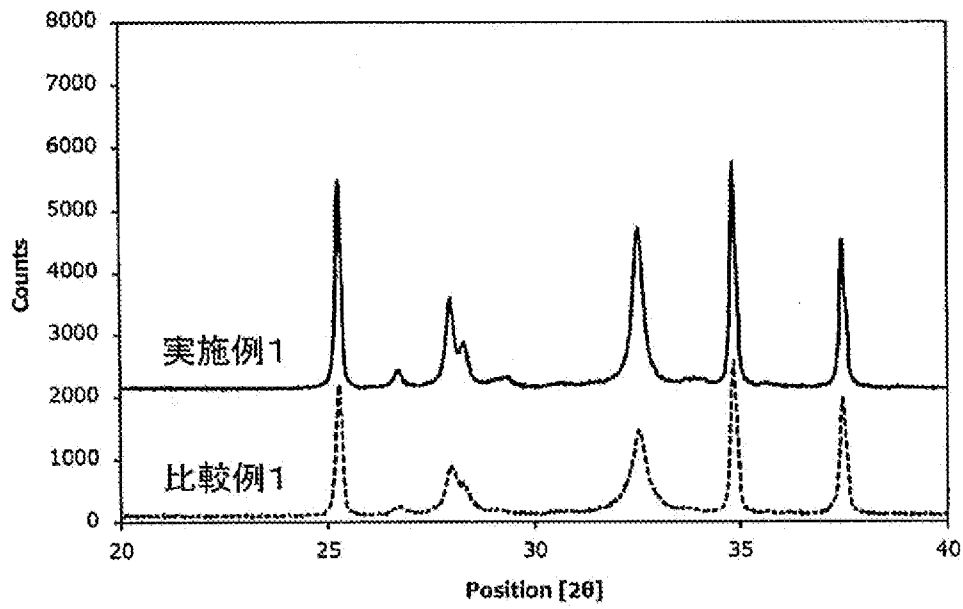
[図2]



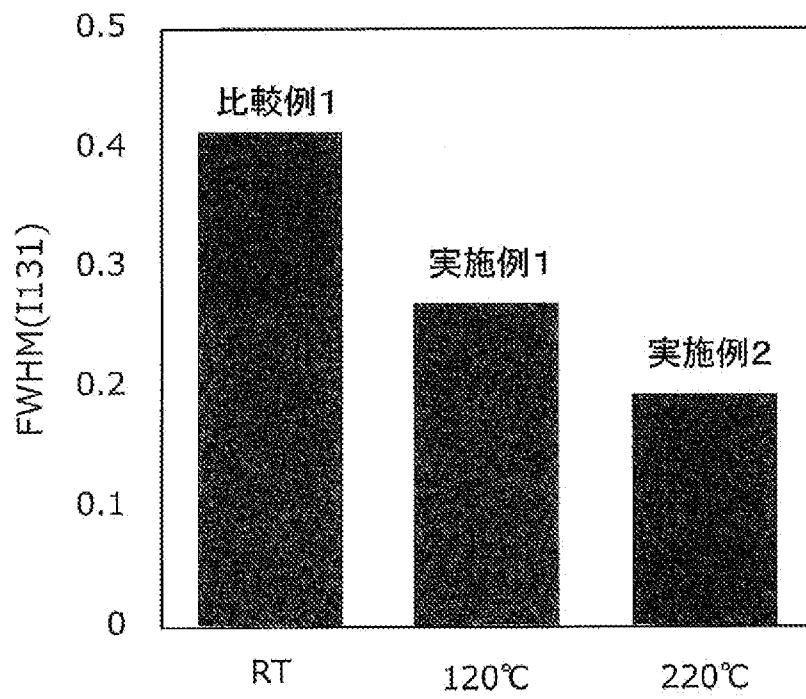
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>C01F 17/36</i> (2020.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505; C01F17/36		
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) H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01B1/06; C01F17/36; H01M10/052; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	WO 2019/135315 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 11 July 2019 (2019-07-11) paragraphs [0048]-[0050], examples 1-5, comparative example 1-1, claims	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 May 2022		Date of mailing of the international search report 07 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/013355

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/135315 A1	11 July 2019	US 2020/0328453 A1 paragraphs [0062]-[0064], inventive example 1-5, comparative example 1-1, claims EP 3736830 A1 CN 111492442 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/525; H01M4/505; C01F17/36</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01B1/06; C01F17/36; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/135315 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）11.07.2019（2019-07-11） 段落 [0048] 乃至 [0050]、実施例1-5、比較例1-1、請求の範囲</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2019/135315 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）11.07.2019（2019-07-11） 段落 [0048] 乃至 [0050]、実施例1-5、比較例1-1、請求の範囲	1-8						
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	WO 2019/135315 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）11.07.2019（2019-07-11） 段落 [0048] 乃至 [0050]、実施例1-5、比較例1-1、請求の範囲	1-8												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>26.05.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.06.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>和田 財太 5G 9459</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3526</p>													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/013355

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/135315 A1	11.07.2019	US 2020/0328453 A1 pars. [0062]-[0064], Inventive Example 1-5, Comparative Example 1-1, claims EP 3736830 A1 CN 111492442 A	