

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



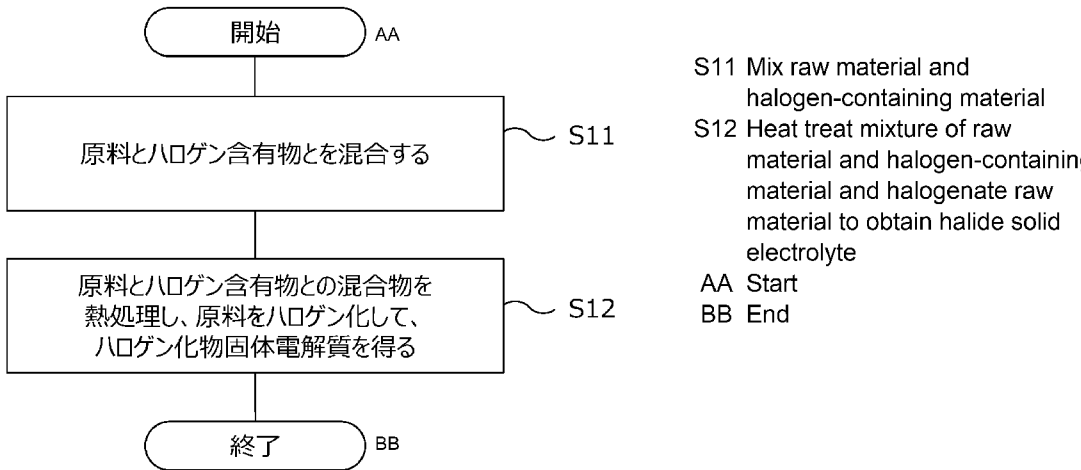
(10) 国際公開番号
WO 2025/004749 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020790
- (22) 国際出願日: 2024年6月6日(06.06.2024)
- (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 2023-107587 2023年6月29日(29.06.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 古賀 英一 (KOGA Eiichi).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HALIDE SOLID ELECTROLYTE, HALIDE SOLID ELECTROLYTE, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称: ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池

[図1]



(57) Abstract: This method for producing a halide solid electrolyte of the present disclosure includes (A) halogenating a raw material, containing a carbonate of at least one metal element selected from the group consisting of Li and M, by heat treatment to obtain a halide solid electrolyte containing Li, M, and X. Here, M is at least one element selected from the group consisting of metal elements (excluding Li) and semimetal elements, and X is at least one selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I.

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 本開示のハロゲン化物固体電解質の製造方法は、(A) LiおよびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む原料を熱処理によりハロゲン化して、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ること、を含む。ここで、前記Mは、金属元素(ただし、Liを除く)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、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つである。

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池

技術分野

[0001] 本開示は、ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ハロゲン化物系の固体電解質材料が開示されている。また、特許文献2には、正極活物質の表面を被覆する固体電解質材料として、ハロゲン化物系の固体電解質材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2021/186809号
特許文献2：国際公開第2021/187391号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来技術においては、微粒子化しやすい有用なハロゲン化物固体電解質が求められている。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示のハロゲン化物固体電解質の製造方法は、

(A) LiおよびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む原料を熱処理によりハロゲン化して、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ること、
を含む。

ここで、

前記Mは、金属元素（ただし、Liを除く）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、

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つである。

発明の効果

[0006] 本開示の製造方法によれば、微粒子化しやすい有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図2は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]図3は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。

[図4]図4は、第3実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]図5は、第4実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図6A]図6Aは、実施例1の製造方法において、熱処理後であって、かつ粉砕処理前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。

[図6B]図6Bは、実施例1で得られた粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質および比較例1で得られたハロゲン化物固体電解質の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具体的に説明される。

[0009] 以下で説明する実施形態は、いずれも包括的又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、構成要素などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施形態における構

成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

[0010] [第1実施形態]

以下、第1実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0011] 第1実施形態による製造方法は、

(A) LiおよびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む原料を熱処理によりハロゲン化して、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ること、を含む。ここで、Mは、金属元素（ただし、Liを除く）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、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。

[0012] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。「金属元素」は、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第13族から第16族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。すなわち、「金属元素」は、ハロゲン化合物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。

[0013] 第1実施形態による製造方法によれば、微粒子化しやすい有用な、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ることができる。以下に、その理由をより詳しく説明する。

[0014] 上記の製造方法によれば、原料からハロゲン化物への合成過程において、熱処理によって炭酸塩に起因する二酸化炭素が脱離する。したがって、合成されたLi、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質は、二酸化炭素が脱離して形成された孔を多く含み、高い空隙率を有する。このように、上記の製造方法によれば、高い嵩の大きい（すなわち、嵩比重の小さい）、ふわっとした、粉碎しやすいハロゲン化物固体電解質粉体を得られる。よって、得られたハロゲン化物固体電解質は、粒子間の結合も弱く、粉碎が容易なた

め、微粒子化に適する。得られたハロゲン化物固体電解質は、例えば、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子への微粒子化にも適する。また、このように微粒子化しやすいことにより、特性悪化につながる、粉碎時の粉碎媒体からのコンタミネーションが抑制される。例えば、ジルコニアボールからのジルコニアの混入、および粉碎容器の内壁材料の混入等が抑制される。また、粉碎の短時間化が可能となるので、ハロゲン化物固体電解質の生産性が向上する。したがって、上記の製造方法で得られたハロゲン化物固体電解質は、特性を維持しつつ、微粒子化を高い生産性で行うことができる。以上のとおりであるため、第1実施形態による製造方法によれば、微粒子化しやすい有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0015] 第1実施形態による製造方法によれば、例えば、嵩比重が、 0.1 g/cm^3 以上 0.4 g/cm^3 以下のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。また、第1実施形態による製造方法によれば、例えば、空隙率が、80%以上95%以下のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0016] 第1実施形態による製造方法において、Mは、TiおよびM1を含んでもよい。ここで、M1は、金属元素（ただし、LiおよびTiを除く）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つの元素である。

[0017] 上記の製造方法によれば、微粒子化しやすい有用な、Li、Ti、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0018] 上記（A）において、原料に対する熱処理は、例えば 150°C 以上の温度で実施されてもよい。熱処理が 150°C 以上の温度で実施されることにより、原料を十分にハロゲン化させることができる。熱処理温度は、例えば 600°C 以下であってもよい。また、 150°C 程度の低い温度での熱処理により、焼結して硬くなる前に、ハロゲン化物を合成できる。したがって、粉碎しやすく、粉碎時のコンタミネーションを抑制できるハロゲン化物固体電解質を製造できる。なお、ハロゲン化処理の雰囲気は、例えば、大気中、窒素雰囲気、還元雰囲気など、用いられるハロゲン含有物に適する任意の雰囲気を適宜選択することができる。

- [0019] 上記（A）において、原料のハロゲン化処理は、例えば、熱分解性を有するハロゲン含有物を熱処理することによって行われてもよい。
- [0020] 熱分解性を有するハロゲン含有物の熱処理によって原料のハロゲン化処理が行われることにより、原料のハロゲン化と、ハロゲン化物固体電解質を合成するための固相反応と、脱炭酸とを同時に生じさせることができる。よって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有するハロゲン含有物を熱処理することによってハロゲン化処理を行うので、原料の反応性（ハロゲン化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、例えば、選択するハロゲン含有物の熱分解温度に応じて、原料のハロゲン化反応および固相反応の温度、ならびにそれらの反応の進行を制御することもできる。このため、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。
- [0021] 原料のハロゲン化に熱分解性を有するハロゲン含有物が用いられる場合、第1実施形態による製造方法において、上記（A）は、
- （A-1）前記原料と前記ハロゲン含有物とを混合することと、
 - （A-2）前記（A-1）において得られた前記原料と前記ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記原料をハロゲン化して、前記ハロゲン化物固体電解質を得ることと、
- を含んでいてもよい。
- [0022] 第1実施形態による製造方法において、上記（A-1）および上記（A-2）が実施されることにより、原料とハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施できる。また、原料とハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。これにより、原料のハロゲン化が均質に促進されるので、均質で優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。
- [0023] 図1は、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、第1実施形態による製造方法の一例として、上記（A-1）および上記（A-2）が実施される製造方法の例を

説明する。

[0024] 図1に示すように、第1実施形態による製造方法の一例では、まず、上記(A-1)に相当する工程として、原料とハロゲン含有物とを混合する(S11)。上述のとおり、原料は、LiおよびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む。ハロゲン含有物は、熱分解性を有する。次に、上記(A-2)に相当する工程として、得られた原料とハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料をハロゲン化する(S12)。これにより、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。MがTiおよびM1を含む場合は、これにより、Li、Ti、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0025] 以下、上記原料、上記ハロゲン含有物、ならびに上記(A-1)および上記(A-2)に相当するそれぞれの工程について、具体的に説明する。

[0026] <原料>

原料は、LiおよびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む。

[0027] 炭酸塩は、製造目的のハロゲン化物固体電解質の結晶格子に含まれるカチオンのうち、最も多く含まれるカチオン、すなわち構成比(物質量比)の高いカチオンを含む炭酸塩が望ましい。たとえば、第1実施形態による製造方法によって製造されるハロゲン化物固体電解質において、LiおよびM、またはLi、Ti、およびM1のうち、最も多い物質量で含まれるカチオンはLiである。したがって、Li源を炭酸塩にすることにより、すなわち炭酸塩が Li_2CO_3 を含むことにより、原料に含ませる炭酸量を多くすることができる。その結果、熱処理によるハロゲン化および固相反応過程で、原料から脱離する二酸化炭素が多くなる。したがって、より空隙率の高い、すなわちより高比重の小さいハロゲン化物固体電解質を合成することができるので、より粉碎しやすく、微粒子化に適したハロゲン化物固体電解質を実現できる。たとえば、原料が炭酸塩として Li_2CO_3 を含むことにより、高比重が、 0.1 g/cm^3 以上 0.4 g/cm^3 以下のハロゲン化物固体電解質の粉体を得

ることができる。なお、Li源を、全て Li_2CO_3 としてよく、また、Li源の一部を Li_2CO_3 としてもよい。

[0028] 原料における炭酸塩の含有割合は、製造するハロゲン化物固体電解質の粉碎性および生産性を考慮して、設定することができる。なお、Liイオン導電性を有する固体電解質の場合、イオン導電性の担い手であるLi量を、組成（結晶）中に多く含有するものが、高いイオン導電性を示すことが多い。このため、Liイオン導電性を有する固体電解質の場合、Liカチオンが組成中に最も含まれることが多い。このため、第1実施形態による製造方法においては、原料に含まれる炭酸塩として、 Li_2CO_3 が適する。

[0029] 原料は、炭酸塩以外の化合物を含んでいてもよい。原料としては、炭酸塩以外に、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、およびオキシハロゲン化物も使用することができる。大気安定性および製造プロセスでの安定性を鑑みて、原料を選択しうる。蒸発しやすいハロゲン化物以外の、上記羅列した酸化物等の化合物は、密閉せずに、通常に熱処理をできるものが多い。例えば、通常のルツボに粉体を入れて熱処理できる。たとえば、酸化物原料としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 等の金属酸化物が用いられうる。原料として、AlおよびTiの炭酸塩、水酸化物、およびフッ化酸化物なども用いられうる。

[0030] Mは、Ti、Al、Y、Ga、Dy、Ho、Er、Tm、およびYb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。Mは、Ti、Al、およびY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。Mが上記元素を含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0031] Mは、Alを含んでいてもよい。MがAlを含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。Mは、Alであってもよい。

[0032] MがTiとM1とを含む場合、M1は、Al、Y、Ga、Dy、Ho、Er、Tm、およびYb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。M1は、AlおよびY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。M1が上記元素を含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0033] M1は、A1を含んでいてもよい。M1がA1を含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。M1は、A1であってもよい。

[0034] 原料は、例えば粒子状であってもよい。すなわち、原料を構成する炭酸塩等は、それぞれ粒子状であってもよい。これにより、原料のハロゲン化と、炭酸塩の分解（すなわち、二酸化炭素の脱離）とが、粒子表面から進むことになる。したがって、反応の短距離化とともに、反応面積が増大する。よって、ハロゲン化反応または固相反応が不十分な中間生成物、あるいは炭酸塩などの反応残渣が低減されるので、均質で優れた特性のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。粒子状の原料は、反応性（例えば、ハロゲン化性）が良いので、優れた生産性も実現できる。

[0035] 原料の平均粒子径は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ただし、原料の平均粒子径は、上記の範囲に限定されず、ハロゲン化および固相反応の観点で、任意の粒子径および形状を適宜選択しうる。例えば、原料の粒子径が小さいほど、ハロゲン化および固相反応の温度を低くできる。

[0036] Li_2CO_3 等の原料は、1次粒子の粉体（たとえば、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ の粉体）でもよく、1次粒子が凝集した2次粒子体（たとえば、平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ の粉体）でもよい。また、これらが混合されたものでもよいし、粉砕されたものでもよい。

[0037] なお、原料の平均粒子径は、原料のメジアン径であり、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。本明細書において特定される、ハロゲン含有物の平均粒子径についても同様である。

[0038] <ハロゲン含有物>

ハロゲン含有物は、熱分解性を有する。例えば、製造目的のハロゲン化物

固体電解質がハロゲン元素XとしてFを含む場合、ハロゲン含有物としてフッ素源となるフッ素含有物が用いられる。

[0039] 使用するハロゲン含有物の熱分解開始温度は、例えば、100℃以上かつ600℃以下であってもよい。ハロゲン含有物が上記の温度範囲内に熱分解開始温度を有することにより、ハロゲン含有物は、保管および混合等のハンドリングにおける安定性を有し、かつ得られるハロゲン化物固体電解質が硬くなりすぎることを防ぐことができる。

[0040] ハロゲン元素Xは、Fを含んでいてもよく、Fであってもよい。これにより、安定性に優れた（例えば、電気化学的な安定性および耐熱性に優れた）、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0041] ハロゲン含有物は、例えば粒子状であってもよい。これにより、ハロゲン含有物が熱分解しやすくなる。したがって、粒子状のハロゲン含有物を用いることにより、効率良く原料をハロゲン化することができ、かつ最終的に得られるハロゲン化物固体電解質にハロゲン含有物に残留させにくい。また、ハロゲン含有物の粒子形状によって、ハロゲン化反応を制御できる。例えば、ハロゲン含有物の粒子を細かくすることにより、ハロゲン化の温度を低下させたり、ハロゲン化の速度を上げたりすることができる。また、炭酸塩を含む原料と、ハロゲン含有物を混合させることにより、粉体全体の均質なハロゲン化が可能になる。また、粒子状のハロゲン含有物を用いることにより、ハロゲン量の精密な制御が可能となる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質の合成がより容易になる。また、原料のハロゲン化に必要な量だけハロゲン含有物を使用することができるので、余分なハロゲンガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。

[0042] ハロゲン含有物は、例えば、0.5 μm以上かつ500 μm以下の平均粒子径を有していてもよく、0.5 μm以上かつ150 μm以下の平均粒子径を有していてもよく、0.5 μm以上かつ100 μm以下の平均粒子径を有していてもよい。複合酸化物および酸化物原料と同様に、ハロゲン含有物も

、任意の粒子径および形状を有していてもよい。

[0043] ハロゲン含有物の平均粒子径は、原料の平均粒子径よりも大きくてもよい。これにより、原料の表面積の方がハロゲン含有物よりも大きい状態、すなわち原料の表面露出面積（すなわち暴露面積）が大きい状態となる。よって、原料の粒子表面からハロゲン化が進行しやすくなるため、均質なハロゲン化合物を得ることができる。ハロゲン含有物の平均粒子径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよいし、 $5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよいし、 $50\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ハロゲン化の温度または反応性を考慮して、ハロゲン含有物の平均粒子径を適宜調整できる。例えば、ハロゲン含有物の平均粒子径を大きくすることで、ハロゲン化処理のための熱処理温度が高くなる。

[0044] ハロゲン含有物は、アンモニウム塩を含んでいてもよい。アンモニウム塩は比較的低温（例えば、約 150°C ）から熱分解を開始する。したがって、アンモニウム塩は、最終的に得られるハロゲン化合物固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温で熱分解して、原料をハロゲン化することができる。よって、ハロゲン含有物としてアンモニウム塩を用いることにより、最終的に得られるハロゲン化合物固体電解質に、ハロゲン含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。また、このように低温でのハロゲン化が可能となることにより、焼結を進行させることなく、ハロゲン化合物固体電解質を合成できる。したがって、より粉碎性に優れる、微粒子化しやすいハロゲン化合物固体電解質を得ることができる。さらに、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温での合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニングコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。ハロゲン含有物として、アンモニウム塩のみが用いられてもよい。

[0045] アンモニウム塩は、 NH_4F を含んでいてもよい。 NH_4F は、分解性の高いフッ素源であり、原料のハロゲン化に有効に作用しうる。したがって、 NH_4F が、低温（例えば、約 150°C ）および速い分解速度で熱分解しながら

、固体電解質へ残留することなく原料をフッ素化できる。なお、 NH_4Cl および NH_4Br など、他のハロゲン元素のアンモニウム塩も熱分解性を有するので、ハロゲン源として同様に使用できる。

[0046] ハロゲン含有物は、樹脂を含んでいてもよい。ハロゲン含有物として樹脂を含むことにより、ハロゲン含有物は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、原料をハロゲン化できる。したがって、ハロゲン含有物として樹脂を含む方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0047] ハロゲン含有物として用いられる樹脂の例は、フッ素樹脂である。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を用いることができる。PTFEのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、原料をハロゲン化できる。したがって、ハロゲン含有物としてフッ素樹脂を含む方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0048] ハロゲン含有物は、例えば、上記（A）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、製造されるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質を含んでいてもよい。ハロゲン化処理に用いられるハロゲン含有物には、上記（A）における熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素は原料の酸素元素と置換しながら、他の成分は最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。ハロゲン含有物として、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、ハロゲン化物固体電解質への無機残渣の混入を抑制し、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。ここで、本明細書において、「熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、製造

されるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない」とは、ハロゲン化物固体電解質における上記無機成分の含有割合が例えば0.5質量%以下であることをいう。

[0049] ハロゲン含有物は、複数種のハロゲン含有化合物を含んでいてもよい。例えば、アンモニウム塩とフッ素樹脂との両方をハロゲン含有物として用いることができる。これにより、ハロゲン含有物のハロゲン源として作用する温度範囲を広く制御できるので、原料のハロゲン化物への変換および固相反応温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることが容易となる。

[0050] 使用されるハロゲン含有物の量は、ハロゲン化対象の化合物の全量をハロゲン化するのに十分な量であればよく、特にには限定されない。例えば、ハロゲン含有物の量は、ハロゲン化対象の化合物をハロゲン化する反応において、化学量論的に当該化合物の全てをハロゲン化するためのハロゲン含有物のモル量（すなわち、化学量論的に当量のモル量、換言すると、ハロゲン化対象の化合物のアニオンをF等のハロゲンアニオンで完全置換するために必要なモル量）を100%とした場合、例えば103%以上かつ150%以下であってもよく、103%以上かつ130%以下であってもよく、103%以上かつ110%以下であってもよい。

[0051] < (A-1) について >

(A-1) では、炭酸塩を含む原料とハロゲン含有物とを混合する。原料とハロゲン含有物との混合において、例えば、原料を構成する各材料と、熱分解性を有するハロゲン含有物とを、均一に混合する。このように、原料を構成する各材料と、ハロゲン含有物とを同時に混合してもよいし、まず原料を均一に混合してから、その原料とハロゲン含有物とを混合してもよい。

[0052] このように、ハロゲン化処理の前に、予備工程として、原料とハロゲン含有物を均一に混合する工程を実施することにより、原料のハロゲン化を均一に生じさせることができる。これにより、均質なハロゲン化物固体電解質を合成できる。

[0053] 例えば、原料およびハロゲン含有物の粉体を、所望の比率で混合する。例えば、乾式で、原料およびハロゲン含有物の粉体が均一になるように混合できればよい。例えば、スパチュラで繰り返し混ぜて均一に混合したり、乳鉢と乳棒、擂潰機、またはVブレンダーなどの乾式混合機器などを用いて混合したりしてもよい。また、ジルコニアボールなどの媒体を使用して混合してもよい。これらの粉体を均一に混合することができれば、いずれの混合手段を利用してよい。均一性の評価は、たとえば、エネルギー分散型X線分光法（EDS）または電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）などを用いて行うことができる。たとえば、組成マッピング像を観察することにより、均一性を確認することができる。

[0054] 上記（A-1）において、原料に熱分解する有機物を添加して、（A-2）において熱処理を行ってもよい。これにより、含まれた有機物は、熱処理後は熱分解して消失し、その部分には何もなくなる。すなわち、空孔が形成される。したがって、さらに嵩比重を低下させることができる。例えば、嵩比重が約 0.1 g/cm^3 未満のハロゲン化物固体電解質を製造することができる。したがって、より粉碎しやすい嵩比重の小さいハロゲン化物固体電解質を合成できる。熱分解する有機物としては、（A-2）の熱処理で分解し、無機残渣を生じないものであればよく、たとえば、低温度でも分解性の良いPMMA（ポリメチルメタクリレート）のアクリルビーズまたはPVA（ポリビニルアルコール）など、各種の有機材料および粒子径のものを使用することができる。なお、有機成分および無機成分の残渣は、たとえば、EPMAなどの組成分析によって検出することができる。

[0055] <（A-2）について>

（A-2）では、上記（A-1）において得られた原料とハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料をハロゲン化する。この熱処理により炭酸塩が分解され、ハロゲン化物固体電解質が合成される。すなわち、炭酸塩は分解され、混合物から二酸化炭素が脱離しながら、ハロゲン化物が合成される。合成されたハロゲン化物固体電解質は、二酸化炭素が脱

離した孔を含むので、嵩の大きい（嵩比重の小さい）、高い空隙率を有する。

[0056] 熱処理には、一般的な電気炉を使用してもよい。必要に応じて熱処理の雰囲気を選択してもよく、大気中、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素ガスまたはアルゴンガス）、還元性ガス（例えば、水素または二酸化炭素）で熱処理してよい。合成されたハロゲン化合物は、通常は粉体として得られるが、融点以上で熱処理した場合は、溶融体、焼結体、あるいは粉体が固着してしまったブロック状の塊として得られる場合もある。

[0057] 熱処理では、例えば、アルミナ製耐熱性容器（サヤ）に、上述の均一に混合した混合物を入れて、任意の雰囲気中で焼成炉を用いて混合物を焼成する。例えば、炉内へ窒素ガス等の不活性ガスをフローし、ハロゲン化に伴い発生したガス（例えば、アンモニウム、塩化水素、二酸化炭素等）を排出しながら、例えば150℃以上かつ600℃以下の温度で、例えば1時間以上かつ40時間以下の時間、雰囲気炉で熱処理し、ハロゲン化合物固体電解質を合成する。このように、ガスを焼成炉内へ導入して排出することにより、不要な反応ガス成分等を、炉内、即ちハロゲン化合物固体電解質に残留させないようにする。

[0058] 不活性ガスの炉内への導入は、不活性ガスが、混合物を収めたサヤに直接当たらないようにするのがよい。不活性ガスの代わりに、大気を炉内に導入してもよい。ガス導入口とサヤとの間に、ガス導入口より大きい板を設置する。板の厚みはガスの流れまたはハンドリングで破損しなければよい。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とよりよい。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、ガスは遮蔽用の板を回り込んでからサヤに接触することとなる。このように迂回させてガスを間接的にサヤに接触させることにより、ガスが直接的にあたる部位で温度が低くなり、サヤ内の温度分布が大きくなる問題が低減される。これにより、原料のハロゲン化反応および固相反応によるハロゲン化合物固体電解質の合成反応について、進行状態の分布が不均一化すること（すなわち、進行状態

のバラツキ)が抑制される。

[0059] ガス導入口は、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、炉内の対流（下から上）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ため、不要な残留成分がハロゲン化物固体電解質に混入することを低減できる。

[0060] 導入ガスを加温させ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。このため、ハロゲン化物固体電解質の合成反応が均一に行われることとなり、より均質なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0061] 熱処理温度は、上記のように例えば150℃以上かつ600℃以下であり、250℃以上かつ550℃以下でもよい。熱処理時間は、上記のように例えば1時間以上かつ40時間以下である。一例として、250℃以上450℃以下で、2時間以上20時間以下の熱処理が適している。熱処理温度および熱処理時間は、ハロゲン化物固体電解質の合成に必要な温度、合成に必要な時間、および反応ガスの排出時間等を考慮して、任意に決定することができる。

[0062] 熱処理に使う炉としては、公知の焼成炉（例えば、電気炉）または雰囲気焼成炉を使用できる。なお、サヤ内深くの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、真空置換してから不活性ガスをフローしてもよい。これにより、大気中に含まれる反応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。

[0063] 熱処理時の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℃以内でよい。なお、ここでいう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。

[0064] なお、原料において、蒸発しやすい材料の割合が少ない場合は、原料を密閉して熱処理する必要はない。原料とハロゲン含有物との混合物をサヤへ収めて、必要に応じて、ゴミおよび異物の落下防止のフタ（例えば、アルミナ製のフタ）を載置して、熱処理してよい。したがって、密閉型の熱処理治具

のように、サイズによって処理量が限定されるような、ハロゲン化物を原料とする従来の製造方法での熱処理（すなわち、ハロゲン化物原料を固相反応させるための熱処理）とは異なり、第1実施形態による製造方法における熱処理は、生産性および作業性はきわめて良好であり、きわめて工業的な利用価値は大きい。第1実施形態による製造方法によれば、このように生産性に優れた製造方法により、イオン導電性および安定性（例えば、電気化学的な安定性および耐熱性）に優れた、ハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0065] なお、サヤの材質は、アルミナでなくてもよい。サヤには、アルミナ製の他に、ムライト製、SiC製など、種々の緻密（例えば、相対密度98%以上）な材質で形成された耐熱性容器が使用できる。サヤに収容される原料、ハロゲン含有物、およびハロゲン化物固体電解質とサヤとの反応の観点から、サヤに適する材質を選択してもよい。上述のサヤの材質以外にも、緻密質であって、耐熱性を有し、かつ熱容量の小さいものを、サヤの材質として用いることができる。サヤの形状には、円筒状、角柱状、瓢箪状など、各種の形状が使用できる。

[0066] なお、ここでは、熱処理にサヤを用いる例について説明したが、これに限定されない。例えば、ロータリーキルン等の回転式の炉が用いられてもよいし、スプレードライ等のように混合粉体を噴霧して熱処理してもよい。

[0067] なお、第1実施形態による製造方法の一例として、上記（A-1）および上記（A-2）が実施される方法について詳しく説明したが、ハロゲン化処理の前に原料とハロゲン含有物とを予め均一に混合する工程は、必ずしも実施されなくてもよい。例えば、原料にハロゲン含有物を添加し、十分に混合することなく熱処理を行ってもよい。

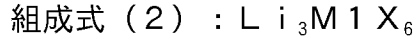
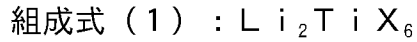
[0068] 第1実施形態による製造方法において、ハロゲン化処理の前に、原料に必要な応じて添加剤が添加されてもよい。例えば、原料のハロゲン化反応を促進させるための添加剤、原料の固相反応を促進させる添加剤、等が添加されてもよい。このような添加剤の例として、Na、Ca、Zn、Mg、P、K

、Fe、Si、Cu、Nb、およびGaからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む酸化物が挙げられる。例えば、Na酸化物およびCa酸化物は、原料に微量に添加された場合、ハロゲン化反応および固相反応の反応温度を、例えば約10°Cから30°C程度低下させることができる。これにより、原料のハロゲン化反応および固相反応が促進される。Na酸化物およびCa酸化物は、共添加されてもよいし、いずれか一方のみが添加されてもよい。添加剤の添加量は、添加する化合物およびその目的等に応じて適宜選択されればよい。特に限定されない。例えば、Na酸化物およびCa酸化物が、ハロゲン化反応および固相反応の促進を目的として添加される場合、Na酸化物およびCa酸化物の添加量の合計は、原料に対して、例えば0.001mol%以上かつ0.3mol%以下であってもよい。

[0069] Na酸化物およびCa酸化物等の添加剤は、例えば粒子状であってもよい。添加剤の粒子形態および原料に対する分散状態によって、添加剤の作用効果は変わる場合がある。Nb酸化物およびCa酸化物等については、一般に、粒子サイズが小さいほど、反応促進効果等の添加剤の効果が得られる。例えば、添加剤の粒子径を、原料を構成している酸化物の粒子よりも小さくしてもよい。一例として、添加剤は、粒子径が0.1μm以下、BET比表面積が100m²/g以上の微細粒子であってもよい。なお、Na酸化物およびCa酸化物は、粗大な粒子を使用したり、過剰に添加したりすると、固体電解質以外の余分な析出相を生成し、イオン導電性を低下させる場合がある。そのため、適切な粒子サイズおよび適切な添加量に調整することが望ましい。例えば、Na酸化物およびCa酸化物は、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質のX線回折測定において、NaおよびCaが組成物相として検出されない粒子サイズおよび添加量とすることが望ましい。これにより、反応促進効果を得ながら、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を合成できる。

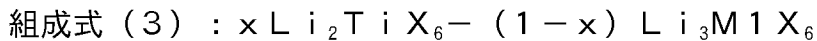
[0070] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質の一例は、Li、Ti、M1、およびXを含む固体電解質である。このハロゲ

ン化物固体電解質は、例えば、以下の組成式（１）により表される第１結晶相と、以下の組成式（２）により表される第２結晶相とを含んでいてもよい。



[0071] 第１結晶相および第２結晶相を含むハロゲン化物固体電解質を製造する場合、例えば原料の調整により第１結晶相および第２結晶相の比率を変えることにより、密度、強度、または電気特性等の特性が制御されたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0072] 第１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が第１結晶相および第２結晶相を含む場合、当該ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式（３）で表すことができる。



ここで、組成式（３）において、 x は $0 < x < 1$ を充足する。すなわち、 x は第１結晶相である Li_2TiX_6 の組成比を表し、 $(1-x)$ は第２結晶相である $\text{Li}_3\text{M1X}_6$ の組成比を表す。イオン導電性を向上させるために、 x は、例えば、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ を充足してもよい。

[0073] 第１実施形態による製造方法において、添加剤としてNa酸化物およびCa酸化物からなる群より選択される少なくとも１つが用いられる場合、得られるハロゲン化物固体電解質に、NaおよびCaからなる群より選択される少なくとも１つが含まれる。すなわち、この場合、第１実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質は、例えば、Li、Al、およびFを含み、かつNaおよびCaからなる群より選択される少なくとも１つをさらに含むものとなる。この構成により、均質でイオン導電性に優れたハロゲン化物固体電解質が得られる。第１実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質は、実質的に、Li、Al、F、Na、およびCaからなるものであってもよいし、Li、Al、F、Na、およびCaのみからなるものであってもよい。「ハロゲン化物固体電解質が、実質的にL

i、Al、F、Na、およびCaからなる」とは、ハロゲン化物固体電解質を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、Al、F、Na、およびCaの物質量の合計の比が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比は、95%以上であってもよい。第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、さらにTiを含んでいてもよい。

[0074] 第1実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質における不純物としての酸素量は、0.5質量%以下であってもよい。第1実施形態による製造方法によれば、酸素の混入が少ないハロゲン化物固体電解質を得ることができる。ハロゲン化物固体電解質における不純物としての酸素量は、例えば0.1質量%以上であってもよい。

[0075] 上述のとおり、Na酸化物およびCa酸化物が、原料の反応促進のための添加剤として添加される場合、X線回折測定において、NaおよびCaが組成物相として検出されない場合がある。この場合でも、ハロゲン化物固体電解質にNaおよびCaが含まれることは、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）のような高感度の組成分析（面分析など）によって確認することができる。ハロゲン化物固体電解質に含まれるNaおよびCaの含有割合の合計は、例えば0.0003at.%以上かつ0.15at.%であってもよい。NaおよびCaの含有割合は、EPMA等によって求めることができる。

[0076] 第1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が、例えば、上記第1結晶相および上記第2結晶相を含み、かつ添加剤として用いられたNa酸化物およびCa酸化物に由来するNaおよびCaからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む場合、例えば、NaおよびCaは、第1結晶相（すなわち Li_2TiX_6 ）および第2結晶相（すなわち Li_3M1X_6 ）の両方に含まれてもよい。特に、NaおよびCaは、第2結晶相（すなわち Li_3M1X_6 ）に高濃度で含まれていてもよい。NaおよびCaは、 Li_2TiX_6 と比較して Li_3M1X_6 に対して強く作用し、 Li_2TiX_6 に対しても副次的に反応促進作用を与えられられる。したがって、製造目的の

ハロゲン化物固体電解質が、第1結晶相および第2結晶相を含む固体電解質である場合は、Na酸化物とCa酸化物との共添加が望ましい。第1結晶相と第2結晶相との比率が $Li_3M_1X_6 > Li_2TiX_6$ の場合、NaおよびCaは特に有効に作用することとなる。

[0077] 第1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、例えば、Cu-K α 線を用いた上記ハロゲン化物固体電解質の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、以下の(1)、(2)、および(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つが満たすことが望ましい。

- (1) TiF_4 由来のピークが存在しない。
- (2) LiF 由来のピークが存在しない。
- (3) AlF_3 由来のピークが存在しない。

[0078] 上記構成により、第1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には、例えば TiF_4 、 LiF 、および/または AlF_3 の化合物が実質的に含まれないので、優れた特性および信頼性を有する。

[0079] ここで、本明細書において、X線回折パターンにおけるピークとは、SN比（すなわち、バックグラウンドノイズNに対する信号Sの比）の値が1.3以上で、かつ半値幅が 5° 以下である山状の部分と定義される。したがって、ピークが存在しないとは、上記のようにピークと認定される山状の部分の確認されないことである。

[0080] 例えば、第1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が上記(1)の構成を満たす場合、すなわちX線回折パターンにおいて TiF_4 由来のピークが存在しない場合は、例えば 24° 以上かつ 25° 以下の回折角 2θ の範囲内にピークが存在しない。

[0081] 第1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、粒子状であってよい。ハロゲン化物固体電解質は、比較的柔らかい性質を有する。したがって、この構成によれば、比較的柔らかい粒子状の固体電解質を実現できる。したがって、このようなハロゲン化物固体電解質の圧粉体

は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。したがって、このような特性を有するハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。なお、ハロゲン化物固体電解質粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0082] 第1実施形態による製造方法と、特許文献1および特許文献2に記載の製造方法とを比較すると、下記の差異がある。

[0083] 特許文献1には、Li、Ti、M、およびFを含む、ハロゲン化物系の固体電解質が開示されている。なお、特許文献1に記載された固体電解質における「M」は、AlおよびYからなる群より選択される少なくとも1つである。この固体電解質を製造する際の出発原料として、すべてフッ化物が用いられ、遊星ボールミルとジルコニアボールを用いて、強い粉砕力を出発原料へ作用させたメカノケミカル反応によって、ハロゲン化物固体電解質を合成することが記載されている。これに対して、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法では、炭酸塩（具体例として、炭酸リチウム）を含む原料を熱処理してハロゲン化し、炭酸塩を分解させて、混合粉体から二酸化炭素を脱離させながら、粉砕しやすい、特性に優れたハロゲン化物固体電解質を合成する。したがって、第1実施形態による製造方法は、特許文献1に開示されている製造方法とは、原料、反応機構、および製造方法の点で多くの相違がある。第1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、上述のとおり粉砕しやすいので、微粉砕化しやすい。したがって、第1実施形態による製造方法は、粉砕しやすいので粉砕する際のコンタミネーションも少なく、イオン導電性等の特性に優れた固体電解質を製造できるという点において、特許文献1に開示されている製造方法よりも優れている。

[0084] 特許文献2には、正極材料の一部として、Li、Ti、M1、およびFを含むハロゲン化物固体電解質の製造方法が開示されている。なお、特許文献2に記載された固体電解質における「M1」は、Ca、Mg、Al、Y、お

よびZrからなる群より選択される少なくとも1つである。しかしながら、特許文献1に記載された製造方法と同じく、出発原料としてフッ化物が使用され、メカノケミカル反応によって、ハロゲン化物固体電解質を合成することが記載されている。したがって、第1実施形態による製造方法は、特許文献1に開示されている製造方法に対してと同様に、特許文献2に開示されている製造方法に対しても、原料、反応機構、および製造方法の点で多くの相違がある。したがって、第1実施形態による製造方法は、粉碎しやすいので粉碎する際のコンタミネーションも少なく、イオン導電性等の特性に優れた固体電解質を製造できるという点において、特許文献2に開示されている製造方法よりも優れている。

[0085] [第2実施形態]

以下、第2実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0086] 第2実施形態による製造方法は、第1実施形態による製造方法における上記(A)よりも後に、

(B) 上記(A)で得られたハロゲン化物固体電解質に対して、粉碎処理を施すこと、
をさらに含む。

[0087] 第2実施形態による製造方法によれば、上記(B)の粉碎処理が実施されることにより、ハロゲン化物固体電解質を、用途に適する粒度で得ることができる。また、ハロゲン化物固体電解質の少なくとも一部を非晶質化させることができるので、イオン導電性を向上させたり、ハロゲン化物固体電解質の粒子の柔らかさを向上させたりすることができる。ハロゲン化物固体電解質の粒子の柔らかさが向上することにより、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体の密度を向上させることができる。よって、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によれば、緻密でイオン導電性の高い圧粉体を形成できる。

[0088] 図2は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を

示すフローチャートである。ここでは、第1実施形態において説明した製造方法の一例である、上記(A)として上記(A-1)および上記(A-2)が実施される製造方法において、上記(A-2)の後に上記(B)が実施される製造方法の例を説明する。

[0089] 図2に示すように、まず、原料とハロゲン含有物とを混合する(S21)。次に、得られた原料とハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料をハロゲン化する(S22)。これにより、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。MがTiおよびM1を含む場合は、これにより、Li、Ti、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。次に、上記(B)に相当する工程として、S22で得られたハロゲン化物固体電解質に対して、粉砕処理を施す(S23)。

[0090] S21およびS22は、それぞれ、第1実施形態で説明したS11およびS12と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0091] 上記(A)によって合成されたハロゲン化物固体電解質は、例えば3 μ m以上かつ20 μ m以下程度の平均粒子径を有する。上記(B)においては、上記(A)によって合成されたそのようなハロゲン化物固体電解質を、例えば、平均粒子径が0.1 μ m以上かつ2 μ m以下程度となるように粉砕処理する。

[0092] 粉砕処理は、ハロゲン化物を所望の粒子サイズへ細かく砕くことができればよく、乾式でも、水または溶剤(例えば、エタノール、酢酸ブチルなど)を用いる湿式でもよい。例えば、ボールミル容器に、ジルコニア製のボール(例えば、直径1mmから30mmのボール)と、上記(A)で得られたハロゲン化物固体電解質とを入れて、例えば約2時間から7時間粉砕する。上記(A)によって合成されたハロゲン化物固体電解質は、嵩比重が小さく、微粒子化しやすいため、短時間で微粉砕化が可能である。このため、ジルコニアなどの粉砕媒体からのコンタミネーションも抑制されることとなる。なお、コンタミネーションは、粉砕時間および粉砕力に依存する。したがって、例えば焼結が進むなどにより粉砕試料が硬い場合、コンタミネーションは

その硬さ影響も受けることとなる。ボールミル容器は、例えば、ポリエチレン製の容器、フッ素樹脂またはジルコニアで内張された容器等を用いることができる。

[0093] 上記（B）における粉砕処理は、例えば、メカノケミカル処理を含んでもよい。ここでのメカノケミカル処理は、ハロゲン化物固体電解質の結晶に対して、歪んだ結晶または非晶質性を導入するために実施される。歪んだ結晶または非晶質性は、主に、ハロゲン化物固体電解質の粒子の表層に導入される。具体的な手段は、上述した粉砕処理と同様でよく、例えばボールミルが用いられる。ただし、粉砕条件を強化したり、時間を延長したりしてもよい。メカノケミカル処理のために使用する装置および媒体などは、粉砕処理と同様でよく、一般に、粉砕とメカノケミカル処理は同時に進行する。一例として、乾式の場合、内張がジルコニア製のボールミル容器を用いて、その容積比10%から60%のジルコニアボールを入れて、粉砕とともに、メカノケミカルミリングする。ジルコニアボールの直径は、特に限定されず、任意のサイズを使用することができる。通常は、上記のように、直径1mmから30mmの市販品のボールが使用されるが、これらよりも小さい直径を有するものであってもよいし、大きい直径を有するものであってもよい。目的とする粒子サイズまたは非晶質化の度合いに応じて、使用するボールの直径を任意に選択してもよい。また、ハロゲン化物固体電解質がジルコニアボールまたはジルコニア容器の内壁に付着することを抑制するために、エタノールなどの、ハロゲン化物固体電解質の特性へ悪影響を与えない添加剤を適量添加してもよい。添加剤は、後で乾燥して除去できるものがよい。

[0094] ハロゲン化物固体電解質に非晶質性が導入されたことは、X線回折測定によって得られるX線回折パターンで確認できる。X線回折パターンは、Cu-K α 線（波長1.5405Å、および、1.5444Å）をX線源として用いて、 $\theta-2\theta$ 法により測定され得る。具体的には、粉砕処理を行う前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンのピークに対し、粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンのピークが広がっていることに

よって確認できる。ピークが広がっているとは、すなわち、ピークがブロードになって半値幅が広がっていることを意味する。

[0095] ハロゲン化物固体電解質に歪んだ結晶が導入されたこと、すなわち結晶性の乱れた領域が存在することは、透過電子顕微鏡（TEM）によって、格子像の規則性の高い領域と、格子像の乱れた領域とによる像として観察することができる。

[0096] また、非晶質化による変形性の変化は、マイクロビッカースなどの評価法によって、評価することができる。

[0097] 以上のとおり、第2実施形態による製造方法は粉碎処理を含むので、第2実施形態による製造方法によって得られたハロゲン化物固体電解質は、例えば、非晶質相を含む。この構成により、ハロゲン化物固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れる。したがって、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、非晶質相を含むハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。

[0098] 第2実施形態による製造方法の変形例として、上記（B）の粉碎処理の際に、粉碎処理と同時に、ハロゲン化物固体電解質を塗工膜形成用にスラリー化してもよい。

[0099] 図3は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。第2実施形態による製造方法の変形例についても、ここでは、第1実施形態において説明した製造方法の一例である、上記（A）として上記（A-1）および上記（A-2）が実施される製造方法において、上記（A-2）の後に上記（B）が実施される製造方法の例を説明する。

[0100] 図3に示すように、まず、原料とハロゲン含有物とを混合する（S31）。次に、得られた原料とハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、原料をハロゲン化する（S32）。これにより、Li、M、および

Xを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。MがT_iおよびM1を含む場合は、これにより、L_i、T_i、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質が得られる。次に、上記(B)に相当する工程として、S32で得られたハロゲン化物固体電解質に対して、粉砕処理を施すと共に、スラリー化処理を行う(S33)。

[0101] S31およびS32は、それぞれ、第1実施形態で説明したS11およびS12と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0102] S33において、粉砕処理は、第2実施形態の製造方法の一例として説明したS23の粉砕処理を同様である。第2実施形態の製造方法の変形例では、さらに、スラリー化処理が実施される。スラリー化処理は、例えば、有機バインダおよび可塑剤などを、テトラリンなどの有機溶剤に分散させて含ませた状態で、粉砕処理と同時にハロゲン化物固体電解質に加えることによつて行われる。有機バインダの例は、例えば、スチレンブタジエンブロック共重合体(SBS)である。可塑剤の例は、例えば、フタル酸ビスブチル(DBP)およびフタル酸ブチルベンジル(BBP)である。

[0103] 得られたハロゲン化物固体電解質のスラリーを用いて、印刷または塗工することができる。塗工膜の厚みは、例えば、10 μ m以上かつ100 μ m以下でよく、これにより、例えば、粉砕されて非晶質部分を含むようなハロゲン化物固体電解質のスラリーを、直接塗工することができる。このように、粉砕処理において、有機バインダおよび可塑剤等を加えてハロゲン化物固体電解質のスラリーを作製し、そのスラリーを用いて塗工膜を形成してもよい。これにより、優れた特性のハロゲン化物固体電解質の塗工膜を形成できる。このような塗工膜は、例えば、塗工型セルの製造に利用されうる。

[0104] [第3実施形態]

以下、第3実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0105] 第3実施形態による製造方法は、第1実施形態において説明した上記(A)において、ハロゲン含有物を熱処理することによつてハロゲンガスを発生

させ、ハロゲンガスを原料に接触させることによって、原料をハロゲン化する。第3実施形態による製造方法において、上記（A）の後に、第2実施形態で説明された上記（B）の粉碎処理が行われてもよい。

[0106] 図4は、第3実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図4に示すように、原料を調製する（S41）。次に、原料とハロゲン含有物を所定の位置に配置して、ハロゲン含有物を熱処理して、発生したハロゲンガスを原料に接触させる（S42）。これにより、原料に対するハロゲン化処理が実施される。その後、上記（B）に相当する工程として、S42で得られたハロゲン化物固体電解質に対して、粉碎処理を施してもよい（S43）。

[0107] 第3実施形態による製造方法によれば、原料をハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって原料をハロゲン化することができる。したがって、ハロゲン元素の他に無機成分を含むハロゲン含有物（例えば、 CuF_2 など、加熱によってフッ素ガスを排出する物質）を用いても、製造されるハロゲン化物固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できるハロゲン含有物の範囲を広げることができる。

[0108] 具体例として、原料を例えば目の細かいニッケル網上に配置し、フッ化アンモニウムなどのハロゲン含有物をニッケル網の下に配置する。このようにして、原料とハロゲン含有物とを互いに接触させずに配置する。この状態において、ハロゲン含有物を熱処理することにより、フッ素ガスなどのハロゲンガスが発生し、そのガスがニッケル網を通過して、原料と接触する。これにより、原料がハロゲン化物へと変換する。原料およびハロゲン含有物については、第1実施形態で説明したとおりである。なお、熱処理は大気中で行うことも可能であるが、ニッケル網が酸化しないように、窒素雰囲気または還元雰囲気での熱処理が望ましい。

[0109] [第4実施形態]

以下、第4実施形態が説明される。第1実施形態、第2実施形態、および第3実施形態において説明された事項は、適宜、省略される。

- [0110] 第4実施形態による電池は、正極、電解質層、および負極を備える。電解質層は、正極および負極の間に設けられている。
- [0111] 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、Li、Al、およびFを含み、かつNaおよびCaからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含むハロゲン化物固体電解質を含む。当該ハロゲン化物固体電解質は、例えば、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態による製造方法によって製造されることができる。
- [0112] 以下、第4実施形態による電池に含まれる、Li、Al、およびFを含み、かつNaおよびCaからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含むハロゲン化物固体電解質を、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質と記載する。
- [0113] 第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態において、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態による製造方法によって製造されるハロゲン化物固体電解質の一例として説明したように、実質的に、Li、Al、F、Na、およびCaからなるものであってもよいし、Li、Al、F、Na、およびCaのみからなるものであってもよい。第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、さらにTiを含んでもよい。第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、粒子状であってもよい。また、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第2実施形態において説明したように、非晶質相を含んでもよい。
- [0114] 第4実施形態による電池は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有するため、優れた充放電特性を有する。
- [0115] 図5は、第4実施形態による電池1000の断面図を示す。
- [0116] 第4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。
- [0117] 正極201は、第4実施形態によるハロゲン化物を含む正極材料を含んで

いてもよい。正極201は、正極活物質204および固体電解質100を含有する。

[0118] 電解質層202は、電解質材料を含有する。

[0119] 負極203は、負極活物質205および固体電解質100を含有する。

[0120] 固体電解質100は、例えば、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含む。固体電解質100は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を主たる成分として含む粒子であってもよい。第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を主たる成分として含む粒子とは、モル比で最も多く含まれる成分が第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質である粒子を意味する。固体電解質100は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質からなる粒子であってもよい。

[0121] 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204である。

[0122] 正極活物質204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、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、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、または LiCoO_2 である。

[0123] 本開示において、「(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。

[0124] 正極活物質204の形状は、特定の形状に限定されない。正極活物質204は、粒子であってもよい。正極活物質204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。正極活物質204が $0.1\mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極201において、正極活物質204および固体電解質100が良好に分散し得る。これにより、電池1000の充放電特性が向上する。正極活物質204が $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池1000が高出力で動作し得る。

- [0125] 正極活物質 204 は、固体電解質 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 204 および固体電解質 100 が良好に分散し得る。
- [0126] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極 201 において、正極活物質 204 の体積および固体電解質 100 の体積の合計に対する正極活物質 204 の体積の比は、0.30 以上かつ 0.95 以下であってもよい。
- [0127] 正極活物質 204 の表面の少なくとも一部には、被覆層が形成されていてもよい。被覆層は、例えば、導電助剤および結着剤と混合する前に、正極活物質 204 の表面に形成され得る。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。固体電解質 100 が硫化物固体電解質を含有する場合、当該硫化物固体電解質の酸化分解を抑制するために、被覆材料は第 4 実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有していてもよい。固体電解質 100 が第 4 実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の酸化分解を抑制するために、被覆材料は酸化物固体電解質を含有していてもよい。当該酸化物固体電解質として、高電位での安定性に優れるニオブ酸リチウムが使用されてもよい。酸化分解を抑制することにより、電池 1000 の過電圧上昇を抑制できる。
- [0128] 上述のとおり、正極 201 が第 4 実施形態によるハロゲン化物を含む正極材料を含む場合、当該正極材料は、第 4 実施形態によるハロゲン化物固体電解質を固体電解質 100 として含んでいてもよいし、正極活物質 204 を被覆する被覆材料として含んでいてもよい。
- [0129] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、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。
- [0130] 電解質層 202 は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質である。当該固体電解質は、第 4 実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含んでいてもよい。電解質層 202 は、固体電解質層であっても

よい。

[0131] 電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を50質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を70質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を90質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質のみからなってもよい。

[0132] 以下、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第1固体電解質という。第1固体電解質とは異なる固体電解質は、第2固体電解質という。

[0133] 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固体電解質は、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。

[0134] 第4実施形態による電池は、正極201、第2電解質層、第1電解質層、および負極203を、この順で備えていてもよい。ここで、第1電解質層に含まれる固体電解質は、第2電解質層に含まれる固体電解質よりも低い還元電位を有していてもよい。これにより、第2電解質層に含まれる固体電解質を還元させずに用いることができる。その結果、電池1000の充放電効率を向上させることができる。例えば、第2電解質層が第1固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の還元分解を抑制するために、第1電解質層は硫化物固体電解質を含有していてもよい。これにより、電池1000の充放電効率を向上させることができる。第2電解質層は、第1固体電解質を含んでいてもよい。第1固体電解質は高い酸化耐性を有するため、充放電特性に優れた電池を実現できる。

[0135] 電解質層202は、第2固体電解質のみからなってもよい。

[0136] 電解質層202は、1 μ m以上かつ1000 μ m以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が1 μ 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 μ m以下の厚みを有する場合、電池1000が高出力で動作し得る。

[0137] 第2固体電解質の例は、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、または LiI である。ここで、 X は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0138] 電池1000のエネルギー密度および出力を向上させるために、電解質層202は、1 μ m以上かつ1000 μ m以下の厚みを有していてもよい。

[0139] 負極203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、負極活物質205である。

[0140] 負極活物質205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。

[0141] 負極活物質205は、負極203に含まれる固体電解質の還元耐性を考慮して選択されてもよい。例えば、負極203が第1固体電解質を含有する場合、負極活物質205は、リチウムに対して0.27V以上でリチウムイオンを吸蔵および放出可能な材料であってもよい。このような負極活物質の例は、チタン酸化物、インジウム金属、またはリチウム合金である。チタン酸化物の例は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2O_4$ 、または TiO_2 である。上記の負極活物質を使用することにより、負極203に含まれる第1固体電解質が還元分解するのを抑制できる。その結果、電池1000の充放電効率を向上させることができる。

[0142] 負極活物質205の形状は、特定の形状に限定されない。負極活物質205は、粒子であってもよい。負極活物質205は、0.1 μ m以上かつ10

0 μm 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質205が0.1 μm 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205および固体電解質100が良好に分散し得る。これにより、電池1000の充放電特性が向上する。負極活物質205が100 μm 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池1000が高出力で動作し得る。

[0143] 負極活物質205は、固体電解質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205および固体電解質100が良好に分散し得る。

[0144] 電池1000のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極203において、負極活物質205の体積および固体電解質100の体積の合計に対する負極活物質205の体積の比は、0.30以上かつ0.95以下であってもよい。

[0145] 電池1000のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極203は、10 μm 以上かつ500 μm 以下の厚みを有していてもよい。

[0146] 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。

[0147] 第2固体電解質は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0148] 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 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0149] 電解質層202が第1固体電解質を含有する場合、当該固体電解質の還元分解を抑制するために、負極203は硫化物固体電解質を含有していてもよい。電気化学的に安定な硫化物固体電解質が負極活物質を覆うことにより、第1固体電解質が負極活物質と接触するのを抑制できる。その結果、電池1000の内部抵抗を低減することができる。

[0150] 第2固体電解質は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0151] 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。

[0152] 上述のように、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。

[0153] ハロゲン化物固体電解質の例は、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、または LiI である。ここで、X は、F、Cl、Br、および I からなる群より選択される少なくとも 1 つである。

[0154] ハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ により表される化合物である。ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、および $c > 0$ 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 つである。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。m は、Me の価数を表す。「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、周期表第 1 族から第 12 族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第 13 族から第 16 族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、および Se を除く）である。

[0155] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を向上させるために、Me は、M

g、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。

[0156] ハロゲン化物固体電解質は、 Li_3YCl_6 または Li_3YBr_6 であってもよい。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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、イオン導電率をより高めることができる。

[0160] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3F_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。もしくは、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。

[0161] 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させるために、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。

[0162] 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。

[0163] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキサランである。鎖

状エーテル溶媒は、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。もしくは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の組み合わせが使用されてもよい。

[0164] 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。もしくは、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 以上かつ 2 mol/L 以下の範囲にある。

[0165] 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得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0166] イオン液体に含まれるカチオンの例は、
(i) テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状4級塩類、
(ii) ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または
(iii) ピリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン、である。

[0167] 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。

[0168] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0169] 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させるために、結着剤を含有していてもよい。

[0170] 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る2種以上の材料の共重合体である。これらのうちから選択される2種以上の材料の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0171] 正極201および負極203から選択される少なくとも一方は、電子伝導性を向上させるために、導電助剤を含有していてもよい。

[0172] 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、

(i i i) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、
(i v) フッ化カーボン、
(v) アルミニウムのような金属粉末類、
(v i) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、
(v i i) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または
(v i i i) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物、である。低コスト化のために、上記 (i) または (i i) の導電助剤が使用されてもよい。

[0173] なお、電解質層に代えて電解液を含浸させたセパレータを用いてもよく、正極、セパレータ部及び負極が収容される外装内を電解液で満たしていてもよい。電解液は、例えば、上述の非水電解液であってもよい。第4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。

[0174] 第4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。

[0175] [他の実施形態]

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0176] (技術1)

(A) Li およびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む原料を熱処理によりハロゲン化して、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ること、
を含む、ハロゲン化物固体電解質の製造方法。

ここで、

前記Mは、金属元素(ただし、Liを除く)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、

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つである。

[0177] 上記の製造方法によれば、原料からハロゲン化物への合成過程において、熱処理によって炭酸塩に起因する二酸化炭素が脱離する。したがって、合成されたLi、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質は、二酸化炭素が脱離して形成された孔を多く含み、高い空隙率を有する。このように、上記の製造方法によれば、高い嵩の大きい（すなわち、嵩比重の小さい）、ふわっとした、粉碎しやすいハロゲン化物固体電解質粉体を得られる。よって、得られたハロゲン化物固体電解質は、粒子間の結合も弱く、粉碎が容易なため、微粒子化に適する。得られたハロゲン化物固体電解質は、例えば、粒子径1 μm 以下の微粒子への微粒子化にも適する。また、このように微粒子化しやすいことにより、特性悪化につながる、粉碎時の粉碎媒体からのコンタミネーションが抑制される。例えば、ジルコニアボールからのジルコニアの混入、および粉碎容器の内壁材料の混入等が抑制される。また、粉碎の短時間化が可能となるので、ハロゲン化物固体電解質の生産性が向上する。したがって、上記の製造方法で得られたハロゲン化物固体電解質は、特性を維持しつつ、微粒子化を高い生産性で行うことができる。以上のとおりであるため、技術1の製造方法によれば、微粒子化しやすい有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0178] (技術2)

前記Mは、TiおよびM1を含み、

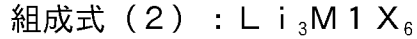
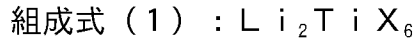
前記M1は、金属元素（ただし、LiおよびTiを除く）および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、

前記ハロゲン化物固体電解質は、Li、Ti、M1、およびXを含む、技術1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0179] 上記の製造方法によれば、微粒子化しやすい有用な、Li、Ti、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0180] (技術3)

前記ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式（１）により表される第１結晶相と、以下の組成式（２）により表される第２結晶相とを含む、技術２に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。



[0181] 技術３の製造方法によれば、例えば原料の調整により第１結晶相および第２結晶相の比率を変えることにより、密度、強度、または電気特性等の特性が制御されたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0182] （技術４）

前記Mは、Alを含む、

技術１から３のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0183] 技術４の製造方法によれば、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0184] （技術５）

前記M_１は、Alを含む、

技術２または３に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0185] 技術５の製造方法によれば、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0186] （技術６）

前記Xは、Fを含む、

技術１から５のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0187] 技術６の製造方法によれば、安定性に優れた（例えば、電気化学的な安定性および耐熱性に優れた）、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0188] （技術７）

前記炭酸塩は、Li_２CO_３を含む、

技術１から６のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0189] 製造目的のLi、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質において、

通常、構成するカチオンのなかで最も多い物質で含まれるカチオンはLiである。したがって、技術7の製造方法によれば、炭酸塩として Li_2CO_3 を用いることにより、原料に多くの炭酸を含有させることができる。よって、原料に含まれる炭酸量を増加させることができるため、合成過程で二酸化炭素が脱離したあとに、より空隙率の高い、すなわちより嵩比重の小さいハロゲン化物固体電解質を合成することができる。したがって、より粉碎しやすく、微粒子化に適したハロゲン化物固体電解質を実現できる。

[0190] (技術8)

前記原料は、粒子状である、
技術1から6のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0191] 技術8の製造方法によれば、原料のハロゲン化と、炭酸塩の分解（すなわち、二酸化炭素の脱離）とが、粒子表面から進むことになる。したがって、反応の短距離化とともに、反応面積が増大する。よって、ハロゲン化反応または固相反応が不十分な中間生成物、あるいは炭酸塩などの反応残渣が低減されるので、均質で優れた特性のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。粒子状の原料は、反応性（例えば、ハロゲン化性）が良いので、優れた生産性も実現できる。

[0192] (技術9)

前記(A)において、前記原料のハロゲン化は、熱分解性を有するハロゲン含有物を熱処理することによって行われる、
技術1から8のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0193] 技術9の製造方法によれば、例えば熱処理条件の制御（熱処理温度および熱処理雰囲気等の制御）によって、脱炭酸、ハロゲン化反応、および固相反応、を同時に生じさせることができる。よって、短時間で、反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有するハロゲン含有物を熱処理することによってハロゲン化処理を行うので、原料の反応性（ハロゲン化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、例えば、選択するハロゲン含有物の熱分解温度に応じて、原料のハロゲン化

反応および固相反応の温度、ならびにそれらの反応の進行を制御することもできる。このため、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0194] (技術10)

前記ハロゲン含有物は、粒子状である、
技術9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0195] 技術10の製造方法によれば、ハロゲン含有物が熱分解しやすくなるとともに、炭酸塩を含む原料とハロゲン含有物との接触面積が増加する。よって、技術10の製造方法によれば、効率良く原料をハロゲン化することができ、かつ最終的に得られるハロゲン化物固体電解質にハロゲン含有物に残留させにくい。また、ハロゲン含有物の粒子形状によって、ハロゲン化反応を制御できる。例えば、ハロゲン含有物の粒子を細かくすることにより、ハロゲン化の温度を低下させたり、ハロゲン化の速度を上げたりすることができる。また、炭酸塩を含む原料と、ハロゲン含有物を混合させることにより、粉体全体の均質なハロゲン化が可能になる。また、ハロゲン量の精密な制御が可能となる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質の合成が可能になる。また、原料のハロゲン化に必要な量だけハロゲン含有物を使用することができるので、余分なハロゲンガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。

[0196] (技術11)

前記(A)は、
(A-1) 前記原料と前記ハロゲン含有物とを混合することと、
(A-2) 前記(A-1)において得られた前記原料と前記ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記原料をハロゲン化して、前記ハロゲン化物固体電解質を得ることと、
を含む、技術9または10に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0197] 技術11の製造方法によれば、原料とハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施できる。また、原料とハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。したがっ

て、技術 1 1 の製造方法によれば、原料のハロゲン化を均質に促進できる。よって、均質で優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0198] (技術 1 2)

前記 (A) において、前記ハロゲン含有物を熱処理することによってハロゲンガスを発生させ、前記ハロゲンガスを前記原料に接触させることによって前記原料をハロゲン化して、前記ハロゲン化物固体電解質を得る、技術 9 または 1 0 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0199] 技術 1 2 の製造方法によれば、原料をハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって原料をハロゲン化することができる。したがって、ハロゲン元素の他に無機成分を含むハロゲン含有物を用いても、製造されるハロゲン化物固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できるハロゲン含有物の範囲を広げることができる。

[0200] (技術 1 3)

前記ハロゲン含有物は、アンモニウム塩を含む、技術 9 から 1 2 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0201] アンモニウム塩は比較的低温（例えば、約 150℃）から熱分解を開始する。したがって、アンモニウム塩は、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温で熱分解して、原料をハロゲン化することができる。よって、技術 1 3 の製造方法によれば、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に、ハロゲン含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。また、このように低温でのハロゲン化が可能となることにより、焼結を進行させることなく、ハロゲン化物固体電解質を合成できる。したがって、より粉砕性に優れる、微粒子化しやすいハロゲン化物固体電解質を得ることができる。さらに、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温での合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニン

グコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。なお、従来の、ハロゲン化物原料を使用して固相反応によりハロゲン化物固体電解質を合成する方法では、例えば、少なくとも500℃から600℃程度の熱処理を要する。

[0202] (技術14)

前記アンモニウム塩は、 NH_4F を含む、
技術13に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0203] NH_4F は、分解性の高いフッ素源であり、原料のハロゲン化に有効に作用しうる。したがって、技術14の製造方法によれば、 NH_4F が、低温度（例えば、約150℃）および速い分解速度で熱分解しながら、固体電解質へ残留することなく原料をハロゲン化できる。

[0204] (技術15)

前記ハロゲン含有物は、樹脂を含む、
技術9から14に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0205] 技術15の製造方法によれば、ハロゲン含有物は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、原料をハロゲン化できる。したがって、技術15の製造方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0206] (技術16)

前記樹脂は、フッ素樹脂を含む、
技術15に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0207] PTFEのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、原料をハロゲン化できる。したがって、技術16の製造方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0208] (技術17)

前記ハロゲン含有物は、前記(A)における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、前記ハロゲン化物固体電

解質に実質的に含ませない物質を含む、
技術 9 から 12 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法
。

[0209] ハロゲン含有物には、上記（A）における熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素は原料中の酸素元素等のアニオンと置換しながら、他の成分は最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。ハロゲン含有物として、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、ハロゲン化物固体電解質への無機残渣の混入を抑制し、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。なお、熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素を除く無機成分を、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませないハロゲン含有物とは、例えば、熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素を除く無機成分が、ガスとなって排気される物質等が挙げられる。

[0210] （技術 18）

前記ハロゲン含有物は、複数種のハロゲン含有化合物を含む、
技術 9 から 17 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法
。

[0211] 技術 18 の製造方法によれば、例えば、アンモニウム塩とフッ素樹脂との両方をハロゲン含有物として用いることができる。これにより、ハロゲン含有物のハロゲン源として作用する温度範囲を広く制御できる。よって、原料のハロゲン化物への変換および固相反応温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、技術 18 の製造方法によれば、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることが容易となる。

[0212] （技術 19）

前記（A）における熱処理は、150℃以上の温度で実施される、
技術 1 から 18 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法

。

[0213] 技術19の製造方法によれば、原料を十分にハロゲン化させることができる。150℃程度の低い温度での熱処理により、焼結して硬くなる前に、ハロゲン化物を合成できることとなる。したがって、粉碎しやすく、粉碎時のコンタミネーションを抑制できる。このような効果を得るために、熱処理温度は、例えば150℃以上450℃以下が適している。よって、微粒子化対応および特性悪化の抑制等の点で優れた固体電解質を得ることができる。なお、ハロゲン化処理の雰囲気は、例えば、大気中、窒素雰囲気、還元雰囲気など、用いられるハロゲン含有物に適する任意の雰囲気を適宜選択することができる。

[0214] (技術20)

前記(A)よりも後に、

(B)前記(A)で得られた前記ハロゲン化物固体電解質に対して、粉碎処理を施すこと、

をさらに含む、

技術1から19のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法

。

[0215] 技術20の製造方法によれば、ハロゲン化物固体電解質を、用途に適する粒度で得ることができる。また、ハロゲン化物固体電解質の少なくとも一部を非晶質化させることができるので、イオン導電性を向上させたり、ハロゲン化物固体電解質の粒子の柔らかさを向上させたりすることができる。ハロゲン化物固体電解質の粒子の柔らかさが向上することにより、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体の密度を向上させることができる。よって、技術20の製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質によれば、緻密でイオン導電性の高い圧粉体を形成できる。

[0216] (技術21)

前記(A)において、前記原料に、熱分解して焼却される有機物を添加して、熱処理を行う、

技術 1 から 20 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0217] 技術 21 の製造方法によれば、さらに嵩密度の小さいハロゲン化物固体電解質を得ることができる。よって、さらに微粒子化しやすい、有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0218] (技術 22)

Li、Al、およびFを含み、かつ

NaおよびCaからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、ハロゲン化物固体電解質。

[0219] この構成により、均質でイオン導電性に優れたハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0220] (技術 23)

Tiをさらに含む、

技術 22 に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0221] この構成により、均質でイオン導電性に優れたハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0222] (技術 24)

前記ハロゲン化物固体電解質は、粒子状である、

技術 22 または 23 に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0223] ハロゲン化物固体電解質は、比較的柔らかい性質を有する。したがって、この構成によれば、比較的柔らかい粒子状の固体電解質を実現できる。したがって、技術 24 のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。また、任意形状をとりうるので、技術 24 のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、変形性に優れる。よって、技術 24 のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。なお、粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0224] (技術 25)

前記ハロゲン化物固体電解質は、非晶質相を含む、
技術 2 2 から 2 4 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0225] この構成により、ハロゲン化物固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れる。したがって、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、技術 2 5 のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。また、このような構成を有するハロゲン化物固体電解質は、電池の活物質を被覆する材料としても適している。

[0226] (技術 2 6)

Cu-K α 線を用いた前記ハロゲン化物固体電解質の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、以下の(1)、(2)、および(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つが満たされる、
技術 2 2 から 2 5 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質。

(1) TiF₄由来のピークが存在しない。

(2) LiF由来のピークが存在しない。

(3) AlF₃由来のピークが存在しない。

[0227] この構成により、特性や信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0228] (技術 2 7)

技術 2 2 から 2 6 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質を含む正極材料。

[0229] 技術 2 7 による正極材料によれば、優れた充放電特性を有する電池を実現することができる。

[0230] (技術 2 8)

技術 2 7 に記載の正極材料を含む正極を備える電池。

[0231] この構成により、優れた充放電特性を有する電池を提供できる。

[0232] (技術 2 9)

正極、
負極、および
前記正極および前記負極の間に設けられている電解質層、
を備え、
前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択される少なくとも1つは、技術22から26のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質を含有する、
電池。

[0233] この構成により、優れた充放電特性を有する電池を提供できる。

[0234] 以上、本開示に係るハロゲン化物固体電解質の製造方法およびハロゲン化物固体電解質について、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。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態に施したものや、実施の形態における一部の構成要素を組み合わせて構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

[0235] また、上記の実施形態は、特許請求の範囲またはその均等の範囲において種々の変更、置き換え、付加、省略などを行うことができる。

実施例

[0236] 以下、実施例を参照しながら、本開示をより詳細に説明する。

[0237] <ハロゲン化物固体電解質の合成>

(実施例1)

出発原料として、炭酸塩である Li_2CO_3 (平均粒子径: 約 $10\ \mu\text{m}$) と、 Al_2O_3 (平均粒子径: 約 $0.2\ \mu\text{m}$) と、 TiOF_2 (平均粒子径: 約 $1\ \mu\text{m}$) と、ハロゲン含有物である NH_4F (平均粒子径: 約 $35\ \mu\text{m}$ 、フッ素源粉) と、添加剤として Na_2O (平均粒子径: 約 $1.5\ \mu\text{m}$) および CaO (平均粒子径: 約 $2\ \mu\text{m}$) と、を準備した。 TiOF_2 は、本実施例の熱処理条件では蒸発しにくいいため、酸化物同様に使用することができる。

[0238] 続いて、合成後のハロゲン化物固体電解質を組成式(3): $x\text{Li}_2\text{TiX}_6$

— $(1-x) \text{Li}_3\text{M}_1\text{X}_6$ で表したときに、 $x=0.25$ となるように、 Li_2CO_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、および TiO_2 粉末を秤量した。なお、本実施例では、組成式 (3) において、 X は F であり、 M_1 は Al である。また、添加剤については、 $[0.25 \text{Li}_2\text{TiF}_6 - 0.75 \text{Li}_3\text{AlF}_6]$ に対して、 NaF が $0.04 \text{ mol}\%$ 、 CaF_2 が $0.01 \text{ mol}\%$ となるように、 Na_2O 粉末および CaO 粉末を秤量した。 NH_4F 粉末は、原料のフッ化に必要な分量が添加された。具体的には、反応式上、原料の全てをフッ化する量の NH_4F が用いられた。これらの出発原料の秤量は、大気雰囲気で行われた。

[0239] 秤量された出発原料を、アルミナ乳鉢を用いて、約 10 分間、乳棒で均一になるように混合した (上記 (A-1) に相当する工程)。これにより、原料、ハロゲン含有物、および添加剤を含む混合物が得られた。なお、出発原料の混合は、秤量時と同じく通常の大気中で行われた。

[0240] 次に、原料、ハロゲン含有物、および添加剤を含む混合物を熱処理した (上記 (A-2) に相当する工程)。サヤには、高純度 (SSA-H) アルミナ質のルツボ (直径 ϕ : 36 mm、高さ: 40 mm) を使用し、ルツボへ上記混合物を約 3 g 入れた。熱処理時に排出される反応ガス (主にアンモニア、 CO_2) が抜けやすくなるように、隙間を設けるため、サヤ上面外縁部にスペーサー (厚み 0.5 mm) を載置して、異物の落下防止用のアルミナの板状のフタを載せた。次いで、このようにフタが載置されたサヤを、焼成炉の中央部分に設置して、熱処理した。焼成炉において、サヤは、ムライト製の気孔率約 20% の熱容量の小さいツクの上へ載置された。長さ 10 mm、幅 10 mm、高さ 10 mm のツクを使用し、一つのサヤの下に 3 つツクを置き、炉底からサヤを浮かした。このようにして、サヤ底にもヒータ (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、不活性ガスとして、窒素ガスを炉底の導入口から $2 \text{ L}/\text{min}$ で流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、熱処理が終了するまでガスをフローし続けた。熱処理の温度は、 350°C であった。

[0241] 本実施例では、炭酸塩である炭酸リチウム、酸化物、およびフッ化酸化物

を含む原料と、フッ素源としてのハロゲン含有物 (NH_4F) とを使用し、熱処理により、ハロゲン化と、炭酸リチウムから炭酸の脱離とを同時に行った。これにより、合成されたハロゲン化物固体電解質粉体は、二酸化炭素が分解して抜けたあとが孔となるため、嵩比重が小さい、ふわふわの粉体であった。本実施例で得られたハロゲン化物固体電解質の嵩比重 (見かけ密度) は、 0.24 g/cm^3 であった。なお、本実施例の固体電解質の真比重は、約 2.8 g/cm^3 であった。このような合成により、得られたハロゲン化物固体電解質粉体は、粉砕しやすく、粉砕処理時のコンタミネーションも抑制されることとなる。また、微粉砕化 (たとえば、粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下) もしやすかった。

[0242] 上記の熱処理で得られたハロゲン化物固体電解質に対し、粉砕処理を行った (上記 (B) に相当する工程)。本実施例では、乾式粉砕処理を行った。具体的には、内張がジルコニア製のボールミル (容積: 1 L) に、ジルコニア製のボール (直径: 15 mm) と、上記の熱処理で得られたハロゲン化物固体電解質を入れて、20 h 粉砕した。

[0243] (比較例 1)

特許文献 1 に記載された実施例の固体電解質材料と同様の方法にて、ハロゲン化物固体電解質が合成された。すなわち、出発原料としてフッ化物が用いられ、メカノケミカル合成によって比較例 1 のハロゲン化物固体電解質が作製された。具体的には、 LiF 、 TiF_4 、および AlF_3 が、 $\text{LiF} : \text{TiF}_4 : \text{AlF}_3 = 2.75 : 0.25 : 0.75$ のモル比となるように用意された。これらの材料は乳鉢中で粉砕され、混合された。得られた混合物は、遊星型ボールミルを用い、12 時間、 500 rpm でミリング処理された。このようにして、比較例 1 のハロゲン化物固体電解質が合成された。

[0244] <ハロゲン化物固体電解質の評価>

以上のように合成された実施例 1 のハロゲン化物固体電解質について、結晶相、イオン導電率、電子導電率、平均粒子径、BET 比表面積、および嵩比重を評価した。なお、結晶相、イオン導電率、平均粒子径、および BET

比表面積については、熱処理後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方のハロゲン化物固体電解質について評価した。また、結晶相については、比較例1のハロゲン化物固体電解質も評価した。また、実施例1のハロゲン化物固体電解質について、微量成分の分析も行った。

[0245] (結晶相)

結晶相は、粉末X線回折測定により、熱処理後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方で確認した。測定には、X線回折装置（R I C A K U社製、M i n i F l e x 6 0 0）が用いられた。X線源として、C u - K α 線（波長1.5405 Åおよび1.5444 Å）が使用された。

[0246] 図6Aは、実施例1の製造方法において、熱処理後であって、かつ粉砕処理前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。図6Bは、実施例1で得られた粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質および比較例1で得られたハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。図6Aに示されているように、実施例1で合成されたハロゲン化物固体電解質には、第1結晶相に相当するL i₂T i F₆と、第2結晶相に相当するL i₃A l F₆とが確認された。図6Bに示されているように、実施例1で得られた粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質では、粉砕処理前のハロゲン化物固体電解質と比較して、粉砕処理により結晶性は低下したものの、余分な析出相も見られなかった。これに対し、図6Bに示されているように、比較例1で得られたハロゲン化物固体電解質には、実施例1のハロゲン化物固体電解質と比較すると組成変動が確認され、さらにL i FおよびA l F₃の存在も確認された。

[0247] (イオン導電率)

イオン導電率は、直径10mmの金型にハロゲン化物固体電解質の粉末を入れ、1軸油圧プレスを使用して、約3t/cmの圧力を印加して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、イオン導電率を算出した。インピーダンスの測定は、圧力を印加したまま、常温で行った。なお、インピーダンス測定は、測定周波数10Hzから10

MHz、測定電圧1Vrms、無DCバイアス下で行われた。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。実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉砕処理前のイオン導電率は $1.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、粉砕処理後のイオン導電率は $6.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0248] (電子導電率)

電子導電率は、DC電圧と電流特性から算出した。実施例1のハロゲン化物固体電解質の電子導電率は、 $< 1.0 \times 10^{-9} \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、電子的な伝導性を有しないと判断できる値であった。

[0249] (平均粒子径)

平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置によって測定された体積粒度分布から得られたメジアン径D50の値である。具体的には、0.01wt%のヘキサメタリン酸Na水溶液に、ハロゲン化物固体電解質の粉末をホモジナイザーで分散し、次いでレーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック製、商品名：MT3100II）でハロゲン化物固体電解質の粒度分布を測定した。測定された粒度分布のD50（すなわち、累積50%粒子径）の値を平均粒径とみなした。実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉砕処理前の平均粒子径は0.78であり、粉砕処理後の平均粒子径は $0.58 \mu\text{m}$ であった。

[0250] (BET比表面積)

BET比表面積は、窒素ガス吸着法の装置を用いて、BET多点法により求められた。実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉砕処理前のBET比表面積は $2.98 \text{m}^2/\text{g}$ であり、粉砕処理後のBET比表面積は $4.08 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0251] (高比重の測定)

粉砕処理前のハロゲン化物固体電解質の高比重は、ハロゲン化物固体電解質の見かけ体積と、重量とから算出した。見かけ体積は、ハロゲン化物固体電解質を定量容器へ収めることにより求め、そのときの重量変化（試料有無）からハロゲン化物固体電解質重量を求めた。

[0252] (微量成分の分析)

E P M Aにより、ハロゲン化物固体電解質に含まれる微量成分を分析した。具体的には、次のように分析された。ハロゲン化物固体電解質の試料(粉末)を、導電性テープに付着させて固定(5 mm×5 mmの範囲に試料を固着させて固体)し、点分析の組成分析により、組成(定量)を調べた。X線回折測定では確認されなかったが、実施例1のハロゲン化物固体電解質にNaおよびCaが含まれていることが確認された。Naの含有割合は0.02 at. %、Caの含有割合は0.01 at. %であった。

[0253] 実施例1で得られたハロゲン化物固体電解質の評価結果から、本開示の製造方法によれば、 $6.3 \mu\text{S}/\text{cm}$ の高いイオン導電率を有するハロゲン化物固体電解質が得られた。このイオン導電性は、フッ化物原料からの合成と同等以上の導電性レベルであり、本開示の製造方法によれば、特性の優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができた。なお、電子伝導性は、 $<1.0 \times 10^{-9} \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、電子的な伝導性を有さない(すなわち、無視できるレベルの電子伝導性である)、イオン導電性固体電解質であることを確認した。

[0254] 図6Aおよび図6Bに示されたX線回折パターンから、実施例1の方法によれば、第1結晶相に相当する Li_2TiF_6 と、第2結晶相に相当する Li_3AlF_6 とを含むハロゲン化物固体電解質を得ることができていることが確認された。図6Aに示すように、実施例1で得られた、粉碎処理前のハロゲン化物固体電解質には、 Li_2TiF_6 と Li_3AlF_6 とをみの結晶相が確認され、NaおよびCa等の他の析出相は検出されなかった。次いで、図6Bに示すように、実施例1の粉碎処理後のハロゲン化物固体電解質については、X線回折パターンは、ブロードなピークへ変化し、非晶質化の進行が確認された。ただし、新たな析出相は現れなかった。また、先行文献1の製造方法、すなわち比較例1の製造方法によりフッ化物原料から合成したハロゲン化物と、短時間で微粉碎化した実施例1のハロゲン化物とは、非晶質化レベル含めて同程度の結晶品質を有していた。しかし、実施例1で得られたハロゲン化物固

体電解質は、比較例1で得られたハロゲン化物と比べて組成変動が抑制されていることが確認された。なお、実施例1の粉碎処理後のハロゲン化物固体電解質については、不純物として、たとえば、粉碎媒体（ジルコニアボール）由来のジルコニアの混入は、20ppm以下であり、非常に少ないレベルに抑制されていた。

[0255] なお、フッ化物原料を混合して、本開示の製造方法と同様に、密閉ジグを使用することなく固相反応させた場合、開放されているためにTi成分がフッ化チタンとして蒸発してハロゲン化物から消失してしまう。このため、組成が変動して、 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満のイオン導電率を有するものしか得られない。また、この場合、合成のための熱処理温度も500°Cから60°Cの高温が必要になる。

[0256] 以上のように、本開示の製造方法によれば、通常の合成プロセスで（すなわち、密閉などすることなく、また、大気中の合成環境で）、微粉碎化しやすく、かつイオン導電性に優れた、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質、例えば、Li、Ti、M1、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を生産性良く得ることができる。

産業上の利用可能性

[0257] 本開示に係るハロゲン化物固体電解質の製造方法は、例えば、各種の電子機器又は自動車などに用いられる全固体電池などの二次電池用の固体電解質の製造方法として利用されうる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) Li およびMからなる群より選択される少なくとも1つの金属元素の炭酸塩を含む原料を熱処理によりハロゲン化して、Li、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を得ること、を含む、ハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- ここで、
- 前記Mは、金属元素（ただし、Liを除く）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、
- 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つである。
- [請求項2] 前記Mは、Ti およびM1を含み、
- 前記M1は、金属元素（ただし、LiおよびTiを除く）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、
- 前記ハロゲン化物固体電解質は、Li、Ti、M1、およびXを含む、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項3] 前記ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(1)により表される第1結晶相と、以下の組成式(2)により表される第2結晶相とを含む、
- 請求項2に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- 組成式(1) : Li_2TiX_6
- 組成式(2) : Li_3M1X_6
- [請求項4] 前記Mは、Alを含む、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記M1は、Alを含む、
- 請求項2に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項6] 前記Xは、Fを含む、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

- [請求項7] 前記炭酸塩は、 Li_2CO_3 を含む、
請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項8] 前記原料は、粒子状である、
請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項9] 前記(A)において、前記原料のハロゲン化は、熱分解性を有するハロゲン含有物を熱処理することによって行われる、
請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項10] 前記ハロゲン含有物は、粒子状である、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項11] 前記(A)は、
(A-1) 前記原料と前記ハロゲン含有物とを混合することと、
(A-2) 前記(A-1)において得られた前記原料と前記ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記原料をハロゲン化して、前記ハロゲン化物固体電解質を得ることと、
を含む、請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項12] 前記(A)において、前記ハロゲン含有物を熱処理することによってハロゲンガスを発生させ、前記ハロゲンガスを前記原料に接触させることによって前記原料をハロゲン化して、前記ハロゲン化物固体電解質を得る、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項13] 前記ハロゲン含有物は、アンモニウム塩を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項14] 前記アンモニウム塩は、 NH_4F を含む、
請求項13に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項15] 前記ハロゲン含有物は、樹脂を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項16] 前記樹脂は、フッ素樹脂を含む、
請求項15に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

- [請求項17] 前記ハロゲン含有物は、前記（A）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、前記ハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質を含む、請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項18] 前記ハロゲン含有物は、複数種のハロゲン含有化合物を含む、請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項19] 前記（A）における熱処理は、150℃以上の温度で実施される、請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項20] 前記（A）よりも後に、
（B）前記（A）で得られた前記ハロゲン化物固体電解質に対して、粉砕処理を施すこと、
をさらに含む、
請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項21] 前記（A）において、前記原料に、熱分解して焼却される有機物を添加して、熱処理を行う、
請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項22] Li、Al、およびFを含み、かつ
NaおよびCaからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、
ハロゲン化物固体電解質。
- [請求項23] Tiをさらに含む、
請求項22に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項24] 前記ハロゲン化物固体電解質は、粒子状である、
請求項22に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項25] 前記ハロゲン化物固体電解質は、非晶質相を含む、
請求項22に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項26] Cu-K α 線を用いた前記ハロゲン化物固体電解質の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、以下の（1）、（2）

、および（３）からなる群より選ばれる少なくとも１つが満たされる、

請求項２２に記載のハロゲン化物固体電解質。

- （１） TiF_4 由来のピークが存在しない。
- （２） LiF 由来のピークが存在しない。
- （３） AlF_3 由来のピークが存在しない。

[請求項27] 請求項２２に記載のハロゲン化物固体電解質を含む正極材料。

[請求項28] 請求項２７に記載の正極材料を含む正極を備える電池。

[請求項29] 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２２に記載のハロゲン化物固体電解質を含有する、
電池。

[図1]

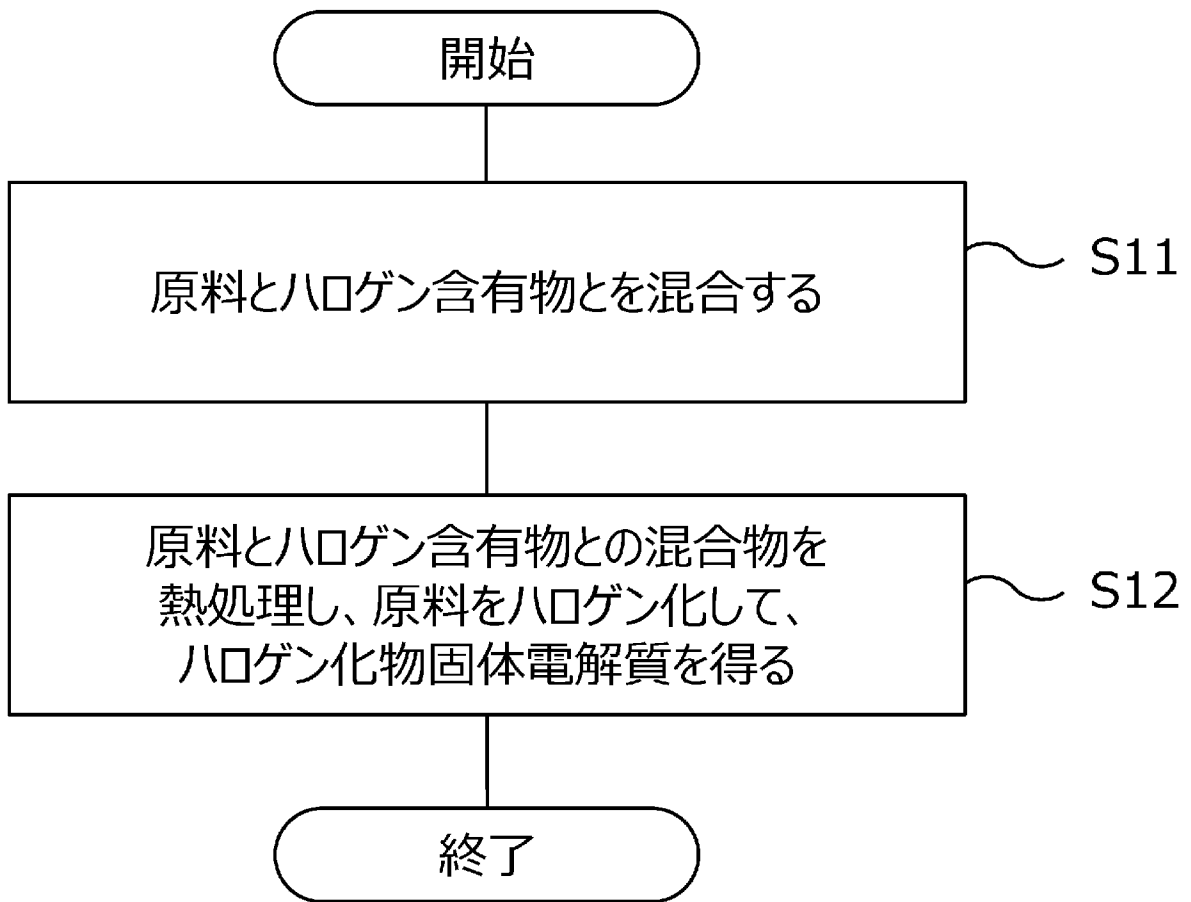


FIG. 1

[図2]

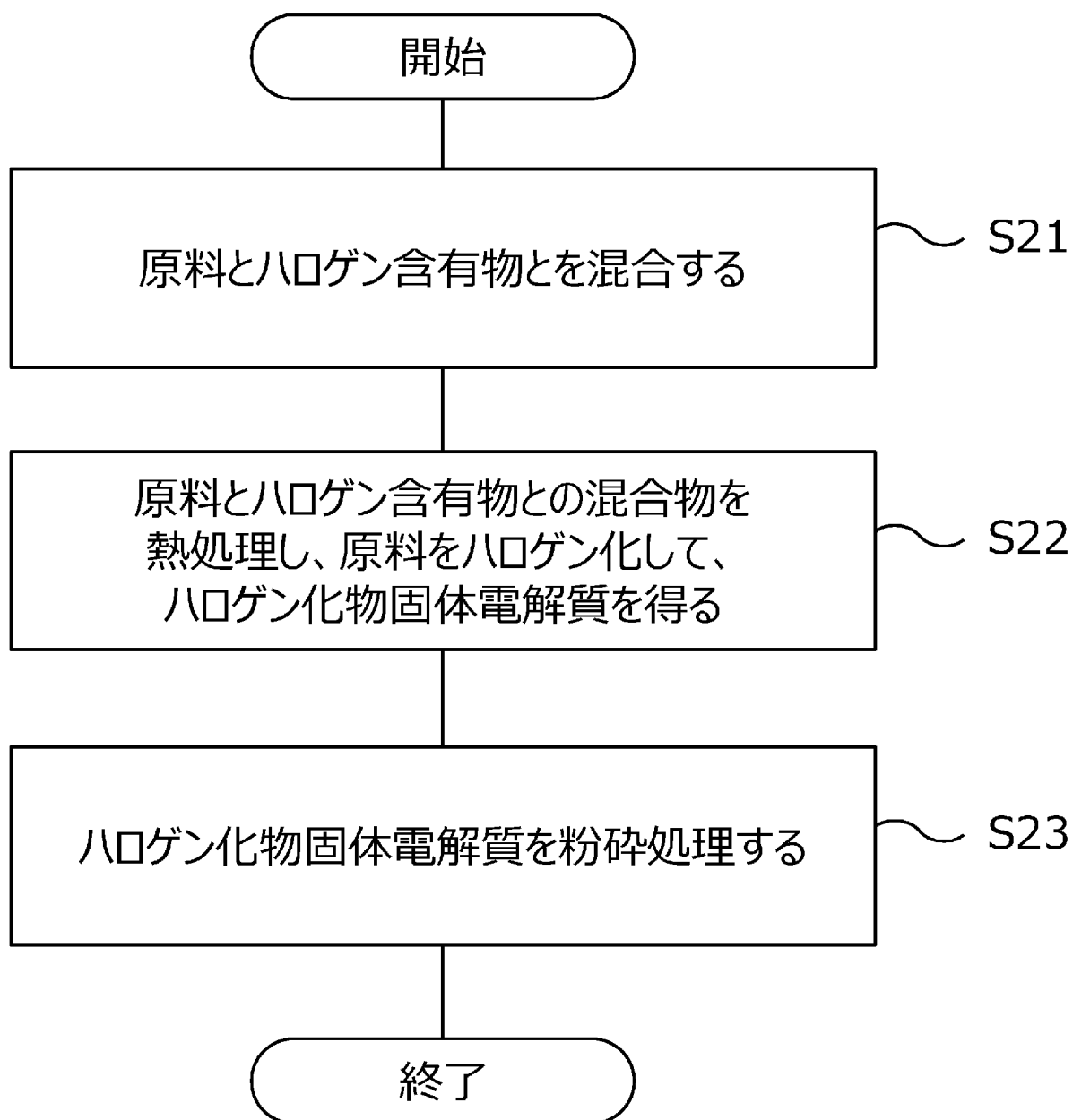


FIG. 2

[図3]

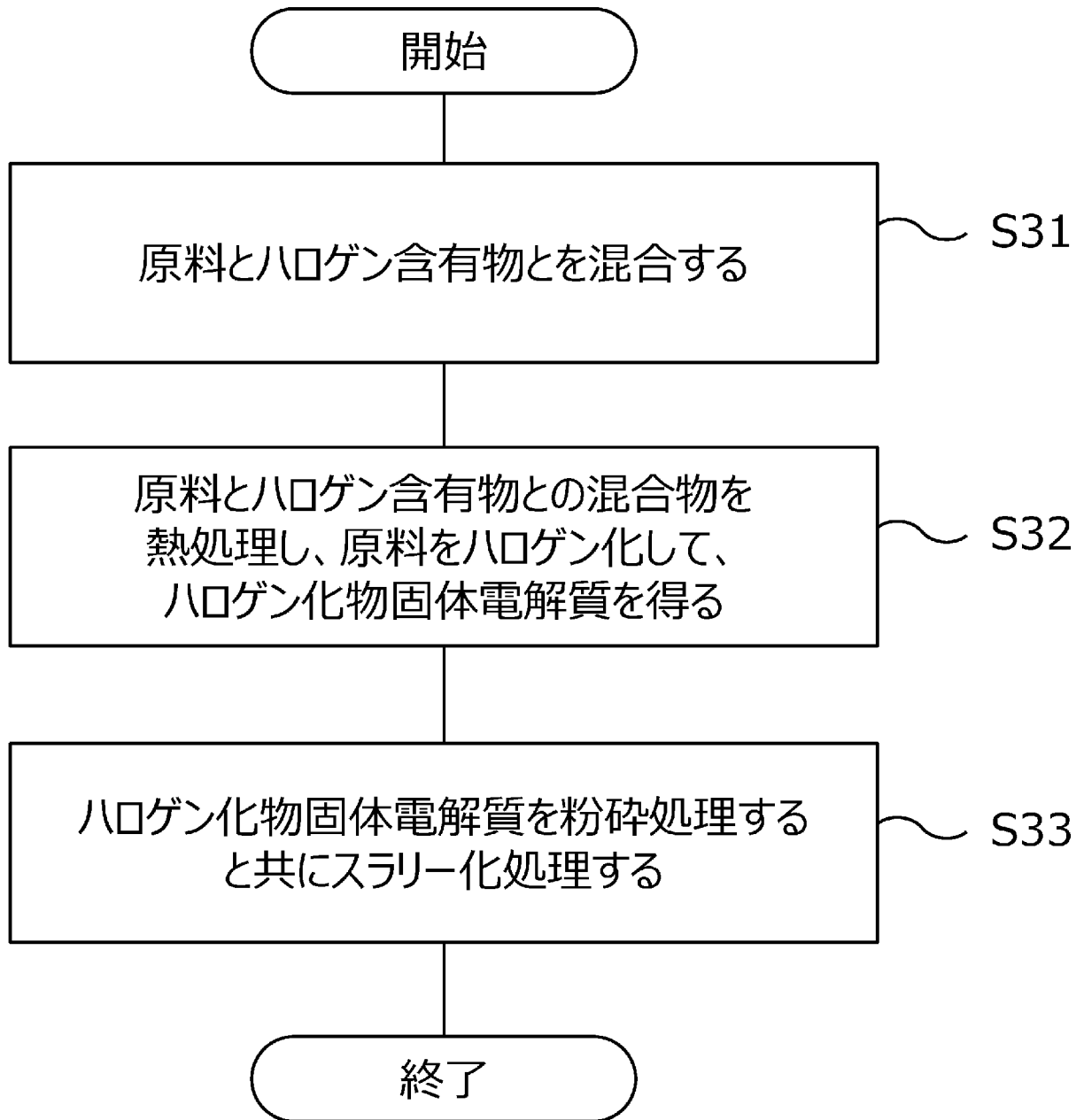


FIG. 3

[図4]

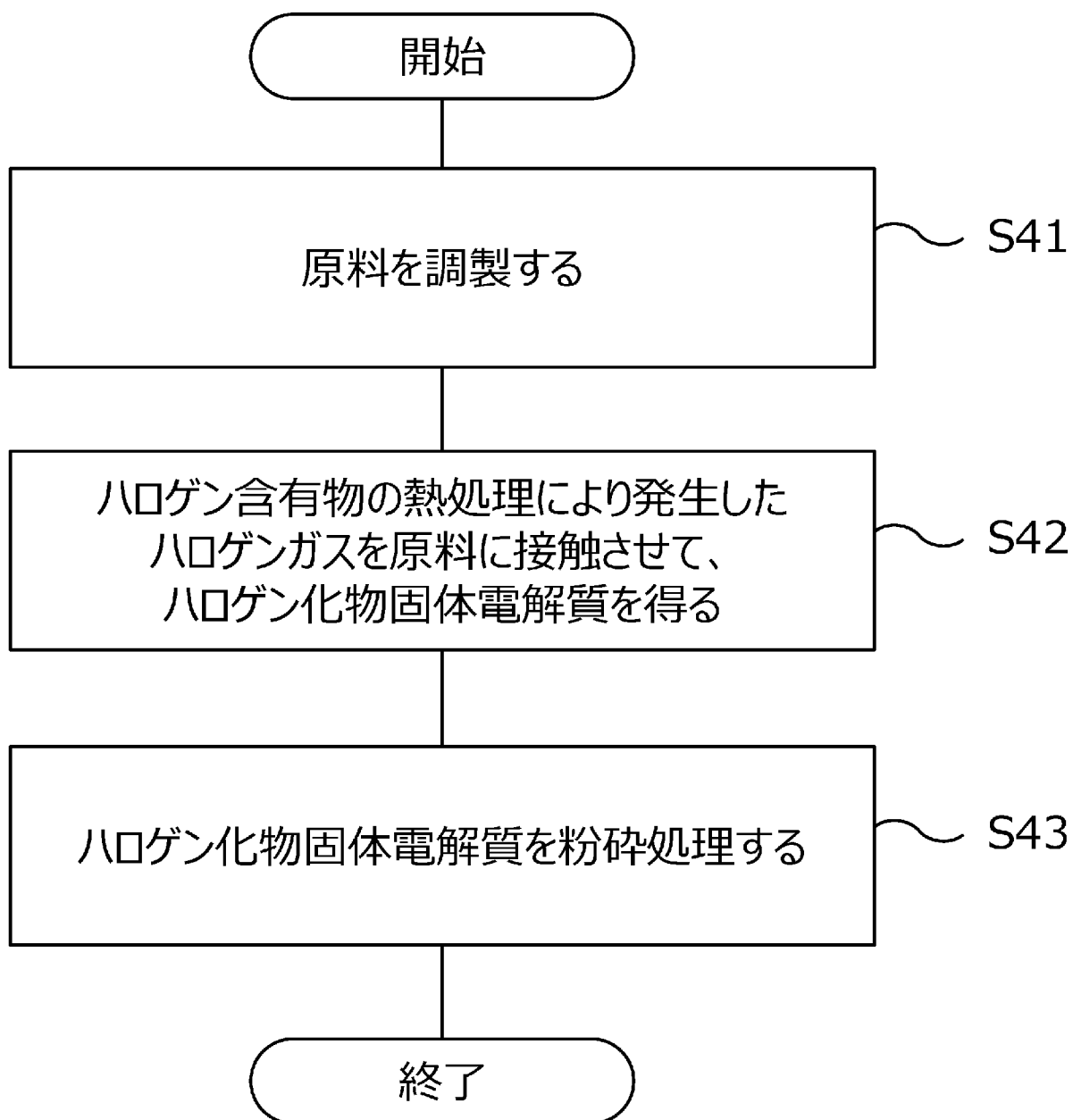


FIG. 4

[図5]

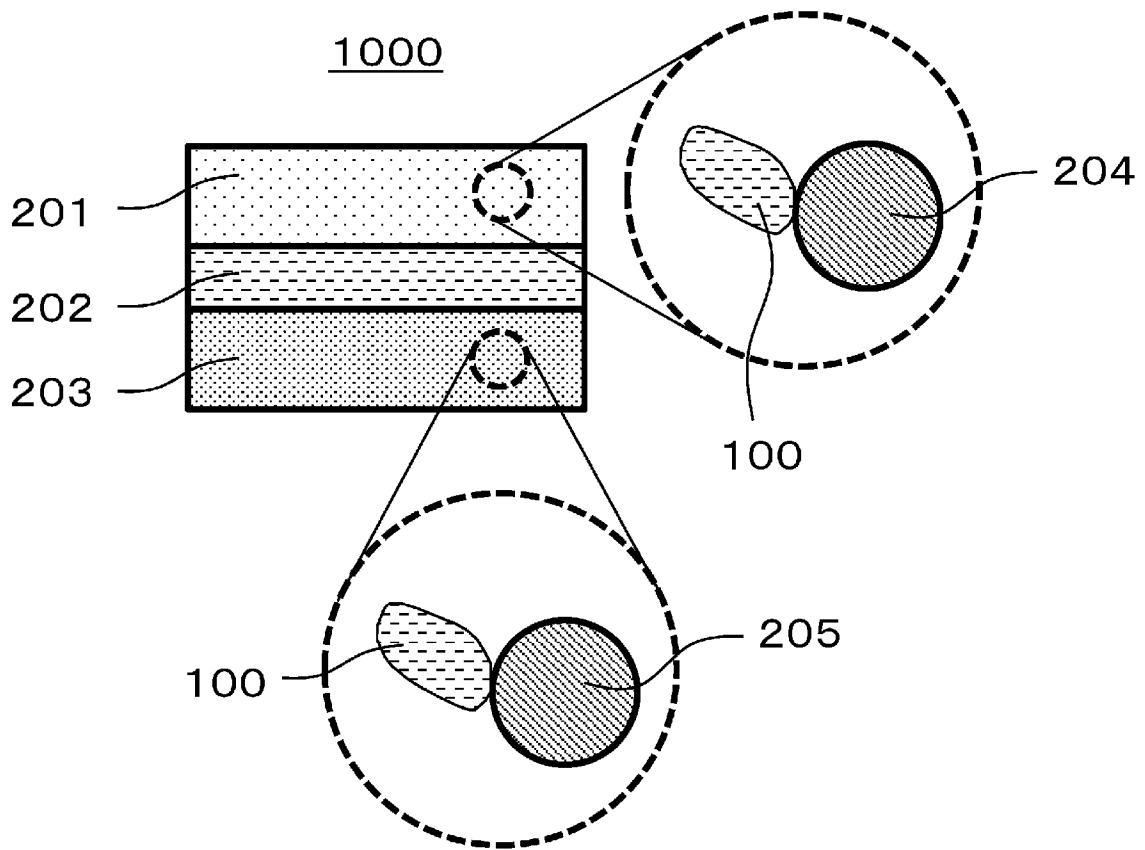


FIG. 5

[図6A]

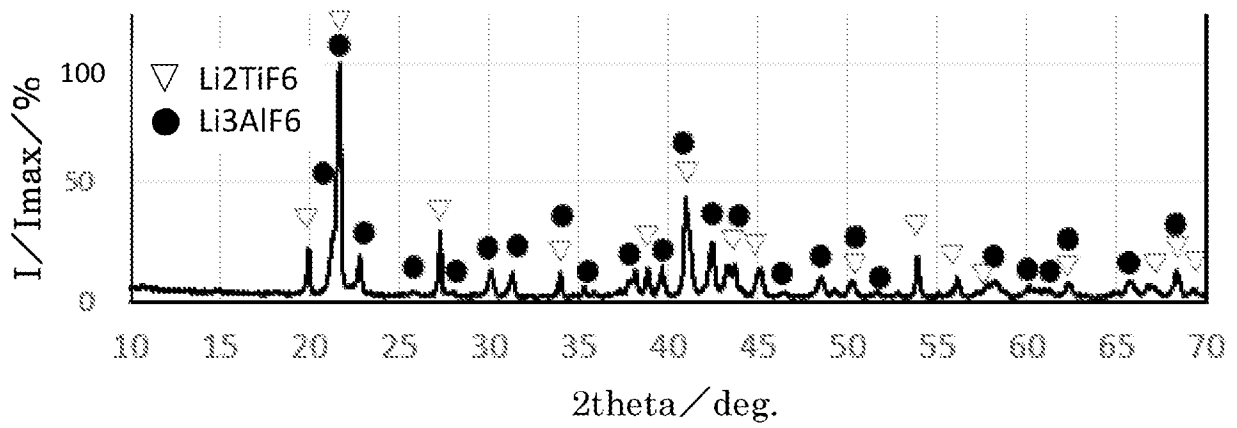


FIG. 6A

[図6B]

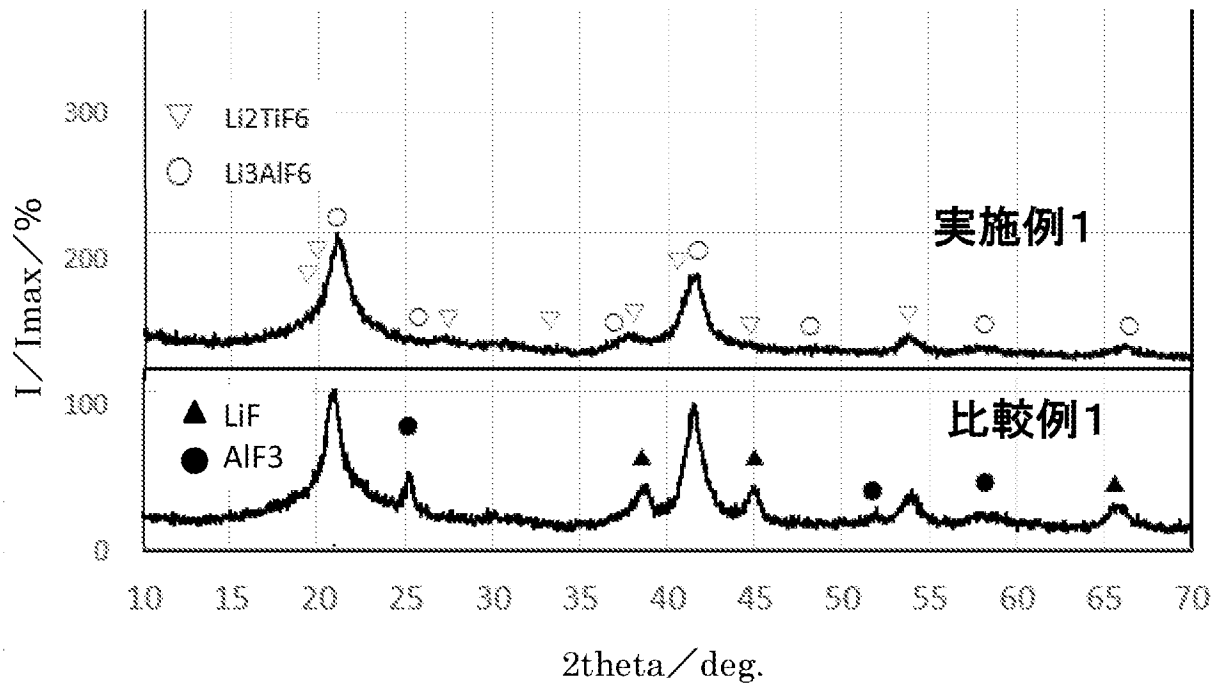


FIG. 6B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01B 13/00 (2006.01)i; H01B 1/06 (2006.01)i; H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i		
FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/052; H01B1/06 A		
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) H01B13/00; H01B1/06; H01M4/13; H01M4/62; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	US 2021/0167447 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0059]-[0182], fig. 1-4	1, 4, 6-8, 19-21
A		2-3, 5, 9-18, 22-29
X	US 2022/0263092 A1 (NISSAN NORTH AMERICA, INC.) 18 August 2022 (2022-08-18) paragraphs [0010]-[0031], fig. 1	22, 24-29
A		1-21, 23
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
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/JP2024/020790

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2021/0167447 A1	03 June 2021	KR 10-2021-0068292 A	
US 2022/0263092 A1	18 August 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/052; H01B1/06 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01B13/00; H01B1/06; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	US 2021/0167447 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03.06.2021 (2021-06-03) 段落[0059]-[0182], 図1-4	1, 4, 6-8, 19-21 2-3, 5, 9-18, 22-29
X A	US 2022/0263092 A1 (NISSAN NORTH AMERICA, INC.) 18.08.2022 (2022-08-18) 段落[0010]-[0031], 図1	22, 24-29 1-21, 23
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 07.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 北嶋 賢二 5G 3792 電話番号 03-3581-1101 内線 3524	

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/JP2024/020790

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2021/0167447 A1	03.06.2021	KR 10-2021-0068292 A	
US 2022/0263092 A1	18.08.2022	(ファミリーなし)	