

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7445874号  
(P7445874)

(45)発行日 令和6年3月8日(2024.3.8)

(24)登録日 令和6年2月29日(2024.2.29)

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

請求項の数 8 (全23頁)

(21)出願番号	特願2020-562351(P2020-562351)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和1年9月12日(2019.9.12)	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/035795	(74)代理人	100143236 弁理士 間中 恵子
(87)国際公開番号	WO2020/137026	(72)発明者	長嶺 健太 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
(87)国際公開日	令和2年7月2日(2020.7.2)	(72)発明者	酒井 章裕 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
審査請求日	令和4年6月27日(2022.6.27)	審査官	木村 励
(31)優先権主張番号	特願2018-243602(P2018-243602)		
(32)優先日	平成30年12月26日(2018.12.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-243603(P2018-243603)		
(32)優先日	平成30年12月26日(2018.12.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-243604(P2018-243604)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質材料、およびそれを用いた電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質材料であって、

L i、M、およびXで構成され、

Mは、Y、G d、およびC aからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

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

以下の数式( I )が充足され、

$$FWHM / 2 \rho \leq 0.015 \quad (I)$$

ここで、

FWHMは、Cu-K 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、回折角25°以上かつ35°以下の回折角2θの範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を表し、

2θは、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

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

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる、

固体電解質材料。

【請求項2】

請求項1に記載の固体電解質材料であって、

Mは、3価の金属元素を含む、

10

20

固体電解質材料。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の固体電解質材料であって、  
M は、希土類元素を含む、  
固体電解質材料。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の固体電解質材料であって、  
M は、Y および G d からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む、  
固体電解質材料。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の固体電解質材料であって、  
M は、C a を含む、  
固体電解質材料。

10

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の固体電解質材料であって、  
X は、C l および B r である、  
固体電解質材料。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに一項に記載の固体電解質材料であって、  
X に対する L i のモル比  $L i / X$  は、0.3 以上かつ 0.6 以下である、  
固体電解質材料。

20

【請求項 8】

電池であって、  
正極、  
負極、および  
前記正極および前記負極の間に配置された電解質層、  
を備え、  
前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択される少なくとも 1 つは、  
請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の固体電解質材料を含有する、  
電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、固体電解質材料、およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 は、硫化物固体電解質材料を用いた全固体電池を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2011-129312 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示の目的は、微粒子化されても高いイオン伝導度を維持しうる固体電解質材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示による固体電解質材料は、L i、M、および X で構成され、  
M は、L i 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも一種

50

の元素であり、

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

以下の数式( I )が充足され、

$$FWHM / 2 \rho = 0.015 (I)$$

ここで、

FWHMは、Cu-K 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、回折角 $25^\circ$ 以上かつ $35^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を表し、

$2\theta_p$ は、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

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

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる。

【発明の効果】

【0006】

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

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

【図2】図2は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられる加圧成形ダイス300の模式図を示す。

【図3】図3は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例5A、実施例5B、比較例4A、および比較例4Bによる固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。

【0009】

(第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、Li、M、およびXで構成され、

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

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

以下の数式( I )が充足され、

$$FWHM / 2 \rho = 0.015 (I)$$

ここで、

FWHMは、Cu-K 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、回折角 $25^\circ$ 以上かつ $35^\circ$ 以下の回折角 $2\theta$ の範囲内で最も高い強度を有するX線回折ピークの半値幅を表し、

$2\theta_p$ は、前記X線回折ピークの中心の回折角を表し、

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

前記固体電解質材料に六方晶に帰属される結晶相が含まれる。

【0010】

「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを意味する。

【0011】

「金属元素」とは、

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

10

20

30

40

50

( i i ) B、S i、G e、A s、S b、T e、C、N、P、O、S、およびS eを除く、周期表第 1 3 族から第 1 6 族中に含まれるすべての元素、を意味する。

【 0 0 1 2 】

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

【 0 0 1 3 】

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

【 0 0 1 4 】

本開示における「イオン半径」は、「Shannon et al., Acta A 3 2 ( 1 9 7 6 ) 7 5 1 .」に記載の定義に基づく値である。

【 0 0 1 5 】

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

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

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

【 0 0 1 6 】

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

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

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

【 0 0 1 7 】

L i および M の平均イオン半径を X の平均イオン半径で除した値（以下、「平均イオン半径比率」とも称する）が 0 . 4 2 4 を超えると、六方晶に帰属される結晶相が析出する。微粒子化されても、六方晶に帰属される結晶相の結晶構造が維持されるため、イオン伝導度の低下が抑制されると考えられる。

【 0 0 1 8 】

本開示において用いられる用語「六方晶に帰属される結晶相」は、I C S D（無機結晶構造データベース）# 0 1 - 0 8 7 - 0 1 3 2 に開示される  $Li_3ErCl_6$  と類似の結晶構造を有し、かつこの結晶構造に特有の X 線回折パターンを有する結晶相を意味する。そのため、固体電解質材料に含まれる六方晶に帰属される結晶相の存在は、X 線回折パターンに基づいて判断される。このとき、固体電解質材料に含まれる元素の種類により、回折パターンの回折角度および / またはピーク強度比は、 $Li_3ErCl_6$  のものから変化し得る。したがって、「六方晶に帰属される結晶相」の有無は、回折ピークの回折角だけでなく、高い強度を有する 3 本以上の回折ピークのパターンに基づいて判断される。

【 0 0 1 9 】

第 1 実施形態による固体電解質材料は、六方晶に帰属される結晶相を 3 0 体積 % 以上含有していてもよい。第 1 実施形態による固体電解質材料は、六方晶に帰属される結晶相を 5 0 体積 % 以上含有していてもよい。第 1 実施形態による固体電解質材料は、実質的に、六方晶に帰属される結晶相からなってもよい。ここで、「第 1 実施形態による固体電解質材料が、実質的に、六方晶に帰属される結晶相からなる」とは、第 1 実施形態による固体電解質材料が、六方晶に帰属される結晶相を 9 0 体積 % 以上含むことを意味する。第 1 実施形態による固体電解質材料が、六方晶に帰属される結晶相のみからなってもよ

10

20

30

40

50

い。

【 0 0 2 0 】

第 1 実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、M、およびXからなってもよい。ここで、「第 1 実施形態による固体電解質材料が、実質的に、Li、M、およびXからなる」とは、第 1 実施形態による固体電解質材料において、固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、固体電解質材料に含まれるLi、M、およびXの物質量のモル比 90%以上であることを意味する。当該モル比は 95%以上であってもよい。第 1 実施形態による固体電解質材料は、Li、M、およびXのみからなってもよい。

【 0 0 2 1 】

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

10

【 0 0 2 2 】

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

【 0 0 2 3 】

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

【 0 0 2 4 】

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

20

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

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

【 0 0 2 7 】

微粒子化されてもリチウムイオン伝導度をより高い維持率で維持するために、Xは、Cl およびBr であってもよい。

30

【 0 0 2 8 】

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

【 0 0 2 9 】

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

40

【 0 0 3 0 】

第 1 実施形態による固体電解質材料は、非晶質相を含んでもよい。

【 0 0 3 1 】

第 1 実施形態による固体電解質材料の形状は、限定されない。第 1 実施形態による固体電解質材料の形状の例は、針状、球状、楕円球状、または繊維状である。例えば、第 1 実施形態による固体電解質材料は、粒子であってもよい。第 1 実施形態による固体電解質材

50

料は、ペレットまたは板の形状を有するように形成されてもよい。

【0032】

イオン伝導度をさらに高め、かつ活物質のような他の材料との良好な分散状態を形成するために、一例として、第1実施形態による固体電解質材料が粒子状（例えば、球状）である場合、第1実施形態による固体電解質材料は、0.1マイクロメートル以上100マイクロメートル以下のメジアン径を有していてもよい。メジアン径は0.5マイクロメートル以上10マイクロメートル以下であってもよい。メジアン径とは、体積基準の粒度分布における累積体積が50%に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定され得る。

【0033】

固体電解質材料と活物質との良好な分散状態を形成するために、第1実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、活物質より小さいメジアン径を有していてもよい。

【0034】

第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

【0035】

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

【0036】

原料粉は上記に限るものではない。例えば、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、および $\text{GdBr}_3$ の組み合わせであってもよい。 $\text{LiBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ のような複合アニオン化合物が原料粉として用いられてもよい。酸素を含む原料粉（例えば、酸化物、水酸化物、硫酸塩、または硝酸塩）およびハロゲン化物（例えば、ハロゲン化アンモニウム）の混合物が用いられてもよい。

【0037】

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

【0038】

このようにして、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。

【0039】

（第2実施形態）

以下、本開示の第2実施形態が説明される。第1実施形態において説明された事項は、省略され得る。

【0040】

第2実施形態による電池は、正極、負極、および電解質層を備える。電解質層は、正極および負極の間に配置される。

【0041】

正極、電解質層、および負極からなる群より選択される少なくとも1つは、第1実施形態による固体電解質材料を含有する。

【0042】

第2実施形態による電池は、第1実施形態による固体電解質材料を含有するので、第2実施形態による電池の充放電特性を向上させることができる。

【0043】

以下、第2実施形態による電池の具体例が、説明される。

【0044】

図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 5 】

電池 1 0 0 0 は、正極 2 0 1、電解質層 2 0 2、および負極 2 0 3 を備える。

## 【 0 0 4 6 】

正極 2 0 1 は、正極活物質粒子 2 0 4 および固体電解質粒子 1 0 0 を含有する。

## 【 0 0 4 7 】

電解質層 2 0 2 は、正極 2 0 1 および負極 2 0 3 の間に配置される。

## 【 0 0 4 8 】

電解質層 2 0 2 は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含有する。

## 【 0 0 4 9 】

負極 2 0 3 は、負極活物質粒子 2 0 5 および固体電解質粒子 1 0 0 を含有する。

10

## 【 0 0 5 0 】

固体電解質粒子 1 0 0 は、第 1 実施形態による固体電解質材料からなる粒子、または第 1 実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子である。ここで、第 1 実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子とは、最も多く含まれる成分が第 1 実施形態による固体電解質材料である粒子のことを意味する。

## 【 0 0 5 1 】

（正極 2 0 1）

正極 2 0 1 は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵かつ放出可能な材料を含有する。正極 2 0 1 は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子 2 0 4）を含有する。

20

## 【 0 0 5 2 】

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

## 【 0 0 5 3 】

正極活物質粒子 2 0 4 は、 $0.1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質粒子 2 0 4 が  $0.1 \mu\text{m}$  以上のメジアン径を有する場合、正極において、正極活物質粒子 2 0 4 および固体電解質粒子 1 0 0 が良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質粒子 2 0 4 が  $100 \mu\text{m}$  以下のメジアン径を有する場合、正極活物質粒子 2 0 4 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。

30

## 【 0 0 5 4 】

正極活物質粒子 2 0 4 は、固体電解質粒子 1 0 0 よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極活物質粒子 2 0 4 と固体電解質粒子 1 0 0 とが良好に分散し得る。

## 【 0 0 5 5 】

電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極 2 0 1 において、正極活物質粒子 2 0 4 の体積  $V_{ca1}$  および固体電解質粒子 1 0 0 の体積  $V_{ce1}$  の合計に対する、正極活物質粒子 2 0 4 の体積  $V_{ca1}$  の比は、 $0.30$  以上  $0.95$  以下であってもよい。すなわち、 $(V_{ca1}) / (V_{ca1} + V_{ce1})$  の比は、 $0.30$  以上  $0.95$  以下であってもよい。

40

## 【 0 0 5 6 】

電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極 2 0 1 は、 $10$  マイクロメートル以上  $500$  マイクロメートル以下の厚みを有していてもよい。

## 【 0 0 5 7 】

（電解質層 2 0 2）

電解質層 2 0 2 は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。すなわち、電解質層 2 0 2 は、固体電解質層であってもよい。電解質層 2 0 2 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料を含有してもよい。

50

## 【0058】

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

## 【0059】

電池の充放電特性を向上させるために、当該質量比は70%以上であってよい。

## 【0060】

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

10

## 【0061】

電池の充放電特性を向上させるために、当該質量比は100%であってよい(不可避免的な不純物を除く)。すなわち、電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

## 【0062】

電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料のみから構成されていてもよい。第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料として、例えば、 $Li_2MgX_4$ 、 $Li_2FeX_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、または $LiI$ (ここで、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである)が用いられうる。

20

## 【0063】

電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料および第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料を、同時に含有してもよい。このとき、両者が均一に分散していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料からなる層と、第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料からなる層とが、電池の積層方向に対して、順に配置されていてもよい。

## 【0064】

電解質層202は、 $1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が $1\mu m$ 以上の厚みを有する場合、正極201と負極203とが短絡しにくくなる。電解質層202が $100\mu m$ 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

30

## 【0065】

(負極203)

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

## 【0066】

負極活物質の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。金属材料は、単体の金属であってよく、合金であってよい。金属材料の例は、リチウム金属またはリチウム合金である。炭素材料の例は、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、または非晶質炭素である。容量密度の観点から、負極活物質の好適な例は、珪素(Si)、錫(Sn)、珪素化合物、または錫化合物である。

40

## 【0067】

負極活物質粒子205は、 $0.1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 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 $0.1\mu m$ 以上のメジアン径を有する場合、負極203において、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質粒子205が $100\mu m$ 以下のメジアン

50

径を有する場合、負極活物質粒子 205 内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

【0068】

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

【0069】

電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極 203 において、負極活物質粒子 205 の体積  $v_{aa1}$  および固体電解質粒子 100 の体積  $v_{ae1}$  の合計に対する、負極活物質粒子 205 の体積  $v_{aa1}$  の比は、0.30 以上 0.95 以下であってもよい。すなわち、 $(v_{aa1}) / (v_{aa1} + v_{ae1})$  の比は、0.30 以上 0.95 以下であってもよい。

10

【0070】

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

【0071】

正極 201、電解質層 202、および負極 203 からなる群より選択される少なくとも 1 つは、イオン伝導性、化学的安定性、および電気化学的安定性を高める目的で、第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料が含まれていてもよい。第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料、または有機ポリマー固体電解質である。

20

【0072】

硫化物固体電解質材料の例は、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、または  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  である。

【0073】

酸化物固体電解質材料の例は、

(i)  $LiTi_2(PO_4)_3$  おまたはその元素置換体のような NASICON 型固体電解質、

30

(ii)  $(LaLi)TiO_3$  系のペロブスカイト型固体電解質、

(iii)  $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ 、 $Li_4SiO_4$ 、 $LiGeO_4$ 、またはその元素置換体のような LISICON 型固体電解質、

(iv)  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  またはその元素置換体のようなガーネット型固体電解質、または

(v)  $Li_3PO_4$  およびその N 置換体である。

【0074】

ハロゲン化物固体電解質は、例えば、化学式  $Li_aMe_bY_cX_6$  で表される化合物であってもよい (ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、および  $c > 0$  を満たし、Me は、Li および Y 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも 1 つであり、m の値は、Me の価数を表す。Me は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、および Nb からなる群から選択される少なくとも 1 つであってもよい)。

40

【0075】

有機ポリマー固体電解質の例は、高分子化合物と、リチウム塩との化合物である。高分子化合物は、エチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有できるため、イオン導電度をより高めることができる。

【0076】

50

リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

【0077】

正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つに、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有してもよい。

【0078】

非水電解液は、非水溶媒および当該非水溶媒に溶けたリチウム塩を含む。

【0079】

非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。

【0080】

環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。

【0081】

鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。

【0082】

環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキソランである。

【0083】

鎖状エーテル溶媒の例は、1,2-ジメトキシエタンまたは1,2-ジエトキシエタンである。

【0084】

環状エステル溶媒の例は、 $\gamma$ -ブチロラクトンである。

【0085】

鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。

【0086】

フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。

【0087】

これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

【0088】

リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。

【0089】

これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

【0090】

リチウム塩の濃度は、例えば、0.5 mol / リットル以上2 mol / リットル以下であってよい。

【0091】

ゲル電解質は、非水電解液に含浸しているポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメ

10

20

30

40

50

チルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

【0092】

イオン液体に含まれるカチオンの例は、

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

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

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

である。

【0093】

イオン液体に含まれるアニオンの例は、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SO_3CF_3^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$ 、または $C(SO_2CF_3)_3^-$ である。イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

【0094】

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

【0095】

結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、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。

【0096】

共重合体もまた、結着剤として用いられ得る。このような結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択された少なくとも2種の材料の共重合体である。

【0097】

上記の材料から選択された2種以上の混合物が、結着剤として用いられてもよい。

【0098】

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

【0099】

導電助剤の例は、

(i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、

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

(iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

(iv) フッ化カーボン

(v) アルミニウムのような金属粉末類、

(vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、

(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

10

20

30

40

50

である。

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

(実施例)

以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

【0103】

<実施例1>

[固体電解質材料の作製]

-60以下の露点を有するアルゴン雰囲気(以下、「乾燥アルゴン雰囲気」と称する)中で、原料粉としてLiBr、LiCl、CaBr<sub>2</sub>、およびYCl<sub>3</sub>が、LiBr:LiCl:CaBr<sub>2</sub>:YCl<sub>3</sub>=1.8:1.0:0.1:1.0のモル比で用意された。これらの原料粉を乳鉢中で粉碎して混合し、混合粉が得られた。次いで、得られた混合粉を、電気炉の中で、3時間、500で焼成して、粗粒として焼成物が得られた。その後、焼成物(すなわち、粗粒)を2つのグループに分けた。一方のグループの粗粒を、乳棒および乳鉢を用いて、1分間粉碎し、実施例1Aによる固体電解質材料の粉末が得られた。残りの粗粒を6分間粉碎し、実施例1Bによる固体電解質材料の粉末が得られた。すなわち、実施例1Aによる固体電解質材料は、粉碎前、すなわち微粒子化されていない固体電解質材料であった。実施例1Bによる固体電解質材料は、粉碎後、すなわち微粒子化された固体電解質材料であった。

【0104】

[粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価]

図2は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられた加圧成形ダイス300の模式図を示す。

【0105】

加圧成形ダイス300は、枠型301、パンチ下部302、およびパンチ上部303を具備していた。枠型301は、絶縁性ポリカーボネートから形成されていた。パンチ上部303およびパンチ下部302は、いずれも、電子伝導性のステンレスから形成されていた。

【0106】

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

【0107】

-30以下の露点を有するドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末101が加圧成形ダイス300の内部に充填された。加圧成形ダイス300の内部で、実施例1による固体電解質材料に、パンチ下部302およびパンチ上部303を用いて400MPaの圧力が印加された。

【0108】

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

【0109】

複素インピーダンスの位相の絶対値が最も小さい測定点でのインピーダンスの実数値が

10

20

30

40

50

、固体電解質材料のイオン伝導に対する抵抗値と見なされた。

【0110】

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

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

ここで、

はイオン伝導度であり、

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

$R_{SE}$ は、インピーダンス測定における固体電解質材料の抵抗値、かつ

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

【0111】

実施例1Aによる固体電解質材料(すなわち、微粒子化されていない固体電解質材料)のイオン伝導度だけでなく、実施例1Bによる固体電解質材料(すなわち、微粒子化された固体電解質材料)のイオン伝導度も測定された。実施例1Bによる固体電解質材料のイオン伝導度を、実施例1Aによる固体電解質材料のイオン伝導度で除することにより得られた商を百分率で表記した値が「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」として算出された。実施例1による固体電解質材料における「粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率」は、表1に示される。

【0112】

[結晶構造の解析]

実施例1による固体電解質材料の結晶構造を解析した。X線回折装置(RIGAKU社、MiniFlex600)を用いて、 $-45^\circ$ 以下の露点を有するドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料のX線回折パターンが測定された。X線源として、Cu-K線が用いられた。すなわち、Cu-K線(波長 $0.15405$ ナノメートルおよび $0.15444$ ナノメートル)をX線として用いて、 $-2^\circ$ 法により、X線回折パターンが測定された。実施例1による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、高い強度を有する3本以上の回折ピークを、ICSDに掲載されているX線回折パターンと比較した。例えば、 $Li_3ErCl_6$ と類似する六方晶では、おおよそ $15.3^\circ$ 、おおよそ $16.7^\circ$ 、おおよそ $30.5^\circ$ 、およびおおよそ $39.6^\circ$ の4つの回折角に強い回折ピークが観測される。上述のように、結晶が $Li_3ErCl_6$ とは異なる場合、回折ピークの回折角および回折ピークの強度比の少なくとも一方は、 $Li_3ErCl_6$ のものとは異なり得る。上記の回折角とはわずかに異なる回折角を有する回折ピークおよび比較的弱いピークも考慮して、 $Li_3ErCl_6$ のX線回折パターンと類似している場合、結晶構造は六方晶であると判断された。実施例1による固体電解質材料の結晶構造は、表1に示される。

【0113】

実施例1による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta$ の値が、 $25^\circ$ 以上かつ $35^\circ$ 以下である範囲内で最も高い強度を有するピークの半値幅をFWHMとし、当該ピークの中心の回折角を $2\theta_p$ とすると、 $FWHM / 2\theta_p = 0.015$ となった。

【0114】

[Xに対するLiのモル比 $Li/X$ ]

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

【0115】

[平均イオン半径比率]

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

10

20

30

40

50

れた。

【0116】

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

10

【0117】

[二次電池の作製]

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1Bによる固体電解質材料およびLi(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>が、50:50の体積比率で用意された。用意されたこれらの材料をメノウ乳鉢で混合することで、正極混合物を得た。Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>は、正極活物質として機能した。

【0118】

9.5ミリメートルの内径を有する絶縁性の筒の中で、硫化物固体電解質Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl(60mg)、実施例1Bによる固体電解質材料(20mg、700μmの厚みに等しい)、および正極混合物(9.6mg)を、順に積層して、積層体を得られた。積層体に720MPaの圧力が印加され、第1電極と固体電解質層が形成された。

20

【0119】

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

【0120】

ステンレス鋼から形成された集電体が第1電極および第2電極に取り付けられ、次いで、当該集電体に集電リードが取り付けられた。最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部を外気雰囲気から遮断し、絶縁性の筒の内部を密閉した。

30

【0121】

このようにして、実施例1による二次電池が作製された。

【0122】

[充放電試験]

図3は、実施例1による二次電池の初期放電特性を示すグラフである。

【0123】

図3に示される初期放電特性は、下記の方法により測定された。

【0124】

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

40

【0125】

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

【0126】

<実施例2>

[固体電解質材料の作製]

50

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

【0127】

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

【0128】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

10

【0129】

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

【0130】

[ 結晶構造の解析 ]

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

【0131】

[ X に対する Li のモル比  $\text{Li} / X$  ]

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

20

【0132】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

【0133】

< 実施例 3 >

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

【0134】

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

30

【0135】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

【0136】

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

40

【0137】

[ 結晶構造の解析 ]

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

【0138】

[ X に対する Li のモル比  $\text{Li} / X$  ]

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

【0139】

[ 平均イオン半径比率 ]

50

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

【 0 1 4 0 】

< 実施例 4 >

原料粉として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{GdCl}_3$ 、および  $\text{YCl}_3$  が、 $\text{LiBr} : \text{LiCl} : \text{GdCl}_3 : \text{YCl}_3 = 2.0 : 1.0 : 0.5 : 0.5$  のモル比で用意された。

【 0 1 4 1 】

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

10

【 0 1 4 2 】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

【 0 1 4 3 】

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

【 0 1 4 4 】

[ 結晶構造の解析 ]

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

20

【 0 1 4 5 】

[ X に対する Li のモル比  $\text{Li} / X$  ]

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

【 0 1 4 6 】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

【 0 1 4 7 】

< 実施例 5 >

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

【 0 1 4 8 】

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

【 0 1 4 9 】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

40

【 0 1 5 0 】

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

【 0 1 5 1 】

[ 結晶構造の解析 ]

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

【 0 1 5 2 】

50

[ X に対する Li のモル比  $L i / X$  ]

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

【 0 1 5 3 】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

【 0 1 5 4 】

< 実施例 6 >

原料粉として LiBr、LiCl、および  $G d C l_3$  が、 $L i B r : L i C l : G d C l_3 = 2 . 0 : 1 . 0 : 1 . 0$  のモル比で用意された。

10

【 0 1 5 5 】

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

【 0 1 5 6 】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

【 0 1 5 7 】

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

20

【 0 1 5 8 】

[ 結晶構造の解析 ]

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

【 0 1 5 9 】

[ X に対する Li のモル比  $L i / X$  ]

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

30

【 0 1 6 0 】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

【 0 1 6 1 】

< 比較例 1 >

原料粉として LiBr および  $Y C l_3$  が、 $L i B r : Y C l_3 = 3 . 0 : 1 . 0$  のモル比で用意された。

【 0 1 6 2 】

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

40

【 0 1 6 3 】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

【 0 1 6 4 】

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

【 0 1 6 5 】

50

## [ 結晶構造の解析 ]

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

【 0 1 6 6 】

[ X に対する Li のモル比  $Li / X$  ]

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

【 0 1 6 7 】

## [ 平均イオン半径比率 ]

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

10

【 0 1 6 8 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

原料粉として  $LiBr$ 、 $CaBr_2$ 、および  $YCl_3$  が、 $LiBr : CaBr_2 : YCl_3 = 2.9 : 0.05 : 1.0$  のモル比で用意された。

【 0 1 6 9 】

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

【 0 1 7 0 】

20

## [ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

【 0 1 7 1 】

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

【 0 1 7 2 】

## [ 結晶構造の解析 ]

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

30

【 0 1 7 3 】

[ X に対する Li のモル比  $Li / X$  ]

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

【 0 1 7 4 】

## [ 平均イオン半径比率 ]

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

【 0 1 7 5 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

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

40

【 0 1 7 6 】

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

【 0 1 7 7 】

## [ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

50

## 【 0 1 7 8 】

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

## 【 0 1 7 9 】

[ 結晶構造の解析 ]

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

## 【 0 1 8 0 】

[ X に対する L i のモル比 L i / X ]

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

10

## 【 0 1 8 1 】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

## 【 0 1 8 2 】

< 比較例 4 >

原料粉として L i B r 、 G d C l <sub>3</sub> 、 G d B r <sub>3</sub> 、および Y C l <sub>3</sub> が、L i B r : G d C l <sub>3</sub> : G d B r <sub>3</sub> : Y C l <sub>3</sub> = 3 : 0 . 5 6 7 : 0 . 3 3 3 : 0 . 1 のモル比で用意された。

20

## 【 0 1 8 3 】

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

## 【 0 1 8 4 】

[ 粉碎後の固体電解質材料のイオン伝導度維持率の評価 ]

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

## 【 0 1 8 5 】

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

30

## 【 0 1 8 6 】

[ 結晶構造の解析 ]

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

## 【 0 1 8 7 】

[ X に対する L i のモル比 L i / X ]

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

40

## 【 0 1 8 8 】

[ 平均イオン半径比率 ]

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

## 【 0 1 8 9 】

50

【表 1】

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

## 【0190】

実施例1から実施例6による固体電解質材料を比較例1から比較例4による固体電解質材料と比較すると明らかのように、Li、M、およびX（ここで、Mが、Li以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、かつXが、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つの元素である）から構成される固体電解質材料が、六方晶に帰属される結晶相を含む場合、当該固体電解質材料は、微粒子化されても、良好なイオン伝導度維持率を有する。

## 【0191】

イオン伝導度維持率が良好なので、固体電解質材料が粉碎のような微粒子化を受けた場

10

20

30

40

50

合、六方晶を含む固体電解質材料のイオン伝導度は、単斜晶のみからなる固体電解質材料のイオン伝導度よりも、低下しにくい。

【0192】

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

【0193】

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

【0194】

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

【0195】

実施例1から実施例6による固体電解質材料は、硫黄を含有しないため、硫化水素が発生しない。

【産業上の利用可能性】

【0196】

本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池として、利用されうる。

【符号の説明】

【0197】

100 固体電解質粒子

101 固体電解質材料の粉末

201 正極

202 電解質層

203 負極

204 正極活物質粒子

205 負極活物質粒子

300 加圧成形ダイス

301 枠型

302 パンチ下部

303 パンチ上部

1000 電池

10

20

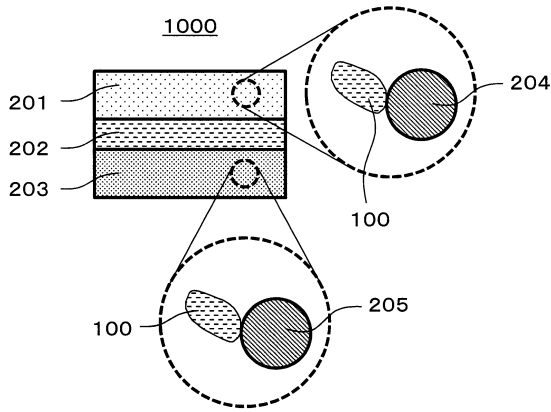
30

40

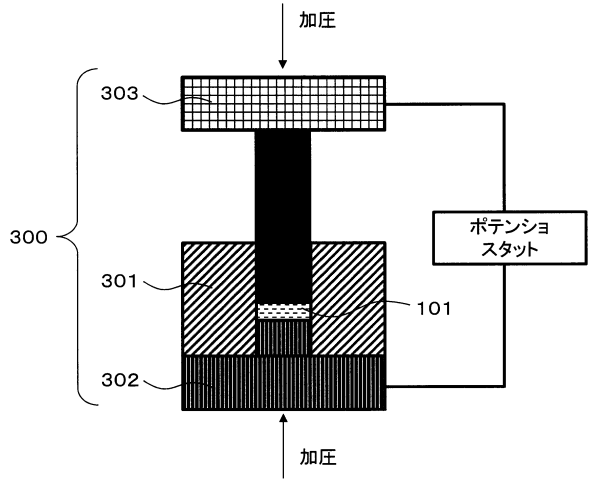
50

【図面】

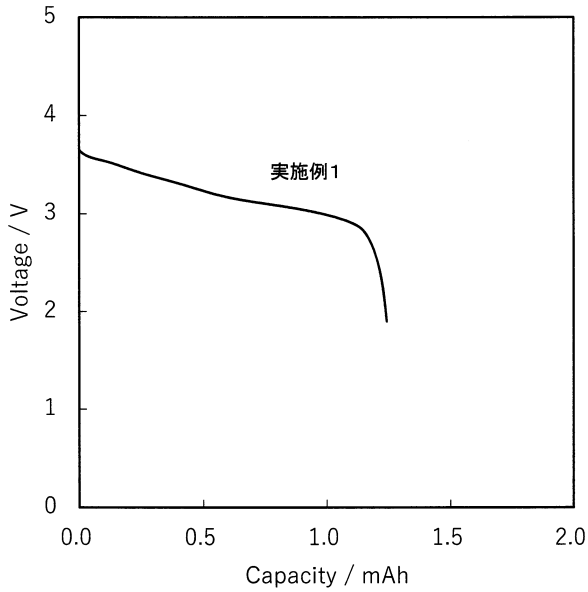
【図 1】



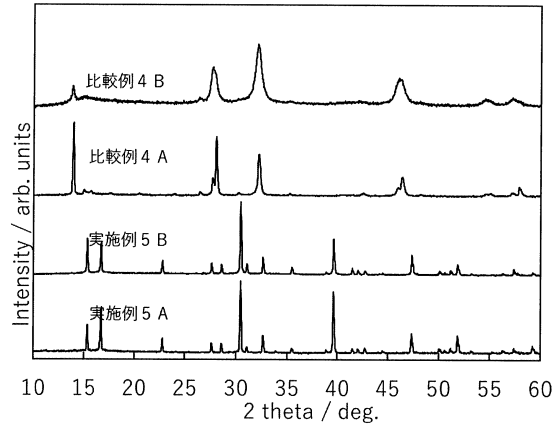
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (32)優先日 平成30年12月26日(2018.12.26)
- (33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2018-243605(P2018-243605)
- (32)優先日 平成30年12月26日(2018.12.26)
- (33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2018-248595(P2018-248595)
- (32)優先日 平成30年12月28日(2018.12.28)
- (33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)
- (56)参考文献 特開2011-129312(JP,A)  
国際公開第2018/025582(WO,A1)  
国際公開第95/26031(WO,A1)  
特開2017-220339(JP,A)  
特開2007-305552(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01B 1/06  
H01M 10/0562  
H01M 4/62