

(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  
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

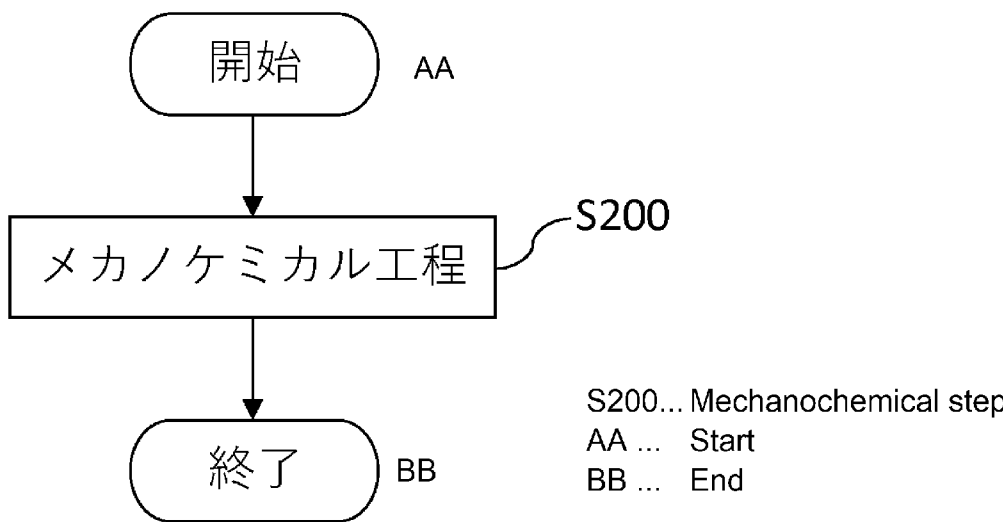
WO 2023/181542 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01G 23/02 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)  
C01F 7/54 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046923
- (22) 国際出願日: 2022年12月20日(20.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-047952 2022年3月24日(24.03.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207
- (72) 発明者: 古賀 英一(KOGA Eiichi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, MW, MX,

(54) Title: HALIDE MATERIAL PRODUCTION METHOD AND HALIDE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化物材料の製造方法およびハロゲン化物材料

[図1]



(57) Abstract: A halide material production method according to the present disclosure comprises performing a mechanochemical process on a material mixture that contains (A) a first compound including Li, M1, and X1, and a second compound including M2. M1 and M2 each independently represent an element selected from metal elements and semimetal elements. X1 represents at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I.

(57) 要約: 本開示のハロゲン化物材料の製造方法は、(A) Li、M1、およびX1を含む第1化合物と、M2を含む第2化合物と、を含む混合材料をメカノケミカル処理することを含み、ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1種の元素であり、X1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。

[続葉有]

WO 2023/181542 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化物材料の製造方法およびハロゲン化物材料

### 技術分野

[0001] 本開示は、ハロゲン化物材料の製造方法およびハロゲン化物材料に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1は、式： $Li_{6-(4-x)b}(Ti_{1-x}M_x)_bF_6$ （ここで、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ ）で表されるハロゲン化物固体電解質を開示している。

[0003] 特許文献2は、原料として $M_2O_3$ （ここで、MはY、ランタノイドおよびScからなる群より選択される少なくとも1種の元素）を用いたハロゲン化物の製造方法を開示している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021/186809号

特許文献2：国際公開第2020/136956号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 従来技術においては、高いイオン導電性を有するハロゲン化物を短時間で合成する製造方法が望まれている。本開示の目的は、高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料を短時間で製造する製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一形態に係るハロゲン化物材料の製造方法は、(A) Li、M1、およびX1を含む第1化合物と、M2を含む第2化合物と、を含む混合材料をメカノケミカル処理することを含み、ここで、M1およびM2は、それ

それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1種の元素であり、X1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

[0007] 本開示によれば、高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料を短時間で製造する製造方法を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本開示の製造方法の第1例を示すフローチャートである。

[図2]図2は、本開示の製造方法の第2例を示すフローチャートである。

[図3]図3は、準備工程後メカノケミカル工程前のサンプル1のX線回折パターンを示すグラフである。

[図4]図4は、メカノケミカル工程後のサンプル1-4のX線回折パターンを示すグラフである。

[図5]図5は、準備工程後のサンプル5のX線回折パターンを示すグラフである。

[図6]図6は、メカノケミカル工程後のサンプル5-2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

[0009] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る製造方法は、

(A) Li、M1、およびX1を含む第1化合物と、M2を含む第2化合物と、を含む混合材料をメカノケミカル処理することを含み、

ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1種の元素であり、

X1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。

[0010] 第1態様に係る製造方法は、高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料を短時間で製造できる。

- [0011] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る製造方法は、前記第1化合物は粒子であってもよい。
- [0012] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料のイオン導電性をより向上させることができる。
- [0013] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る製造方法は、前記(A)において、前記混合材料は、ボールミルによりメカノケミカル処理されてもよい。
- [0014] 以上の構成によれば、より高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料をより短時間で製造できる。
- [0015] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3のいずれか1つの態様に係る製造方法は、前記第1化合物は、結晶相を含んでいてもよい。
- [0016] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料の耐衝撃性を向上させることができる。
- [0017] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4のいずれか1つの態様に係る製造方法では、M1は、AlまたはTiであってもよい。
- [0018] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料のイオン導電性をより向上させることができる。
- [0019] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5のいずれか1つ態様に係る製造方法では、X1は、Fを含んでいてもよい。
- [0020] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料の耐環境性を向上させることができる。
- [0021] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6のいずれか1つの態様に係る製造方法は、前記第1化合物は、式： $L i_{6-ab} M 1_b X 1_6$ （ここで、aはM1の価数を表し、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される）で表されてもよい。
- [0022] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料のイオン導電性をより向上させることができる。
- [0023] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7のいずれか1つの態様に係る製造方法は、M2は、AlまたはTiであってもよい。

- [0024] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料のイオン導電性をより向上させることができる。
- [0025] 本開示の第9態様において、例えば、第1から第8のいずれか1つの態様に係る製造方法では、前記第2化合物は、X2をさらに含み、ここで、X2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つであってもよい。
- [0026] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料のイオン導電性をより向上させることができる。
- [0027] 本開示の第10態様において、例えば、第1から第9のいずれか1つの態様に係る製造方法は、(B)前記第1化合物を合成することをさらに含み、前記(B)は、前記(A)の前に行われてもよい。
- [0028] 以上の構成によれば、より高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料をより短時間で製造できる。
- [0029] 本開示の第11態様において、例えば、第10態様に係る製造方法は、前記(B)においては、前記第1化合物は、原料の混合物の焼成によって合成されてもよい。
- [0030] 以上の構成によれば、より高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料をより短時間で製造できる。
- [0031] 本開示の第12態様において、例えば、第10態様に係る製造方法は、前記(B)においては、前記第1化合物は、原料をメカノケミカル処理することにより合成されてもよい。
- [0032] 以上の構成によれば、様々なハロゲン化物材料の製造を実現できる。
- [0033] 本開示の第13態様に係るハロゲン化物材料は、  
Li、M1、M2、およびXからなる化合物Aを含み、  
ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1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1つであり、

前記化合物Aは非晶質相を含む。

[0034] 第13態様に係るハロゲン化物材料では、高いイオン導電性を実現できる。

[0035] 本開示の第14態様において、例えば、第13態様に係るハロゲン化物材料は、 $LiX$ 、 $M1X_m$ 、および $M2X_n$ を実質的に含まず、ここで、 $m$ は $M1$ の価数を表し、 $n$ は $M2$ の価数を表してもよい。

[0036] 以上の構成によれば、イオン導電性をより向上させることができる。

[0037] 本開示の第15態様において、例えば、第13態様に係るハロゲン化物材料は、 $Li$ 、 $M1$ 、および $X$ からなる化合物を含む化合物Bをさらに含んでもよい。

[0038] 以上の構成によれば、イオン導電性をより向上させることができる。

[0039] 本開示の第16態様において、例えば、第15態様に係るハロゲン化物材料は、前記化合物Bは、第1融点を有する第1成分と、前記第1融点とは異なる第2融点を有する第2成分と、を含んでもよい。

[0040] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料を用いた電池の信頼性を向上できる。

[0041] 本開示の第17態様において、例えば、第16態様に係るハロゲン化物材料は、前記第1融点は、前記第2融点よりも高く、前記化合物Bは、前記第1成分を主成分として含んでもよい。

[0042] 以上の構成によれば、ハロゲン化物材料を用いた電池の信頼性を向上できる。

[0043] 本開示の第18態様において、例えば、第16または第17態様に係るハロゲン化物材料は、前記第1成分のイオン導電性は、前記第2成分のイオン導電性よりも高く、前記化合物Bは、前記第1成分を主成分として含んでもよい。

[0044] 以上の構成によれば、高いイオン導電性を有し、かつ耐熱性および耐環境性に優れたハロゲン化物材料を実現できる。

[0045] 以下、本開示の実施の形態が、説明される。

[0046] (第1実施形態)

[背景技術] の欄に記載した通り、特許文献1は、式： $Li_{6-(4-x)b}(Ti_{1-x}M_x)_bF_6$ （ここで、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ ）で表されるハロゲン化物固体電解質を開示している。当該ハロゲン化物固体電解質は、単一カチオンのフッ化物を原料として用い、それらの混合物を遊星ボールミルによるメカノケミカルミリングによって合成されている。

[0047] 特許文献2は、原料として $M_2O_3$ 、 $NH_4X$ 、および $LiZ$ （ここで、 $M$ は $Y$ 、ランタノイドおよび $Sc$ からなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、 $X$ および $Z$ は独立して $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ および $F$ からなる群より選択される少なくとも1種の元素である。）を用いたハロゲン化物の製造方法を開示している。当該製造方法は、原料の混合物を不活性雰囲気下で焼成する手法である。焼成後に、本開示の製造方法におけるメカノケミカル処理は行っていない。

[0048] 本発明者は、特許文献1に記載の従来の方法は、長時間かつ高エネルギーのミリング処理が必要であることから、短時間でハロゲン化物材料を製造できる方法を検討した。さらに、本発明者は、上記のような従来の方法で製造されたハロゲン化物について、原料である単一カチオンハロゲン化物が完全には反応しきらずに残留していることにも着目した。これにより、本発明者は、以下の第1実施形態による製造方法に到達した。

[0049] 以下、第1実施形態によるハロゲン化物材料の製造方法について説明する。

[0050] 第1実施形態によるハロゲン化物材料の製造方法は、

(A)  $Li$ 、 $M1$ 、および $X1$ を含む第1化合物と、 $M2$ を含む第2化合物と、を含む混合材料をメカノケミカル処理することを含む。 $M1$ および $M2$ は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1種の元素であり、 $X1$ 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。

[0051] 第1実施形態による製造方法によれば、 $Li$ 、 $M1$ 、 $M2$ 、および $X$ を含

み、高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料を短時間で製造できる。

[0052] 本開示において「高いイオン導電性」とは、同じ元素から形成されるハロゲン化物材料同士で比較したときの相対的に高いイオン導電性を意味する。すなわち、第1実施形態による製造方法によれば、M1およびM2にどのような元素を選択したとしても、構成元素が同じハロゲン化物材料の中で、より高いイオン導電性を有するものが短時間で得られる。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材料は、例えば電池への使用に実用的なイオン導電率を有する。実用的なイオン導電率は、例えば、室温近傍において $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

[0053] さらに、第1実施形態による製造方法によれば、非晶質相を含むハロゲン化物材料を製造することができる。ここで、本開示において、「非晶質相を含む」とは、非晶質性の構造を含むこと、および歪んだ結晶構造を含むことを含む。

[0054] 第1化合物のようなLiとLi以外のカチオンとハロゲン元素とを含む複合カチオンハロゲン化物を原料として、メカノケミカル処理によってハロゲン化物材料を製造する場合、LiとLi以外のカチオンとさらに異なるカチオンとを含むハロゲン化物を効率的に得ることができる。これは、原料である第1化合物の組成成分が目的のハロゲン化物に近く、合成における組成変動が抑制されるからである。さらに、第1化合物を原料として得られた、上記のさらに異なるカチオンを含むハロゲン化物は、その結晶構造（原子配列）を歪ませること、または非晶質性構造を含ませることにより、イオン導電性を向上させ、やわらかい性質（塑性）を有したハロゲン化物とすることができる。やわらかい性質を有したハロゲン化物は、圧粉組織において、塑性変形によって粒子間の接点が増加し、イオン導電性が向上する。このようなやわらかい性質を付与することによる作用は、アニオンとして酸素または硫黄を含む酸化物または硫化物よりも、ハロゲン化物において顕在化する。これは、ハロゲン元素の電気陰性度が、酸素および硫黄よりも約2倍以上大きいためである。当該作用は、ハロゲン元素の中でも、電気陰性度の高いFま

たはC Iを含むハロゲン化物に特に有効である。

[0055] 第1化合物のような複合カチオンハロゲン化物を原料として、メカノケミカル処理によってハロゲン化物材料を製造する場合、上記のようなやわらかい性質をハロゲン化物に効率的に付与することができる。これは、単一カチオンハロゲン化物のみを原料とする場合よりも、得られるハロゲン化物の組成変動が抑制されるために、均質なハロゲン化物が早期に得られ、メカノケミカル処理によって当該ハロゲン化物の非晶質化が十分に進行するからである。したがって、第1化合物を原料に用いてメカノケミカル処理すると、非晶質相を含むハロゲン化物を含むハロゲン化物材料を短時間で得ることができる。以上から、第1実施形態による製造方法によれば、イオン導電性が向上したハロゲン化物材料を短時間で得ることができる。また、塑性変形によってハロゲン化物材料を構成する粒子同士が、広い面積で強く固着できるため、圧粉組織内の微細なクラックおよび空隙等の構造欠陥が低減される。その結果、冷熱サイクル等の外的ストレスに対するイオン導電性の信頼性が向上する。

[0056] さらに、本開示の製造方法によれば、得られるハロゲン化物材料における単一カチオンハロゲン化物の残留が抑制される。Liおよびハロゲン元素からなる化合物（すなわち、単一カチオンハロゲン化物）においては、ハロゲン元素の電気陰性度が高いため、Liイオンおよびハロゲン元素が強い結合を形成し得る。その結果、リチウムイオン導電性が低くなる。このような単一カチオンハロゲン化物の残留を抑えることまたは排除することにより、イオン導電性を向上させることができる。

[0057] 本開示において、「複合カチオンハロゲン化物」とは、Liと、Li以外のカチオンと、ハロゲン元素と、を含む化合物を意味する。「単一カチオンハロゲン化物」とは、1種のカチオンおよびハロゲン元素からなる化合物を意味する。

[0058] 以下、上記(A)が「メカノケミカル工程」と記載される。

[0059] 図1は、本開示の製造方法の第1例を示すフローチャートである。

- [0060] 図1に示すように、第1実施形態による製造方法は、メカノケミカル工程S200を含む。メカノケミカル工程S200では、混合材料をメカノケミカル処理する。混合材料は、Li、M1、およびX1を含む第1化合物と、M2を含む第2化合物と、を含む。
- [0061] 以上の構成によれば、イオン導電性が向上したハロゲン化物材料を短時間で製造することができる。
- [0062] 第1実施形態による製造方法は、(B)第1化合物を合成すること、をさらに含んでもよい。
- [0063] 以下、上記(B)が「準備工程」と記載される。
- [0064] 図2は、本開示の製造方法の第2例を示すフローチャートである。
- [0065] 図2に示されるように、第1実施形態による製造方法は、準備工程S100をさらに含んでもよい。準備工程S100は、メカノケミカル工程S200の前に行われる。
- [0066] 以下、第1実施形態の詳細について説明する。
- [0067] (第1化合物)  
第1化合物は、Li、M1、およびX1を含む。第1化合物は、Li、M1、およびX1からなってもよい。
- [0068] 第1化合物は、粒子であってもよい。これにより、粒子であるハロゲン化物材料を製造でき、粒子の表面の結晶構造を歪ませること、または、非晶質性の構造を粒子（主に、粒子表層の広い接合面）に含ませることによって、イオン導電性および柔らかさを向上させた組織を形成できる。また、粒子の表層が、イオン導電性が高くかつ柔らかくなることにより、高いイオン導電性と粒子間接合性を備えるネットワーク（網目状）組織となる。したがって、第1実施形態による製造方法によって、高いイオン導電性と、優れた接合信頼性とを有するハロゲン化物材料が得られる。
- [0069] 第1化合物は、結晶相を含んでもよい。第1化合物は、複数の結晶相を含んでもよい。第1化合物は、結晶性であってもよい。これにより、第1実施形態による製造方法によって、イオン導電性を有する結晶性化合物

が粒子内のコア領域に配置され、コア領域よりもイオン導電性が高くかつよりやわらかい、結晶性が乱れた領域を表面側に含む粒子状のハロゲン化物材料を得ることができる。このような粒子の集合体（圧粉組織など）により、高いイオン導電性を有し、かつ機械的信頼性に優れたハロゲン化物材料を実現できる。また、粒子のコア領域と表面側の領域とは、同様の化学組成および結晶相由来であるため、熱膨張差に起因する問題が低減され、粒子内および粒子間の接合性に優れる。したがって、得られるハロゲン化物材料は、耐衝撃性（例えば、応力および冷熱ストレスへの耐性）にも優れる。

[0070] M1は、AlまたはTiであってもよい。これにより、メカノケミカル工程S200による反応によって得られるハロゲン化物が、高いイオン導電性を有する。

[0071] X1は、Fを含んでもよい。Fを含む複合カチオンハロゲン化物は、大気安定性に優れた特性を有する傾向が高い。このため、水分に弱い硫化物などよりも高い耐環境性を実現できる。したがって、製造過程の水分による特性劣化を抑制できる。また、製造環境の管理もアルゴン雰囲気等の高度な露点制御が不要であるため、生産性に優れ、工業的波及効果が大きい。

[0072] X1は、Fであってもよい。

[0073] 第1化合物は、式： $L_{i_{6-ab}}M1_bX1_6$ （ここで、aはM1の価数を表し、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される）で表される材料であってもよい。

[0074] 混合材料に第1化合物に該当し得る化合物が複数含まれる場合、最も多く含まれる化合物を第1化合物とする。最も多く含まれる化合物とは、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最も強いピークを有する化合物を意味する。

[0075] （第2化合物）

第2化合物は、M2を含む。

[0076] M2は、AlまたはTiであってもよい。

[0077] M2は、M1とは異なる元素を含んでもよい。M1がAlであるとき、M2がTiであってもよい。M1がTiであるとき、M2がAlであってもよ

い。

[0078] 第2化合物は、X2をさらに含んでもよい。ここで、X2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。すなわち、第2化合物は、M2およびX2を含んでもよい。

[0079] 第2化合物は、例えば、M2とハロゲン元素とのみからなる化合物である。

[0080] 第2化合物は、例えば、Liと、M2と、ハロゲン元素とのみからなる化合物であってもよい。この場合、第2化合物は、式： $Li_{6-cd}M2_dX2_6$ （ここで、cはM2の価数を表し、 $0 < d \leq 1.5$ が充足される）で表される材料であってもよい。

[0081] X2は、Fを含んでもよい。X2は、Fであってもよい。

[0082] X2は、X1に含まれる元素と同じ元素を含んでもよい。X1およびX2は、Fを含んでもよい。X1およびX2は、Fであってもよい。

[0083] (準備工程S100)

準備工程S100では、第1化合物を合成する。

[0084] 準備工程S100では、原料として、例えば、複数の単一カチオンハロゲン化物を用意する。原料として、これらの混合物を用意してもよい。混合物においては、複数の原料が均一に混合されていてもよい。

[0085] 第1化合物の原料は、第1化合物が所望の組成比を有するように用意される。

[0086] 第1化合物の原料は、例えば、LiZ1と、M1およびZ2からなる化合物と、である。ここで、Z1およびZ2は、それぞれ独立に、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。第1化合物の原料の具体例は、LiFおよびAlF<sub>3</sub>、または、LiFおよびTiF<sub>4</sub>である。

[0087] 第1化合物の原料は、LiZ1の前駆体と、M1およびZ2からなる化合物の前駆体とであってもよい。

[0088] 第1化合物の原料は、粉体であってもよい。第1化合物の原料は、例えば

、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有していてもよい。

[0089] 原料は、60%未満の湿度を有する大気中で用意されてもよい。大気中の湿度が60%未満である場合、原料の表面が潮解することを抑制できるので、秤量の精度の低下あるいは組成の変動を抑制できる。

[0090] 原料の混合物を固相反応させることによって、結晶性の第1化合物を得てもよい。

[0091] 原料の混合物は、例えば、熱処理（焼成）されてもよい。すなわち、第1化合物は、原料の混合物の焼成により合成されてもよい。これにより、温度および雰囲気制御など、広い固相反応条件を適用できるため、イオン導電性および耐環境性に優れる複合カチオンハロゲン化物（すなわち、第1化合物）を量産性に優れたプロセスで合成できる。

[0092] 原料の混合物は、例えば、メカノケミカル処理されてもよい。すなわち、第1化合物は、原料をメカノケミカル処理することによって合成されてもよい。メカノケミカル処理は、例えば粉砕プロセスによる衝撃のような機械的衝撃を与えることによって生じる反応を生じさせるための処理であり、例えば、衝撃粉砕装置で機械的エネルギーを加えつつ被処理物を混合粉砕する処理である。

[0093] メカノケミカル処理には、ボールミルが使用されてもよい。すなわち、第1化合物は、原料をボールミルによって反応させることにより合成されてもよい。これにより、焼成による固相反応では合成し難い複合カチオンハロゲン化物も合成できる。メカノケミカル処理には、遊星ボールミルまたは一般的なポットミルが使用され得る。

[0094] 準備工程S100を含むことによって、メカノケミカル工程S200後に得られるハロゲン化物材料において、導電性が低い単一カチオンハロゲン化物を、X線回折測定の検出限界以下に低減または除去することができる。ここで、単一カチオンハロゲン化物の導電性は、例えば、室温で $1 \times 10^{-9}\ \text{S/cm}$ 以下である。

[0095] 準備工程S100における固相反応によって、第1化合物の原料である単

一カチオンハロゲン化物は、X線回折測定を検出限界以下に低減または除去されてもよい。これにより、メカノケミカル工程S200後に得られるハロゲン化物材料において、単一カチオンハロゲン化物を、さらに低減または除去することができる。

[0096] 準備工程S100において合成される第1化合物は、例えば、溶融体、焼結体、粉体、または粉体が固着して固まったブロック状の固まりである。

[0097] 焼成によって第1化合物を合成する場合、例えば、アルミナ製耐熱性容器（すなわち、サヤ）に、第1化合物の原料を均一に混合した混合物を入れて、その上にアルミナ製のフタを載置して密閉する。これを、アルゴンおよび窒素等の不活性ガス雰囲気中で焼成炉を用いて焼成する。焼成による成分の蒸発を抑制するために、サヤおよびフタは、密閉性の高いものを使用するのがよい。例えば、アルミナ製耐熱性容器は、肉厚（例えば、厚さ10mm）であり、かつ、フタとサヤとの接触面はそれぞれ鏡面研磨処理されたものを用いる。なお、サヤを密閉して焼成すると、質量減少率を小さくすることができる。このため、サヤを密閉して焼成する場合、蒸発成分があっても、所望の組成を狙いやすい。

[0098] 例えば、焼成過程で焼成炉内へ窒素フローしながら、反応ガスが発生した場合には反応ガスを排出できる機構を設けてもよい。反応ガスは、例えば、水分、塩素、アンモニウム、塩化水素、等を含む。不活性ガスを焼成炉内へ導入し、排出することにより、不要な反応ガス成分等が、焼成炉内、すなわち合成された第1化合物に残留するのを防止できる。これにより、第1化合物の純度を高めることができる。

[0099] 不活性ガスの焼成炉内への導入は、原料を収めたサヤに不活性ガスが直接当たらないようにするのがよい。例えば、ガス導入口とサヤとの間に、ガス導入口より大きい板を載置してもよい。板の厚みはガスの流れやハンドリングで破損しない厚みであればよい。例えば、アルミナ板などの板を立てかける程度で部分的に遮蔽してもよい。このように、ガス導入口とサヤとの間を遮蔽することにより、ガスは遮蔽板を回り込んでからサヤに接触することと

なる。このように迂回させてガスをサヤに接触させることにより、ガス導入口からガスが直接あたる部位で温度が低くなることによる、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、サヤ内における第1化合物の合成反応の進行状態の分布が不均一化する（ばらつく）のを抑制できる。したがって、均質な第1化合物を合成できる。

[0100] ガスの導入口は、焼成炉の底側に設置し、排気口は上側（例えば天井側または側壁の上側）に設けるのがよい。これにより、下から上への焼成炉内の対流の流れにのせて、反応ガスを炉外へスムーズに排出できるため、不要な残留成分を低減できる。

[0101] 導入ガスを加温させてから焼成炉内へ導入してもよい。これにより、サヤ内の温度分布が不均一化するのを抑制できる。その結果、サヤ内の反応分布を均質化できるため、より均質な第1化合物が得られる。したがって、導電性の低い原料の低減または除去に効果的である。

[0102] 焼成温度は、300℃以上かつ900℃以下であってもよく、550℃以上かつ800℃以下であってもよい。第1化合物の融点以上の温度で焼成する場合、溶融した状態は固体よりも流動性が高いため、組成の拡散が促進されて、均質なブロック体を得ることができる。

[0103] 第1化合物のブロック体は、乳鉢および乳棒等で粗粉碎してもよい。触覚で粗い粒子を感じなくなる程度まで、粉碎してもよい。例えば、ブロック体は、平均粒径が約10μmになるように粉碎されてもよい。

[0104] 焼成時間は、0.5時間以上かつ40時間であってもよく、0.5時間以上かつ20時間以下であってもよい。

[0105] 合成に必要な焼成条件（例えば焼成温度および焼成時間）は、第1化合物の合成状態および、後工程を含むハンドリングを考慮しながら決定され得る。例えば、サヤに固着してしまうことも考慮しながら決定され得る。

[0106] 焼成炉は、公知の雰囲気焼成炉を使用できる。

[0107] サヤ内深くの粉体粒子間の大気および水分を取り除き、不活性ガスへ完全に置き換えるためには、真空置換してから不活性ガスをフローしてもよい。

これにより、原料が大気中の水分等と反応することを抑制できる。真空置換は、繰り返し行ってもよい。

[0108] サヤあるいは炉内に吸着した水分を除去するために、原料の混合物の焼成前に、予め、焼成と同様の条件（雰囲気および焼成プロファイル）で処理しておいてもよい。これにより、水分に敏感な原料の反応のばらつきを低減できる。

[0109] サヤ内の温度分布は、一般的に用いられる焼成炉の温度分布幅、例えば30°C以内であってもよい。なお、サヤ内の温度分布とは、サヤ内の最高温度と最低温度との差である。

[0110] 第1化合物の溶融温度以上で焼成する場合、用いるサヤは、例えば、通気性のない緻密質なアルミナ製耐熱性容器であってもよい。例えば、一般的に用いられる、SSA-H（純度95%、密度 $3.9\text{ g/cm}^3$ 、吸水率0%）以上のグレードであってもよい。これにより、溶融成分をサヤの壁面へ浸透させずに第1化合物を合成して取り出せる。また、このようなグレードのサヤは、熱伝導が約 $20\text{ W/m}\cdot\text{k}$ と高いため、サヤ内の温度分布の不均一化を抑制でき、均質な反応に好適である。また、サヤとの反応が起こりにくく、溶融したブロック体の状態で合成された第1化合物をサヤから容易に剥離することができるため、ロスを抑えて、第1化合物のブロック体を回収できる。

[0111] サヤの材質は、アルミナに限定されない。サヤの材質は、例えば、アルミナと同等以上の熱伝導性を有する耐火物材料で、かつ、第1化合物と反応し難いものであればよい。このように、高熱伝導耐火物をサヤに使用することにより、サヤ内の温度分布の不均一化を低減して第1化合物を合成できる。

[0112] サヤの材質の他の例として、アルミナのSSA-S、SSA-T、またはSSA-995グレード、または熱伝導率が約 $17\text{ W/m}\cdot\text{k}$ であるSiCのような高熱伝導性の耐火物が挙げられる。

[0113] 焼成においては、サヤを使用しなくてもよい。例えば、ロータリーキルンおよびスプレードライのように粉体を噴霧して熱処理してもよい。また、蒸

発を抑制できるような高圧下で焼成が行われてもよい。

[0114] 焼成によって、複数の結晶相を含む第1化合物が合成され得る。第1化合物は、例えば、イオン導電性が比較的高く、融点が高い主成分の結晶相と、主成分相よりも融点の低い副成分の結晶相とを含む。融点は、組成または結晶構造によって変化し得る。以上の構成によれば、例えば、第1実施形態による製造方法により得られたハロゲン化物であって、第1化合物を含むハロゲン化物を電池に使用した場合、電池が発熱したときに、融点の低い副成分の結晶相が優先的に劣化し、主成分の結晶相の損傷が低減される。したがって、電池の信頼性を高めることができる。

[0115] 上述の通り、第1化合物は、メカノケミカル処理による反応によって合成されてもよい。

[0116] メカノケミカル処理には、通常のポットミルを用いたボールミルが行われてもよい。

[0117] 遊星ボールミルあるいはポットミルの中へ、ジルコニアボール等の粉砕媒体と一緒に第1化合物の原料を入れて、粉砕処理を行う。粉砕媒体からの衝撃の繰り返しにより、原料間の反応が進行し、第1化合物が合成される。

[0118] メカノケミカル処理による反応は、焼成で合成が困難な材料に有効である。また、密閉空間内で合成するため、組成の蒸発もなく、容器に入れた原料を全て回収できるため、狙った組成を有する化合物が得られやすい。

[0119] 粉砕媒体として、公知の部分安定化ジルコニアが使用されてもよい。部分安定化ジルコニアは、耐摩耗性に優れている。このため、摩耗による不純物の混入を低減できる。

[0120] 例えば、ミル容器に、当該容器の体積に対して10%から60%のジルコニアボールを入れ、不活性ガス（窒素やアルゴン等）で封止して、ミル容器を回転させて攪拌する。

[0121] 大気安定性が高い化合物は、大気中で処理されてもよい。例えば、Li、Al、Ti、およびFなどを主成分とする化合物は、大気安定性が高い。このように、大気安定性の高い化合物を使用することで、第1化合物の工業的

な大量合成が実現できる。

[0122] 粉砕媒体の形状は、直径 1 mm 以上かつ 30 mm 以下の球状であってもよい。粉砕媒体は、例えば、ジルコニアボールである。

[0123] 粉砕性（例えば、合成レート）は、適宜選択される。粉砕性を強化するために、ボールミルの内壁もジルコニアおよびアルミナのような硬い材質にしてもよい。ボールミルの内壁の形状は、円筒であってもよいし、矩形のような多角形の筒状であってもよい。ボールミルの内壁が多角形の筒状である場合、粉砕性が強化され、合成レートが加速する。例えば、六角形の筒状型のミル容器を使用する場合は、合成時間を円筒型のミル容器を使用する場合の合成時間の  $1/3$  から  $1/2$  に短縮できる。

[0124] ボールミルの内壁の形状は、凹凸を有していてもよい。これにより、さらに粉砕性を向上させることもできる。

[0125] メカノケミカル処理による反応によって第 1 化合物を合成する場合、合成時間は、例えば、1 時間以上かつ 80 時間以下であってもよく、10 時間以上かつ 20 時間以下であってもよい。

[0126] ボールミルを外部から加熱して、反応を活性化させることにより、合成速度を向上させてもよい。これにより、短時間で合成できる。すなわち、量産性を向上させることができる。なお、第 1 化合物が、メカノケミカルミリングによって結晶性が乱れる性質、または非晶質化が進む性質の材料である場合、結晶性のよい状態での合成には適さない。したがって、上記の場合は、焼成のような衝撃作用が粉体に作用しにくい合成方法が、準備工程 S100 に適する。

[0127] 準備工程 S100 においては、原料の混合物の焼成が 2 回行われてもよい。2 回の焼成は、例えば、互いに異なる反応条件である。これにより、固相反応をより均質に進めることができる。したがって、原料である単一カチオンハロゲン化物の混入を抑制できるため、高い導電性のハロゲン化物の製造、およびメカノケミカル工程 S200 の処理時間の短縮を実現できる。

[0128] (メカノケミカル工程 S200)

メカノケミカル工程S200では、混合材料をメカノケミカル処理する。混合材料は、第1化合物と、第2化合物と、を含む。

- [0129] メカノケミカル工程S200では、メカノケミカル処理によって、複合カチオンハロゲン化物である第1化合物に対して、歪んだ結晶あるいは非晶質性を導入する。メカノケミカル処理は、条件の調整が容易であるため、ハロゲン化物材料の必要量、または製造設備の規模等に応じて適切な処理を行うことができる。
- [0130] メカノケミカル処理の方法は、準備工程S100で説明された方法と同様でもよい。
- [0131] メカノケミカル工程S200においては、混合材料は、ボールミルによりメカノケミカル処理されてもよい。これにより、第1化合物の表面の結晶組織を量産性に優れた方法を用いて短時間で処理できる。また、混合材料として粉体を用いることができる。
- [0132] 第1実施形態による製造方法が準備工程S100を含む場合、メカノケミカル工程S200で使用するメカノケミカル処理装置および粉砕媒体等は、準備工程S100で使用したものと同一であってもよい。
- [0133] メカノケミカル工程S200では、ハロゲン化物を合成し、かつ結晶性を低下させる。すなわち、メカノケミカル工程S200では、ハロゲン化物を非晶質化させる。特に、粉体または粒子であるハロゲン化物の表層領域の結晶性を低下させる。メカノケミカル工程S200のメカノケミカル処理は、準備工程S100において第1化合物を単一カチオンハロゲン化物から合成するためのメカノケミカル処理よりも、処理時間は短くてもよいし、粉砕および衝突エネルギーが小さい条件であってもよい。
- [0134] メカノケミカル工程S200におけるメカノケミカル処理の延長に伴って、粉体粒子の柔らかさを増加させることができる。すなわち、結晶性を低下させることができる。なお、粉体粒子の柔らかさは、粒子毎または圧粉組織に対するマイクロピッカーズ評価によって、比較評価することができる。また、メカノケミカル処理の収率の変化からも、粉体粒子の柔らかさの変化を

確認できる。これは、ボールミル処理時間の延長に伴って、結晶性の変化、すなわち粉体粒子の柔らかさが増加し、ボールミルの容器の内壁およびジルコニアボールへの粉体の付着量も対応して増加するため、粉体が壁面およびジルコニアボールに付着した量に対応して、収率が低下するからである。

[0135] メカノケミカル処理には、量産工程で一般的に使用されているポットミルを用いた一般的なボールミルを用いてもよい。数十mLの容量から数百リットルの大容量などの各種容量のポットが使用でき、数グラムから数百キロの反応物の処理が可能である。

[0136] メカノケミカル処理には、衝撃性が強い遊星型ボールミルがよく用いられるが、大きな容器を使用すると、強い衝撃や摩擦作用による内部発熱が問題となる。ポットミルは、遊星型ボールミルよりもメカノケミカル作用が弱いいため、一般的に、所望の反応が得られないことや、遊星型ボールミルの数倍から約10倍以上の処理時間が必要なことがあった。このような理由のため、従来、メカノケミカル処理による、高品質および短時間の大量合成は困難であった。第1実施形態による製造方法では、一般的なセラミックス合成で使用されるボールミルのメカノケミカル作用レベルで、高い導電性を有するハロゲン化物材料が得られる。

[0137] 具体的には、メカノケミカル工程S200のメカノケミカル処理は、準備工程S100のメカノケミカル処理よりも、粉砕媒体の量が少なくてもよい。また、投入する粉体の量を多くしてもよい。

[0138] メカノケミカル処理時間は、例えば1時間以上かつ30時間以下であってもよく、3時間以上かつ12時間以下であってもよい。メカノケミカル処理がボールミルにより行われる場合、回転数は60rpm以上かつ80rpm以下であってもよい。

[0139] したがって、メカノケミカル工程S200は、一般のメカノケミカル合成よりも、設備が簡易となり、かつ生産性に優れる。

[0140] メカノケミカル工程S200において、例えば、ジルコニア製の容器を用いて、当該容器の体積に対して10%以上かつ60%以下のジルコニアボー

ルを入れて混合材料をメカノケミカルミリングする。

- [0141] ジルコニアボールは、任意のサイズであってもよい。通常は、直径が1 mm以上かつ30 mm以下のものを使用するが、これよりも小さくてもよいし、大きくてもよい。
- [0142] ジルコニアボールあるいはジルコニア製の容器の内壁に固着するのを防止するために、エタノールなどの添加剤を適量添加してもよい。当該添加剤としては、得られるハロゲン化物の特性へ悪影響を与えないものが使用される。
- [0143] 第1実施形態による製造方法は、メカノケミカル工程S200の前に、第1化合物を焼成することをさらに含んでいてもよい。これにより、固相反応をより均質に進めることができる。これにより、第1化合物の原料、すなわち単一カチオンハロゲン化物の混入を抑制できるため、ハロゲン化物材料のより高い導電性および準備工程S100の処理時間の短縮を実現できる。
- [0144] 準備工程S100で焼成によって第1化合物を合成した場合、得られた焼成物は、接触粒子間の固相反応で粒子同士はネッキングした状態である。ここで、使用に適した粒子径は、例えば1 μmから10 μmである。また、原子配列が整列し、アニオンとLiイオンとが強い結合を形成する結晶性の状態では、導電性が低い状態になっている。また、準備工程S100後の焼成物の粒子表面には、結晶性が乱れて柔らかい領域、すなわち変形性を備えた領域が形成されていない。そこで、メカノケミカル工程S200でメカノケミカル処理がされることにより、柔らかく歪んだ結晶構造の組織構造が形成され、圧粉組織において粒子間の接点が増加する。これにより、応力あるいは冷熱サイクルなどで粒子界面の接合面が剥離しやすい問題に対して、粒子間接合性が高くなることで、ハロゲン化物材料のイオン導電性を向上させることができる。したがって、第1実施形態による製造方法は、粉碎または結晶性を乱すことのような、メカノケミカル作用を備えるメカノケミカル工程S200を含むため、例えば固体電解質として使用するハロゲン化物材料の製造に適している。

- [0145] 第1実施形態の製造方法によって得られるハロゲン化物材料は、良好なりチウムイオン導電性を有するため、固体電解質として利用され得る。
- [0146] (第2実施形態)  
以下、第2実施形態によるハロゲン化物材料について説明する。
- [0147] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、Li、M1、M2、およびXからなる化合物Aを含む。ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1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1つである。化合物Aは、非晶質相を含む。
- [0148] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、化合物Aが非晶質相を含むため、高いリチウムイオン導電性を有することができる。
- [0149] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、例えば、第1実施形態による製造方法によって得られる。
- [0150] ハロゲン化物材料が非晶質相を含むことは、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 $\alpha$ 線（波長1.5405 Å、および、1.5444 Å）をX線源として用いて、 $\theta$ -2 $\theta$ 法により測定され得る。
- [0151] 歪んだ結晶構造を有する領域、すなわち結晶性の乱れた領域は、透過電子顕微鏡（TEM）によって、規則性の高い領域と、乱れた領域とによる像として観察することができる。
- [0152] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、Li、M1、M2、およびXのみからなってもよい。
- [0153] ハロゲン化物材料は、2種以上の歪んだ結晶構造を含んでいてもよい。2種以上の歪んだ結晶構造は、組成が異なるものでよく、原子配列が異なるものでもよい。これにより、ハロゲン化物材料に柔らかさの異なる混合組織を含ませることができる。そうすると、粒子間の接合界面における耐応力性および耐熱衝撃性の破壊限界が、非晶質組織ごとに異なるため、それらの限界レベルは、圧粉組織内で分散される。その結果、ハロゲン化物材料に強い応

力または熱的な外的ストレスが作用した場合、急な破壊または破損を防止できる。したがって、第2実施形態によるハロゲン化物材料を電池のようなデバイスに用いた場合、デバイスが突然動作しなくなる問題が低減される。

[0154] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、 $L_i X$ 、 $M_1 X_m$ 、および $M_2 X_n$ を実質的に含まなくてもよい。ここで、 $m$ は $M_1$ の価数を表し、 $n$ は $M_2$ の価数を表す。

[0155] 「実質的に含まない」とは、 $L_i X$ 、 $M_1 X_m$ 、および $M_2 X_n$ の微量の混入を許容する趣旨である。この場合、ハロゲン化物材料に混入する $L_i X$ 、 $M_1 X_m$ 、および $M_2 X_n$ は、X線回折測定の検出限界未満である。第2実施形態によるハロゲン化物材料は、 $L_i X$ 、 $M_1 X_m$ 、および $M_2 X_n$ を含まなくてもよい。以上の構成によれば、イオン導電性をさらに向上させることができる。

[0156] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、 $L_i$ 、 $M_1$ 、 $M_2$ 、および $X$ からなる化合物Aを含んでもよい。

[0157] 第2実施形態によるハロゲン化物材料は、 $L_i$ 、 $M_1$ 、および $X$ からなる化合物を含む化合物Bをさらに含んでもよい。化合物Bは、非晶質相を含んでもよい。これにより、イオン導電性および大気安定性に優れた成分を、ハロゲン化物材料の粒子表層や粒子間に形成できる。以上の構成によれば、第2実施形態によるハロゲン化物材料は、高いイオン導電性を有し、かつ機械的信頼性に優れる。

[0158] 化合物Bは、さらに $L_i$ 、 $M_2$ 、および $X$ からなる化合物を含んでもよい。

[0159] 化合物Bは、第1融点を有する第1成分と、第1融点とは異なる第2融点を有する第2成分と、を含んでもよい。これにより、ハロゲン化物材料内で異なる融点が分布する。このため、例えば、第2実施形態によるハロゲン化物材料を電池に用いた場合に、異常発熱時あるいは電流集中時の熱暴走が、デバイス内で一挙に進行することを抑制できる。したがって、電池的信頼性を高めることができる。

[0160] 例えば、Li、M1、およびXからなる化合物が第1成分であってもよく、Li、M2、およびXからなる化合物が第2成分であってもよい。あるいは、第1成分および第2成分はいずれもLi、M1、およびXからなる化合物であり、組成が互いに異なってもよい。あるいは、第1成分および第2成分はいずれも同じ組成の化合物であり、結晶構造が互いに異なってもよい。

[0161] 第1融点は、第2融点よりも高くてもよく、化合物Bは、第1成分を主成分として含んでもよい。ここで、主成分とは、モル比で最も多く含まれる成分のことである。これにより、電池動作時の発熱時には融点の低い副成分領域が選択的に劣化することとなり、主成分の損傷が低減される。したがって、電池の信頼性を高めることができる。

[0162] 第1成分のイオン導電性は、第2成分のイオン導電性よりも高く、化合物Bは、第1成分を主成分として含んでもよい。これにより、高いイオン導電性を有し、かつ耐熱性および耐環境性に優れたハロゲン化物が得られる。

## 実施例

[0163] 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。

[0164] サンプル1-1から8のハロゲン化物材料が製造された。サンプル1-1から2は比較例に相当し、メカノケミカル工程においてメカノケミカル処理される材料が第1化合物を含まなかった。サンプル3から8は実施例に相当し、メカノケミカル工程においては第1化合物および第2化合物を含む混合材料がメカノケミカル処理された。以下、本実施例において実施された製造方法について詳しく説明する。

[0165] <サンプル1-1>

(準備工程)

まず、原料として、LiF、TiF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>の高純度な粉末を用意した。これらの原料粉は、LiF：TiF<sub>4</sub>：AlF<sub>3</sub>=2.7：0.3：0.7のモル比で、22℃から26℃の気温、および約30%から50%の湿度を有する大気中で秤量された。

[0166] 用意した原料粉を、アルミナ磁器乳鉢および乳棒を用いて、約30分間、均一になるように混合した。

[0167] (メカノケミカル工程)

混合した原料粉および $\phi 15\text{ mm}$ のジルコニアボール(約1000g)を、ジルコニア製の内壁を有する1Lの円筒ボールミル容器に入れて、回転数60rpmから80rpm、室温にて、3時間ボールミル処理をした。この後、ボールミル容器から処理後の粉体とジルコニアボールとを取り出し、無負荷でメッシュをパスさせることで、粉体とジルコニアボールとを分離した。このようにして、サンプル1-1のハロゲン化物材料が得られた。

[0168] <サンプル1-2から1-4>

ボールミルの処理時間を7時間としたこと以外はサンプル1-1と同様にして、サンプル1-2のハロゲン化物材料が得られた。

[0169] ボールミルの処理時間を12時間としたこと以外はサンプル1-1と同様にして、サンプル1-3のハロゲン化物材料が得られた。

[0170] ボールミルの処理時間を40時間としたこと以外はサンプル1-1と同様にして、サンプル1-4のハロゲン化物材料が得られた。

[0171] <サンプル2から8>

(準備工程)

サンプル1と同様に、原料として、LiF、TiF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>の高純度な粉末を用意し、混合した。

[0172] 得られた原料粉の混合物(約5g)を、高純度(SSA-H)アルミナ質のサヤ(直径40mm、高さ45mm)に入れた。次いで、焼成による成分の蒸発を抑制するために、高純度(SSA-H)アルミナのフタを載せて密閉した。

[0173] 原料粉を内包しているサヤは、温度均一性をよくするために、焼成炉の中央部分に置いた。サヤの底面にもヒータ熱(すなわち、輻射熱)および不活性ガスが届くように、サヤは3つの支柱(すなわち、ツク)の上に置いた。当該ツクは、ムライト製であり、かつ、約20%の気孔率を有するため、小

さい熱容量を有する。ツクの寸法は、長さ10 mm、幅11 mm、および高さ10 mmであった。

[0174] 焼成炉の扉を閉めて密閉した後、窒素ガスを炉底の導入口から、1 L/minから3 L/minで流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、焼成が終了するまで窒素ガスをフローし続けた。このように、炉底から天井へガスを流すことにより、不要な蒸発成分が発生しても、炉内のダストを対流に乗せて排出できるため、焼成後の試料へ不純物が混入するのを低減できる。また、ガス導入口およびサヤの間の中点あたりに、厚み3 mmのアルミナ板を置いて、導入ガスがサヤへ直接当たらないように部分的に遮蔽した。なお、ガス導入口およびサヤの間の距離は、約10 cmであった。表1に示される焼成温度で4時間保持した後、室温まで約100°C/hで冷却した。なお、焼成温度は、サヤ内の実温であった。

[0175] 焼成後の質量減少率は、およそ0.1質量%から1.0質量%であり、蒸発はほとんど抑制されていた。

[0176] (メカノケミカル工程)

次いで、大気中にて、サヤ内の焼成物のブロック体(約5 g)を、アルミナ磁器乳鉢および乳棒を使って、平均粒径が約10 μm程度になるように予め粗粉碎した。次いで、ジルコニア製の内壁を有する1 Lの円筒ボールミル容器へ粗粉碎した焼成物、およびφ15 mmのジルコニアボール(約1000 g)を入れて、回転数60 rpmから80 rpm、室温にて、表2に示される時間ボールミル処理をした。この後、ボールミル容器から処理後の粉体とジルコニアボールとを取り出し、無負荷でメッシュをパスさせることで、粉体とジルコニアボールとを分離した。

[0177] このような一連の製造方法によって、サンプル2から8のハロゲン化物材料が製造された。

[0178] (サンプルの評価)

準備工程後のサンプルおよびメカノケミカル工程後のサンプルそれぞれについて、組成、結晶相、およびイオン導電率の評価を行った。準備工程後の

サンプルの評価結果は表1に示される。メカノケミカル工程後のサンプルの評価結果は表2に示される。

- [0179] メカノケミカル工程では、表1に記載の化合物がメカノケミカル処理された。サンプル3では、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ が第1化合物に相当し、 $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ および $\text{TiF}$ が第2化合物に相当する。サンプル4から8では、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ が第1化合物に相当し、 $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ が第2化合物に相当する。サンプル1から2では、準備工程後のサンプル、すなわちメカノケミカル処理された混合材料に第1化合物が含まれていなかった。
- [0180] 組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ThermoFisher Scientific製、iCAP7400) を用いて、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法により評価を行った。
- [0181] 結晶相の評価は、まず、得られたサンプルの粗い粒子を、アルミナ乳鉢で均一に粉砕した。例えば、平均粒子径で $3\ \mu\text{m}$ 以下の粉末になるまで粉砕し、その後、粉末X線回折により、結晶相を評価した。測定には、X線回折装置 (RIGAKU社製、MiniFlex600) が用いられた。X線源として、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線 (波長 $1.5405\ \text{\AA}$ および $1.5444\ \text{\AA}$ ) が使用された。
- [0182] 表1および2において、結晶相の列に記載される結晶相の順序は、X線回折測定で得られたX線回折パターンにおける各結晶相の最強のピークを比較して、当該ピークが強い順である。最も左に記載されている相を、材料における主成分とする。
- [0183] イオン導電率は、金型 (直径 $10\ \text{mm}$ ) へサンプルの粉末を収め、1軸油圧プレスを使用して、約 $3\ \text{t}/\text{cm}$ 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。
- [0184] インピーダンスの測定は、圧力の加圧下、常温で行った。なお、インピーダンス測定は、測定周波数が $10\ \text{Hz}$ から $10\ \text{MHz}$ 、測定電圧が $1\ \text{V}_{\text{rms}}$ で、無DCバイアス下で行われ、ケーブルおよび測定治具の電気長のズレ

は、オフセットして評価した。

[0185] [表1]

| サンプル | 準備工程  |   |  |
|------|-------|---|--|
|      | 焼成温度  | 結晶相   | イオン導電率 $\sigma$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) |
| 1    | —     | $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$ , $\text{LiF}$  | 測定不可   |
| 2    | 500°C | $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$ , $\text{LiF}$  | 測定不可   |
| 3    | 550°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$ | 0.6  |
| 4    | 600°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                                   | 1.2  |
| 5    | 650°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                                   | 1.5  |
| 6    | 700°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                                   | 1.4  |
| 7    | 750°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                                   | 1.4  |
| 8    | 800°C | $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                                   | 1.3  |

[0186] [表2]

| サンプル | メカノケミカル工程       |  |  |
|------|-----------------|--|--|
|      | ボールミル時間<br>(時間) | 結晶相  | イオン導電率 $\sigma$<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) |
| 1-1  | 3               | $\text{LiF}$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$ , $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$                         | 0.2  |
| 1-2  | 7               | $\text{LiF}$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$ , $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$                         | 0.5  |
| 1-3  | 12              | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{LiF}$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$                         | 0.8  |
| 1-4  | 40              | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{LiF}$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{TlF}_4$                         | 0.9  |
| 2    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{AlF}_3$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$ | 0.6  |
| 3    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 2.1  |
| 4    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 2.7  |
| 5-1  | 3               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 2.6  |
| 5-2  | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 4.8  |
| 5-3  | 12              | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$  | 7.9  |
| 6    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 4.6  |
| 7    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 4.5  |
| 8    | 7               | $\text{Li}_2\text{Tl}_3\text{Al}_3\text{F}_6$ , $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TlF}_6$                  | 4.4  |

[0187] (考察)

サンプル1-1から1-4のように、メカノケミカル工程で $\text{LiF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、および $\text{TlF}_4$ の混合物のメカノケミカル処理を行った場合、イオン導電

率は  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  未満と低かった。ボールミル処理時間を 40 時間としても、得られたハロゲン化物材料のイオン導電率は低かった。これは、導電性が極めて低い原料が多く残存し、ハロゲン化物粒子の導電パスを阻害するためと考えられる。なお、原料のイオン導電性は、 $1 \times 10^{-9} \text{S}/\text{cm}$  以下である。図 3 は、準備工程後メカノケミカル工程前のサンプル 1 の X 線回折パターンを示すグラフである。図 4 は、メカノケミカル工程後のサンプル 1-4 の X 線回折パターンを示すグラフである。図 4 において、矢印は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$  のピークを示す。なお、 $\text{LiF}$ 、 $\text{AlF}_3$ 、および  $\text{TiF}_4$  の混合物は、100 時間以上のメカノケミカル処理をしても、原料は多く残存したままであった。サンプル 2 から 5-2 および 6 から 8 は、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  および  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  も含んでいた。すなわち、サンプル 2 から 5-2 および 6 から 8 は、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  を第 1 成分とし、 $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  を第 2 成分とする化合物 B を含んでいた。ここで、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  の融点はおよそ  $800^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  であり、 $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  の融点はおよそ  $700^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  である。なお、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  および  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  のイオン導電率はいずれもおよそ  $1 \times 10^{-10} \text{S}/\text{cm}$  から  $1 \times 10^{-9} \text{S}/\text{cm}$  である。

[0188] サンプル 2 のハロゲン化物材料のイオン導電率は  $0.6 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。一方、サンプル 3 から 8 のハロゲン化物材料のイオン導電率は  $2.1 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、サンプル 1 から 2 よりも高かった。このことから、導電性を備える複合カチオンハロゲン化物である第 1 化合物を含む混合材料をメカノケミカル処理すると、短時間で高いイオン導電性のハロゲン化物材料を製造できる。全てのサンプルにおいて、メカノケミカル工程後に得られたハロゲン化物材料は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$  で表される組成を有する化合物を含んでいた。

[0189] サンプル 3 から 8 では、準備工程により、イオン導電性を有する結晶性複合カチオンハロゲン化物である第 1 化合物としての  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  が合成された。具体的には、結晶性の  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  を主に含む焼成物が得られた。なお、焼成物は、結晶性の  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  も含んでいた。図 5 は、準備工程後のサンプル

5のX線回折パターンを示すグラフである。一方、サンプル2は、準備工程によって第1化合物が合成されなかった。

[0190] サンプル2に示されるように、準備工程における焼成温度が500℃である場合、原料が固相反応しなかったため、第1化合物が合成されていない状態でメカノケミカル工程が行われ、ハロゲン化物材料の高いイオン導電率は実現できなかった。一方、サンプル3に示されるように、準備工程における焼成温度が550℃である場合、準備工程後に原料である $AlF_3$ が少量残存していることが確認された。以上から、メカノケミカル処理される混合材料は、複合カチオンハロゲン化物である第1化合物を含んでいれば、単一カチオンハロゲン化物である原料が含まれていてもよいことがわかった。サンプル3では、準備工程後にすでにある程度のイオン導電性 ( $0.6 \mu S/cm$ ) を示し、次いで、メカノケミカル工程におけるメカノケミカル処理によって、 $Li_3AlF_6$ 相および $Li_2TiF_6$ 相に代わって、 $Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$ の相（以下、「L T A F相」という。）が主成分として形成されたため、さらに導電性が向上したと考えられる。このとき、主成分であるL T A F相に加えて、 $Li_3AlF_6$ 相および $Li_2TiF_6$ 相も検出された。

[0191] 準備工程における焼成による固相反応で生成された $Li_3AlF_6$ 相は、メカノケミカル工程によって、L T A F相への遷移が進む。一方、残存していた単一カチオンハロゲン化物である原料の一部は、メカノケミカル工程後に $Li_3AlF_6$ として析出したと考えられる。準備工程後のX線回折測定で確認された少量の $AlF_3$ は、メカノケミカル工程後には消失していた。

[0192] このように、メカノケミカル工程後に共存する少量の $Li_3AlF_6$ 、および $Li_2TiF_6$ は、イオン導電性の極めて低い単一カチオンハロゲン化物である原料とは異なり、大きくイオン導電性を低下させない。

[0193] 図6は、メカノケミカル工程後のサンプル5-2のX線回折パターンを示すグラフである。図6において、矢印はL T A Fのピークを示す。図6から、サンプル5-2のハロゲン化物材料は、L T A F相が主成分相であり、 $Li_3AlF_6$ はL T A Fより少量であることが分かる。メカノケミカル工程後の

X線回折測定において、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ および $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ の2相の回折パターンに代わって現れたL T A F相は、非常にブロードな特徴的なピークを示した。具体的には、約 $21^\circ$ から $22^\circ$ の回折角 $2\theta$ の範囲に位置するブロードな最強ピーク（半値幅が約 $3^\circ$ から $8^\circ$ ）と、当該最強ピークの約40%から60%の強度を有し、かつ、約 $41^\circ$ から $42^\circ$ の回折角 $2\theta$ の範囲に位置するピーク（半値幅が約 $3^\circ$ から $6^\circ$ ）と、当該最強ピークの約10%から20%の強度を有し、かつ、約 $53^\circ$ から $54^\circ$ の回折角 $2\theta$ に位置するピーク（半値幅が約 $2^\circ$ から $4^\circ$ ）と、が観測された。ピークの半値幅が広いことから、回折に寄与する反射面間隔は、ピーク幅に対応する広い面間隔分布（面間隔が種々異なる）を有する。したがって、サンプル5-2のハロゲン化物材料のL T A F相は、原子配列の乱れた、Li拘束性の低い成分、すなわち歪んだ結晶または非晶質を主に含むと考えられる。歪んだ結晶または非晶質は、外的な応力によって形成されているため、衝撃の繰り返しによって、粒子表面から内部へと形成が進んでいくと考えられる。したがって、粒子表面が最も乱れた結晶性または非晶質性を含み、粒子内部になるほど結晶性の乱れは低減されると考えられる。

[0194] サンプル4から8に示されるように、準備工程における焼成温度が $600^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ である場合、準備工程後は原料が残っておらず、 $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ および $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ が合成された。そして、メカノケミカル工程後には非晶質化されたL T A Fが主成分として形成され、高いイオン導電率を示した。なお、サンプル5-3以外は、サンプル3と同様、メカノケミカル工程後に少量の $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ も確認された。

[0195] サンプル5-2から8は、サンプル3および4と比較して、準備工程後に得られた焼成物のイオン導電率が高かった。これにより、準備工程における焼成温度が $650^\circ\text{C}$ 以上であると、よりイオン導電率の高いハロゲン化物を製造できることが確認できた。ここで、サンプル4の準備工程後のX線回折測定では原料が検出されていないが、検出限界以下の微量の原料が存在すると思われる。以上から、メカノケミカル工程においてメカノケミカル処理

される混合材料において、単一カチオンハロゲン化物がX線回折測定の検出限界以下である場合、より高いイオン導電率のハロゲン化物が得られ、混合材料が単一カチオンハロゲン化物を含まない場合、さらに高いイオン導電率のハロゲン化物が得られる。

- [0196] サンプル5-1、5-2、および5-3に示されるように、メカノケミカル工程のボールミル処理時間を長くすることに伴って、導電率が向上する傾向が観測された。また、サンプル5-3ではメカノケミカル工程後に $Li_3AlF_6$ が確認されず、 $Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$ 単相となっていた。このように、メカノケミカル工程後の $Li_3AlF_6$ は、メカノケミカル処理時間が長くなるとともに低減した。この結果から、ボールミル処理時間を長くすることにより、 $Li_3AlF_6$ はメカノケミカル処理によってL T A F相へと変化して取り込まれたと考えられる。このように、メカノケミカル工程におけるメカノケミカル処理の程度により、得られるハロゲン化物の導電率を向上させること、および、必要な導電率に応じて処理時間を短縮させることができる。
- [0197] 準備工程で焼成温度が800℃であったサンプル8では、試料が溶解していた。溶融体結晶( $Li_3AlF_6$ および $Li_2TiF_6$ 構造の合成物)にメカノケミカル工程を実行することによっても、高いイオン導電性を有するハロゲン化物材料を短時間で得られることを確認できた。
- [0198] 以上のように、複合カチオンハロゲン化物である第1化合物(本実施例において、 $Li_3AlF_6$ の結晶)を準備し、第2化合物と共に、メカノケミカル工程で、メカノケミカル処理を加えることにより、高イオン導電性のハロゲン化物材料を短時間で合成できた。このハロゲン化物は、接合界面の信頼性に優れ、例えば大気安定性に優れ得る。
- [0199] 以上、本開示の製造方法およびハロゲン化物について、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形態に施したものの、および実施形態における一部の構成要素を組み合わせる構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

## 産業上の利用可能性

[0200] 本開示の製造方法は、固体電解質の製造方法として利用され得る。また、本開示のハロゲン化物材料は、例えば、各種の電子機器また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として利用されうる。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) Li、M1、およびX1を含む第1化合物と、M2を含む第2化合物と、を含む混合材料をメカノケミカル処理することを含み、  
ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1種の元素であり、  
X1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、ハロゲン化物材料の製造方法。
- [請求項2] 前記第1化合物は、粒子である、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記(A)において、前記混合材料は、ボールミルによりメカノケミカル処理される、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記第1化合物は、結晶相を含む、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項5] M1は、AlまたはTiである、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項6] X1は、Fを含む、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記第1化合物は、式： $Li_{6-ab}M1_bX1_6$ （ここで、aはM1の価数を表し、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される）で表される、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項8] M2は、AlまたはTiである、  
請求項1に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記第2化合物は、X2をさらに含み、  
ここで、X2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1に記載の製造方法。
- [請求項10] (B) 前記第1化合物を合成することをさらに含み、  
前記(B)は、前記(A)の前に行われる、

請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項11] 前記 (B) においては、前記第 1 化合物は、原料の混合物の焼成により合成される、

請求項 10 に記載の製造方法。

[請求項12] 前記 (B) においては、前記第 1 化合物は、原料をメカノケミカル処理することによって合成される、

請求項 10 に記載の製造方法。

[請求項13] Li、M1、M2、およびXからなる化合物Aを含み、  
ここで、M1およびM2は、それぞれ独立に、金属元素および半金属元素から選択される1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1つであり、

前記化合物Aは非晶質相を含む、  
ハロゲン化物材料。

[請求項14] LiX、M1X<sub>m</sub>、およびM2X<sub>n</sub>を実質的に含まない、  
ここで、mはM1の価数を表し、nはM2の価数を表す、

請求項 13 に記載のハロゲン化物材料。

[請求項15] Li、M1、およびXからなる化合物を含む化合物Bをさらに含む、

請求項 13 に記載のハロゲン化物材料。

[請求項16] 前記化合物Bは、

第1融点を有する第1成分と、前記第1融点とは異なる第2融点を有する第2成分と、を含む、

請求項 15 に記載のハロゲン化物材料。

[請求項17] 前記第1融点は、前記第2融点よりも高く、

前記化合物Bは、前記第1成分を主成分として含む、

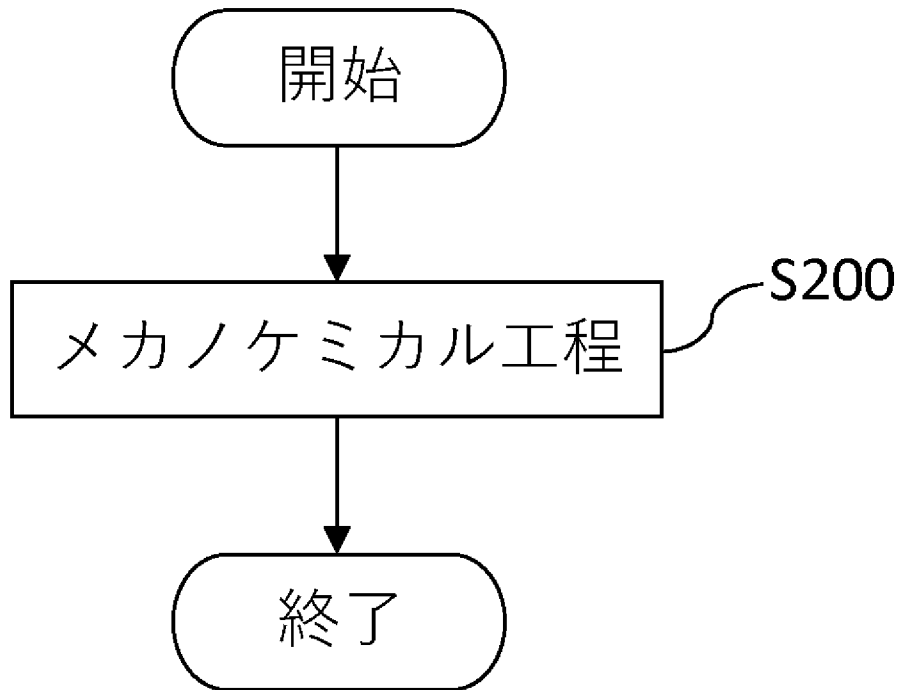
請求項 16 に記載のハロゲン化物材料。

[請求項18] 前記第1成分のイオン導電性は、前記第2成分のイオン導電性より

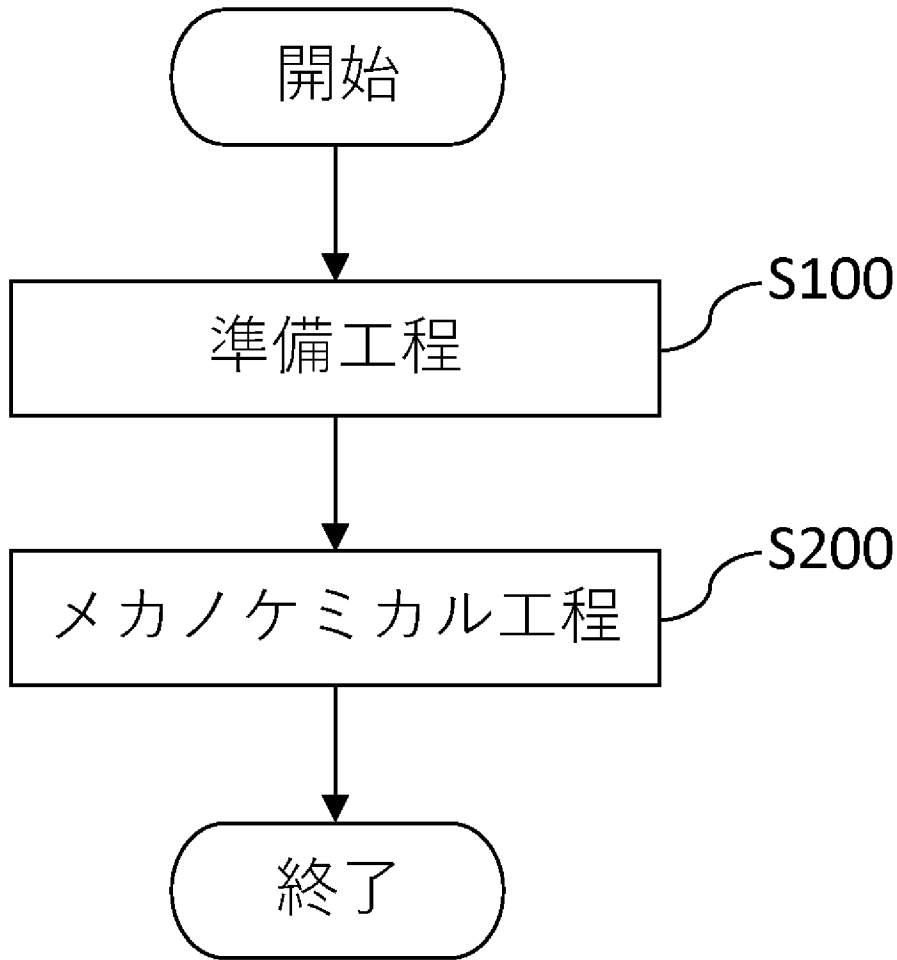
も高く、

前記化合物Bは、前記第1成分を主成分として含む、  
請求項16に記載のハロゲン化物材料。

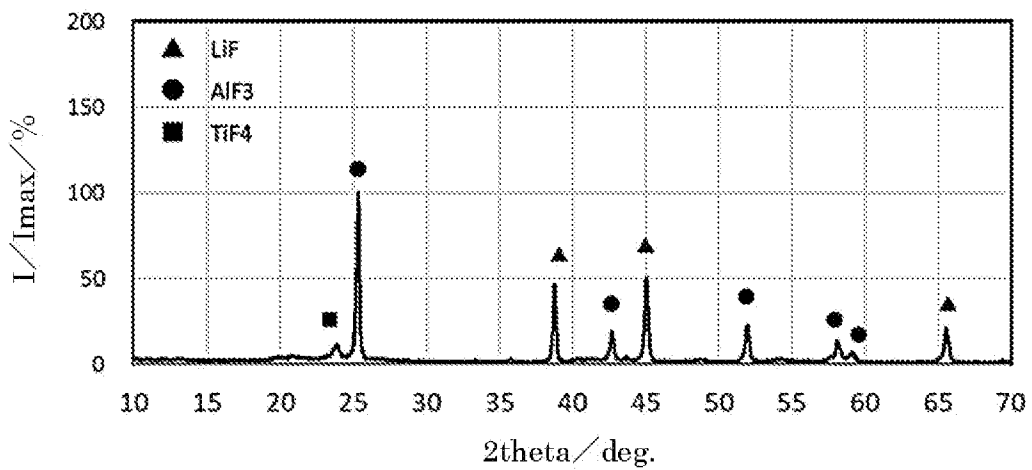
[図1]



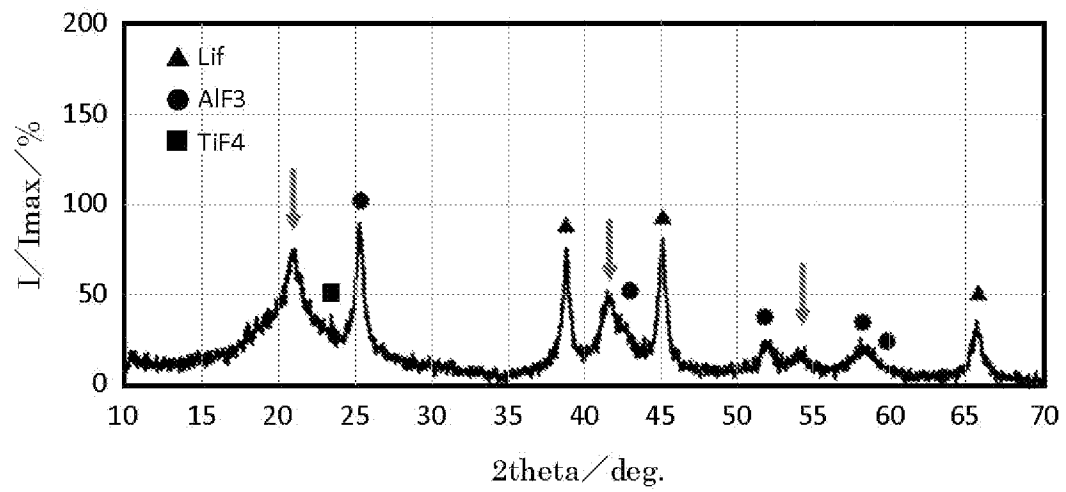
[図2]



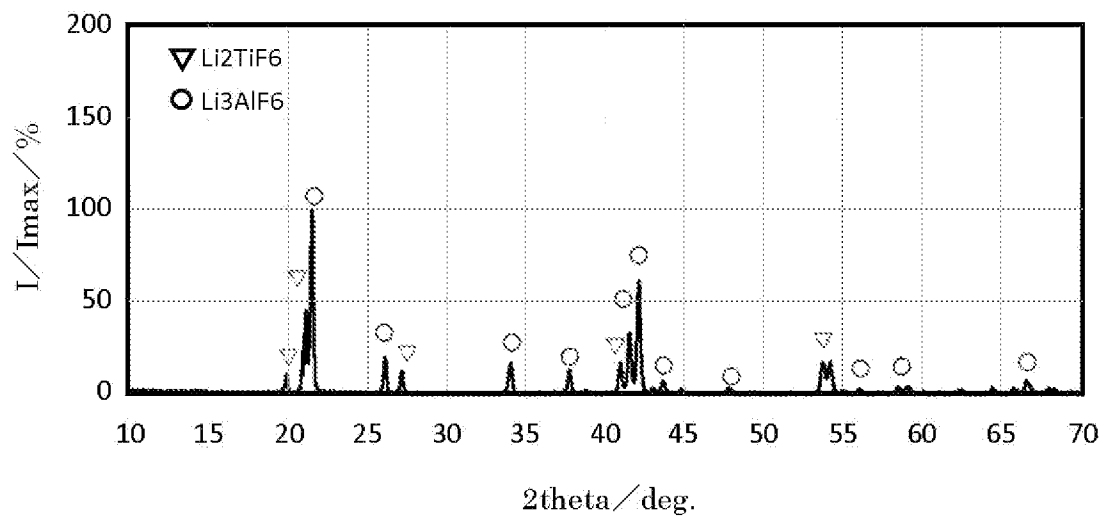
[図3]



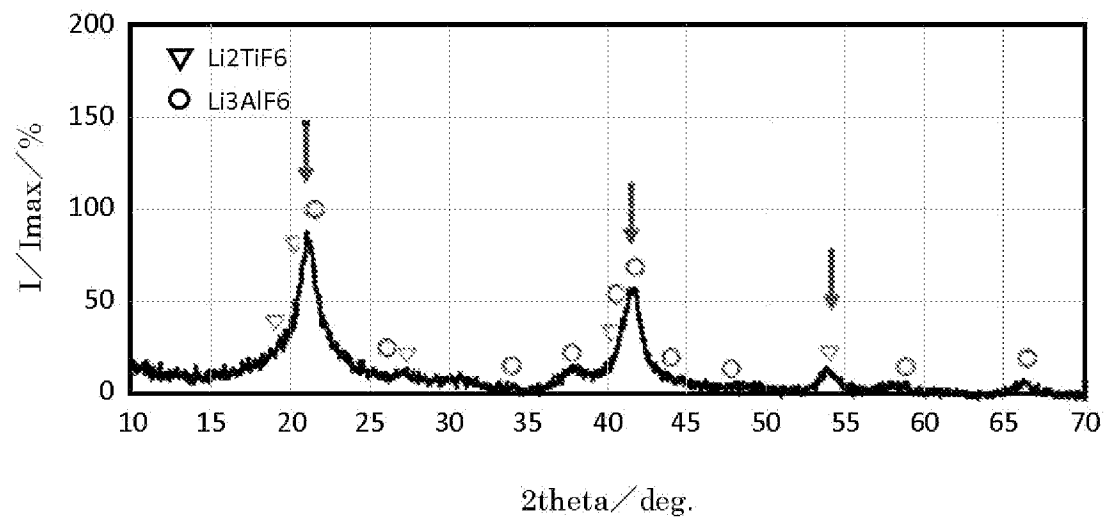
[図4]



[図5]



[Fig. 6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046923

|  |   |  |
|--|---|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |  |
| <i>C01G 23/02</i> (2006.01)i; <i>C01F 7/54</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i<br>FI: C01G23/02 Z; H01B1/06 A; C01F7/54; H01M10/0562   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C01G23/02; C01F7/54; H01B1/06; H01M10/0562  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>CAplus/REGISTRY (STN)  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X  | WO 2022/004397 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 January 2022 (2022-01-06)<br>paragraphs [0040], [0052], [0088]-[0092], [0099], [0145]-[0151], [0164]-[0168] | 1-18   |
| A  | WO 2020/158051 A1 (PANASONIC CORPORATION) 06 August 2020 (2020-08-06)<br>entire text  | 1-18   |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>08 March 2023</b>  |   | Date of mailing of the international search report<br><b>20 March 2023</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |   | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                    |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

|   |
|---|
| International application No.<br><b>PCT/JP2022/046923</b> |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s)   | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| WO 2022/004397 A1                      | 06 January 2022                   | (Family: none)  |                                   |
| WO 2020/158051 A1                      | 06 August 2020                    | US 2021/0273222 A1<br>whole document<br>EP 3920284 A1<br>CN 112204778 A |                                   |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G 23/02(2006.01)i; C01F 7/54(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i<br/>                 FI: C01G23/02 Z; H01B1/06 A; C01F7/54; H01M10/0562</p>   |  |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
|--|--|----------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|--------------|--|--------------|-------------|--|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01G23/02; C01F7/54; H01B1/06; H01M10/0562</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>                                  |  |                | 日本国実用新案公報       | 1922 - 1996年                      | 日本国公開実用新案公報    | 1971 - 2023年 | 日本国実用新案登録公報  | 1996 - 2023年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2023年   |      |
| 日本国実用新案公報  | 1922 - 1996年   |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| 日本国公開実用新案公報  | 1971 - 2023年   |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| 日本国実用新案登録公報  | 1996 - 2023年   |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| 日本国登録実用新案公報  | 1994 - 2023年   |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2022/004397 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06)<br/>段落0040, 0052, 0088-0092, 0099, 0145-0151, 0164-0168,</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/158051 A1 (パナソニック株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06)<br/>全文</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>                |  |                | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X            | WO 2022/004397 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06)<br>段落0040, 0052, 0088-0092, 0099, 0145-0151, 0164-0168, | 1-18         | A           | WO 2020/158051 A1 (パナソニック株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06)<br>全文 | 1-18 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| X  | WO 2022/004397 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 06.01.2022 (2022 - 01 - 06)<br>段落0040, 0052, 0088-0092, 0099, 0145-0151, 0164-0168, | 1-18           |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| A  | WO 2020/158051 A1 (パナソニック株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06)<br>全文   | 1-18           |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| <p><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。</p>   |  |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p> |  |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>08.03.2023</p>  | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>20.03.2023</p>  |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>   | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>山本 吾一 4G 3128</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>   |                |                 |                                   |                |              |  |              |             |  |      |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046923

| 引用文献              | 公表日        | パテントファミリー文献   | 公表日 |
|-------------------|------------|---|-----|
| WO 2022/004397 A1 | 06.01.2022 | (ファミリーなし)   |     |
| WO 2020/158051 A1 | 06.08.2020 | US 2021/0273222 A1<br>whole document<br>EP 3920284 A1<br>CN 112204778 A |     |