

(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12月14日(14.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/238508 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *C01F 7/54* (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015260

(22) 国際出願日: 2023年4月17日(17.04.2023)

(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 2022-092127 2022年6月7日(07.06.2022) 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

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

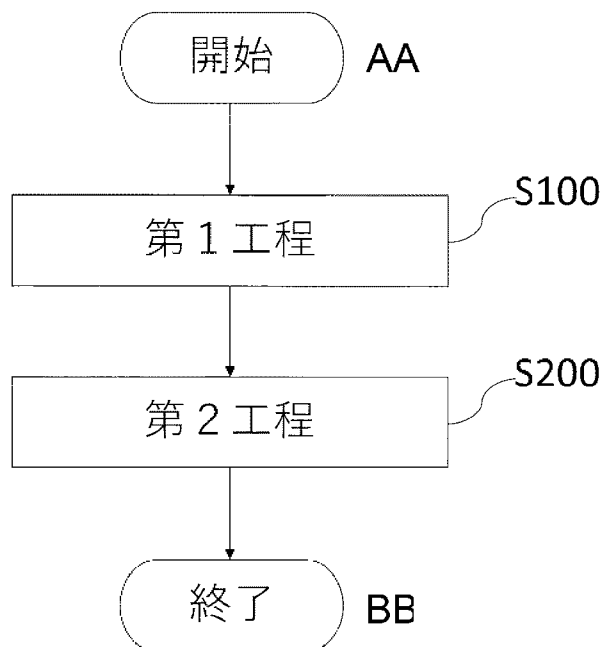
(72) 発明者: 古賀 英一 (KOGA Eiichi).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.);
〒5406207 大阪府大阪市中央区城見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,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質材料およびその製造方法



S100 First step
S200 Second step
AA Start
BB End

(57) Abstract: A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, Al and F, and comprises an amorphous body that contains Li, Al and F. The solid electrolyte material according to the present disclosure may additionally contain a crystal phase that contains Li, Al and F. The method for producing a solid electrolyte material according to the present disclosure comprises: (A) a process for synthesizing a compound which contains a crystal phase that contains Li, Al and F; and (B) a process for disturbing the crystal of the compound. In the process (B), the compound

[続葉有]

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,
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))

may be subjected to a mechanochemical treatment.

(57) 要約：本開示の固体電解質材料は、Li、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、Li、Al、およびFを含む非晶質体を含む。本開示の固体電解質材料は、Li、Al、およびFを含む結晶相をさらに含んでもよい。本開示の固体電解質材料の製造方法は、(A) Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成すること、および(B) 前記化合物の結晶を乱す処理をすることを含む。前記(B)においては、前記化合物はメカノケミカル処理されてもよい。

明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 は、固体電解質として Li_3AlF_6 を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第 2018/123479 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、有用性が高い新たな固体電解質材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の固体電解質材料は、
Li、Al、および F を含む固体電解質材料であって、
Li、Al、および F を含む非晶質体を含む。

発明の効果

[0006] 本開示は、有用性が高い新たな固体電解質材料を提供する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図 1 は、第 2 実施形態による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、試料 4 から 7 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] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第 1 態様に係る固体電解質材料は、

Li、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、

Li、Al、およびFを含む非晶質体を含む。

[0009] 第1態様に係る固体電解質材料は、Li、Al、およびFを含む非晶質体を含むため、実用的なイオン導電性を有する。また、第1態様に係る固体電解質材料は、圧粉組織に適する粒子変形性および接合界面形成に優れる。したがって、第1態様によれば、有用性が高い新たな固体電解質材料が実現できる。

[0010] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る固体電解質材料は、固溶体であってもよい。

[0011] 第2態様によれば、有用性が高い新たな固体電解質材料が実現できる。

[0012] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る固体電解質材料では、前記固体電解質材料の粉末X線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、回折角 2θ の値が 20° 以上かつ 22° 以下である第1範囲、回折角 2θ の値が 41° 以上かつ 43° 以下である第2範囲、および回折角 2θ の値が 37° 以上かつ 39° 以下である第3範囲のそれぞれに少なくとも1つのピークが存在し、

前記第1範囲における最強ピークの半値幅が、 1° 以上であってもよい。

[0013] 第3態様によれば、有用性が高い新たな固体電解質材料が実現できる。

[0014] 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つの態様に係る固体電解質材料は、前記第1範囲における前記最強ピークは、前記第2範囲における最強ピークよりも高い強度を有し、かつ、前記第2範囲における前記最強ピークは、前記第3範囲における最強ピークよりも高い強度を有してもよい。

[0015] 第4態様によれば、固体電解質材料が高いイオン導電性を有する。

[0016] 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つの態様に係る固体電解質材料は粒子状であってもよい。

[0017] 第5態様によれば、電池等に用いた場合に、充放電特性に優れた電池を実現できる。

- [0018] 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つ態様に係る固体電解質材料では、前記固体電解質材料の表面の結晶性は前記固体電解質材料の中央部の結晶性よりも低くてもよい。
- [0019] 第6態様によれば、圧粉組織にしたときに高いイオン導電性を実現できる。
- [0020] 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つの態様に係る固体電解質材料は、Ni、Mo、Cr、Fe、ZrO₂、およびTiからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含んでもよい。
- [0021] 第7態様によれば、有用性が高い新たな固体電解質材料が実現できる。
- [0022] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第6のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料では、Li、Al、およびFを含む結晶相をさらに含んでもよい。
- [0023] 第8態様によれば、結晶に非晶質構造を含ませることにより、高いイオン導電率を有する固体電解質材料を実現できる。
- [0024] 本開示の第9態様において、例えば、第8態様に係る固体電解質材料では、前記結晶相は、単斜晶系の結晶を含んでいてもよい。
- [0025] 第9態様によれば、固体電解質材料が高いイオン導電性を有する。
- [0026] 本開示の第10態様において、例えば、第8態様に係る固体電解質材料では、前記結晶相は、斜方晶系の結晶を含んでいてもよい。
- [0027] 第10態様によれば、固体電解質材料のイオン導電性をより向上できる。
- [0028] 本開示の第11態様において、例えば、第8態様に係る固体電解質材料では、前記結晶相は、単斜晶系の結晶および斜方晶系の結晶を含んでいてもよい。
- [0029] 第11態様によれば、固体電解質材料のイオン導電性をより向上できる。
- [0030] 本開示の第12態様に係る固体電解質材料の製造方法は、
(A) Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成すること、
および
(B) 前記化合物の結晶を乱す処理をすること、

を含む。

[0031] 第12態様によれば、有用性が高い新たな固体電解質材料を製造できる。

[0032] 本開示の第13態様において、例えば、第12態様に係る製造方法は、前記(A)においては、前記化合物は、原料の混合物の焼成によって合成されてもよい。

[0033] 第13態様によれば、高いイオン導電性を有する固体電解質材料を製造できる。

[0034] 本開示の第14態様において、例えば、第13態様に係る製造方法は、前記焼成においては、焼成前後の前記化合物の質量変化率が、1%以下であってもよい。

[0035] 第14態様によれば、均質な化合物を合成でき、より高いイオン導電性を有する固体電解質材料を製造できる。

[0036] 本開示の第15態様において、例えば、第12から第14のいずれか1つの態様に係る製造方法は、前記(B)においては、前記化合物はメカノケミカル処理されてもよい。

[0037] 第15態様によれば、高いイオン導電性を有する固体電解質材料を製造できる。

[0038] 本開示の第16態様において、例えば、第15態様に係る製造方法は、前記メカノケミカル処理は、ボールミリングであってもよい。

[0039] 第16態様によれば、より高いイオン導電性を有する固体電解質材料を製造できる。

[0040] 以下、本開示の実施形態が説明される。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0041] (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、固体電解質として Li_3AlF_6 を開示している。一方、特許文献1は、非晶質体を含むことを開示していない。

[0042] 以下、第1実施形態による固体電解質材料について説明する。

- [0043] 第1実施形態による固体電解質材料は、Li、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、Li、Al、およびFを含む非晶質体を含む。
- [0044] 第1実施形態による固体電解質材料は、非晶質体を含むため、実用的なイオン導電性を有し、例えば、高いイオン導電性を有する。また、特に、圧粉組織に適する粒子変形性および接合界面形成に優れる。
- [0045] 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固体電解質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。第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、室温近傍において $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上のイオン導電率を有し得る。
- [0046] 本開示における「非晶質体」は、非晶質性の構造を有する物質、および歪んだ結晶構造、すなわち乱れた結晶構造を有する物質を含む。第1実施形態による固体電解質材料が非晶質体を含むことは、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 α 線（波長 $1.5405 \text{ \AA}$ 、および、 $1.5444 \text{ \AA}$ ）をX線源として用いて、 $\theta-2\theta$ 法により測定され得る。また、第1実施形態による固体電解質材料が非晶質体を含むことは、透過型電子顕微鏡（TEM）においても確認でき得る。
- [0047] 非晶質性の構造を有する物質は、例えば、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、最大ピークの半値幅が 1° 以上である。また、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、TEMによって、確認できる。非晶質の場合、TEMで格子像が観察されないため、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、規則性の高い領域および結晶領域に格子像が観察されない領域、すなわち乱れた領域の像として観察することができる。したがって、歪んだ結晶構造、すなわち乱れた結晶構造を有する物質は、TEMにおいて結晶領域に格子像が観察されない領域が観察される。したがって、本実施形態において、「Li、Al、およびFを含む非晶質体を含む」とは、例えば、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 20° 以上かつ 22° 以下の回折角 2θ の範囲

における最大ピークの半値幅が 1° 以上であること、または、例えば、Li、Al、およびFを含む化合物が、TEMにおいて結晶領域に格子像が観察されない領域が観察されることをいう。

[0048] 第1実施形態による固体電解質材料は、優れた充放電特性を有する電池を得るために用いられ得る。電池の例は、全固体電池である。電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。

[0049] 第1実施形態による固体電解質材料は、固溶体であってもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料が高い導電性を有する。また、圧粉組織において高いイオン導電性を実現できる。本開示において、固溶体とは、例えば、単相の固体をいう。

[0050] 固体電解質材料の粉末X線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、回折角 2θ の値が 20° 以上かつ 22° 以下である第1範囲、回折角 2θ の値が 41° 以上かつ 43° 以下である第2範囲、および回折角 2θ の値が 37° 以上かつ 39° 以下である第3範囲のそれぞれに少なくとも1つのピークが存在し、かつ、第1範囲における最強ピークの半値幅が、 1° 以上であってもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料が高いイオン導電性を有する。

[0051] 上記X線回折パターンにおいて、第1範囲における最強ピークは、第2範囲における最強ピークよりも高い強度を有し、かつ、第2範囲における最強ピークは、第3範囲における最強ピークよりも高い強度を有していてもよい。以上の構成によれば、固体電解質材料が高いイオン導電性を有する。

[0052] 固体電解質材料は、結晶相をさらに含んでいてもよい。固体電解質材料は、Li、Al、およびFを含む結晶相をさらに含んでいてもよい。結晶相は、単斜晶系の結晶を含んでいてもよい。結晶相は、単斜晶系の結晶であってもよい。単斜晶系結晶に非晶質構造を含ませることにより、高いイオン導電性を与えることができる。結晶相は、斜方晶系の結晶を含んでいてもよい。結晶相は、斜方晶系の結晶であってもよい。斜方晶系結晶に非晶質構造を含ませることにより、より高いイオン導電性を与えることができる。結晶相は

、単斜晶系の結晶および斜方晶系の結晶を含んでいてもよい。以上の構成によれば、高いイオン導電性を有する固体電解質材料を実現できる。固体電解質材料における非晶質体と結晶相とは構成する元素が互いに同じであってもよい。

[0053] 第1実施形態による固体電解質材料は、粒子状であってもよい。これにより、圧粉組織において、非晶質体を含む低結晶性の柔らかい粒子が接合界面を強固に形成する。したがって、第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、充放電特性に優れた電池を実現できる。

[0054] 第1実施形態による固体電解質材料が粒子状である場合、当該粒子の表面の結晶性は当該粒子の中央部の結晶性よりも低くてもよい。これにより、粒子の表面が、粒子内部よりも導電性が高く、可塑性に優れた柔らかい状態になる。その結果、圧粉組織において、粒子間の接合性が向上して接合界面の抵抗が特に低減され、粒子間のイオン導電性パスが連続的に形成される。また、冷熱サイクルによって生じ得る粒子間の剥離を抑制できる。すなわち、高い接合信頼性が得られる。以上のように、第1実施形態による固体電解質材料は、信頼性に優れた高いイオン導電性を有する圧粉組織を実現できる。したがって、第1実施形態による固体電解質材料を用いて高性能な電池を実現できる。結晶性の違いは、例えば、格子像が観察できる高分解のTEMまたは走査型透過型電子顕微鏡（STEM）によって格子配列の乱れを観察することで確認できる。

[0055] 第1実施形態による固体電解質材料において、Li、Al、およびFの組成比は、化学量論的な組成比でなくともよい。第1実施形態による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{1-a}\text{Al}_a\text{F}_{(1+2a)}$ の組成式で表される化合物を含んでいてもよい。ここで、 $0 < a < 1$ および $0 < b < 1$ が充足される。第1実施形態による固体電解質材料は、 Li_3AlF_6 の組成式で表される化合物を含んでいてもよい。

[0056] 第1実施形態による固体電解質材料は、Li、Al、およびF以外の元素を含んでいてもよい。

[0057] 第1実施形態による固体電解質材料は、 Ni 、 Mo 、 Cr 、 Fe 、 ZrO_2 、および Ti からなる群より選択される少なくとも1つをさらに含んでもよい。

[0058] 第1実施形態による固体電解質材料は、 Fe 、 ZrO_2 、および Ti からなる群より選択される少なくとも1つをさらに含んでもよい。

[0059] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に Li 、 Al 、および F からなってもよい。ここで、「固体電解質材料は、実質的に Li 、 Al 、および F からなる」とは、第1実施形態による固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、 Li 、 Al 、および F の物質量の合計の比（すなわち、モル分率）が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比（すなわち、モル分率）は、95%以上であってもよい。

[0060] 第1実施形態による固体電解質材料は、 Li 、 Al 、および F のみからなってもよい。

[0061] 第1実施形態による固体電解質材料は、 LiF および AlF_3 を実質的に含まなくてもよい。

[0062] 「 LiF および AlF_3 を実質的に含まない」とは、 LiF および AlF_3 の微量の混入を許容する趣旨である。この場合、固体電解質材料に混入する LiF および AlF_3 は、X線回折測定を検出限界未満である。第1実施形態による固体電解質材料は、 LiF および AlF_3 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。

[0063] （第2実施形態）

〔背景技術〕の欄に記載した通り、特許文献1は、固体電解質として結晶性の Li_3AlF_6 を開示している。特許文献1では、この Li_3AlF_6 と他の固体電解質とを用いて、電気泳動堆積法で固体電解質層が作製されている。すなわち、メカノケミカル処理（すなわち、本開示の製造方法の第2工程）を実施していないため、やわらかい非結晶相を主に含む Li_3AlF_6 とは異なる結晶性の Li_3AlF_6 （単斜晶系）である。このため、特許文献1に開示された固体電解質は、本開示の固体電解質材料とは異なり、圧粉組織の接合信

頼性に難があり、高い導電率を実現することは困難である。また、特許文献 1 に記載の方法では、単斜晶系より高いイオン導電率を有する斜方晶系結晶を含む固体電解質材料は合成されない。

[0064] 以下、第 2 実施形態による製造方法について説明する。

[0065] 第 2 実施形態による固体電解質材料の製造方法は、

(A) Li、Al、および F を含む結晶相を含む化合物を合成すること、
および

(B) 前記化合物の結晶を乱す処理をすること、
を含む。

[0066] 以上の製造方法によれば、高いイオン導電性を有する固体電解質材料を実現できる。また、当該固体電解質材料は、特に、圧粉組織に適する粒子変形性と接合界面形成に優れる。

[0067] 以下、上記 (A) を「第 1 工程」と記載し、上記 (B) を「第 2 工程」と記載する。

[0068] 図 1 は、第 2 実施形態による製造方法の一例を示すフローチャートである。

[0069] 図 1 に示されるように、第 1 実施形態による製造方法は、第 1 工程 S 1 0 0 および第 2 工程 S 2 0 0 を含む。第 2 工程 S 2 0 0 は、第 1 工程 S 1 0 0 の後に実施される。

[0070] 第 1 工程 S 1 0 0 では、Li、Al、および F を含む結晶相を含む化合物を合成する。

[0071] 第 2 工程 S 2 0 0 では、第 1 工程 S 1 0 0 で合成した化合物の結晶を乱す処理をする。

[0072] 「化合物の結晶を乱す処理」とは、化合物の結晶を歪ませる処理、および化合物の結晶に非晶質構造を含ませる処理を含む。

[0073] 以上の構成によれば、高いイオン導電性を有する固体電解質材料が得られる。当該固体電解質材料は、非晶質体を含む。

[0074] 以下、第 1 工程 S 1 0 0 および第 2 工程 S 2 0 0 を具体的に説明する。

[0075] (第1工程S100)

第1工程S100では、Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成する。当該化合物は、例えば、 Li_3AlF_6 で表される組成を有する。当該化合物は、結晶性であってもよい。

[0076] まず、目的の化合物の構成元素を含む原料を混合する。

[0077] 原料は、例えば、Liを含むフッ化物と、Alを含むフッ化物と、である。具体的には、例えば、LiFおよび AlF_3 である。

[0078] Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成する場合、原料として、フッ化物だけでなく、酸化物または他のハロゲン化物が使用されてもよい。

[0079] 原料は、LiおよびFからなる化合物の前駆体と、AlおよびFからなる化合物の前駆体とであってもよい。

[0080] 原料は、粉体であってもよい。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。

[0081] ついで、原料の混合物を固相反応させることによって、化合物を得てもよい。

[0082] 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工程S100において、化合物は、原料の混合物の焼成により合成されてもよい。

[0083] 焼成によって合成することにより、原料などの二次相を抑制して、目的の化合物を高い純度かつ均質に生成させることができる。したがって、イオン導電性を阻害する成分が低減される。また、焼成条件（温度、時間、昇降温速度、または雰囲気）を制御することにより、反応バラツキを抑制でき、均質な結晶性の化合物を高い量産性で合成できる。

[0084] 焼成によってLi、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成する場合、例えば、アルミナ製耐熱性容器（サヤ）に、上述の原料を均一に混合した混合材料を入れて、焼成する。原料が大気に安定の場合、大気中で焼成してもよい。

- [0085] 焼成炉内の不要な反応ガスを排出するために、焼成中は大気をフローしてもよい。原料が大気安定性に乏しい場合は、アルゴンまたは窒素のような不活性ガス雰囲気中で焼成してもよい。例えば、焼成過程で炉内へ窒素フローしながら、反応ガス（水分および余計なガス成分等）を排出し、固相反応の温度領域（例えば、700℃以上かつ900℃以下）で、1時間以上かつ20時間以下、焼成する。このように、大気または不活性ガスを焼成炉内へ導入し、排出することにより、不要な反応ガス成分等を、炉内にある合成された化合物に残留するのを防止できる。
- [0086] 炉内へのガスの導入は、流入ガスが、原料を収めたサヤに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置く。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、合成反応の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。
- [0087] ガスの導入口は、炉の底側に設置し、排気口は上側（例えば天井側または側壁の上側）に設けるのがよい。これにより、下から上への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、化合物に不要な成分が混入するのを低減できる。
- [0088] 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、より均質な化合物を得ることができる。
- [0089] 焼成温度は、目的の化合物が生成される温度であればよい。目的の化合物の融点以上の温度で焼成してもよい。目的の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、組成が拡散し、均

質なブロック体を得ることができる。

[0090] 焼成温度は、700℃から900℃であってもよい。焼成時間は、0.5時間から40時間であってもよい。原料が残存しないように、目的の化合物の合成に必要な温度、時間、および反応ガスの排出時間を任意に決定してもよい。例えば、焼成する粉体の量にあわせて、焼成時間を調整してもよい。

[0091] 昇温速度は、固相反応および結晶化を均一に進めるために、反応の開始温度（例えば、約700℃）から最高温度までは、徐昇温が好ましい。昇温速度は、例えば、50℃/hから250℃/hであってもよい。これにより、焼成炉内および粉体内の温度不均一性が抑制される。例えば、粉体内の温度差は、最大で20℃以内である。その結果、結晶粒子の成長が均一に進み、均一な結晶性の化合物が合成される。

[0092] 粒子成長の均一性は、走査電子顕微鏡（SEM）による粒子観察において、年輪のように観察される成長筋模様のピッチ間隔で見積もることができる。例えば、1μmサイズの粒子に、0.05μmから0.2μmピッチの縞模様が観察される。

[0093] 反応開始点周辺、例えば、670℃から730℃で、0.5時間から4時間保持した後に、さらに昇温してもよい。これにより、より反応を粉体全体で均一に進めることができる。その結果、原料の残存および組成変動が抑制され、結晶性のよい均質な化合物が合成できる。

[0094] 反応開始点は、混合粉末の熱重量示差熱分析（TG-DTA）により、反応熱の観測により、確認できる。固相反応が、複数ある場合は、各温度で保持してもよいが、一例として、最も高い反応温度で保持することにより、粉体全体の均一反応には特に有効である。

[0095] 焼成炉は、公知の雰囲気焼成炉を使用できる。

[0096] 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、真空置換してから不活性ガスをフローしてもよい。真空置換は、繰り返し行ってもよい。

[0097] 合成する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などの耐熱性容器である。例えば、一般的に用いられる、SSA-H（純度95%、密度 3.9 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、熔融成分をサヤの壁面へ浸透させずに合成できる。また、このようなグレードのサヤは、熱伝導が約 $20\text{ W/m}\cdot\text{k}$ 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、サヤとの反応もなく、熔融したブロック体の状態で合成された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、化合物のブロック体を回収できる。

[0098] サヤの材質は、アルミナでなくてもよい。例えば、アルミナと同等以上の高熱伝導を有するの耐火物材料で、かつ、化合物と反応し難いものであればよい。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合成できる。

[0099] 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、および熱伝導率が約 $17\text{ W/m}\cdot\text{k}$ であるSiCのような高熱伝導性の耐火物が挙げられる。

[0100] 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。

[0101] 第1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。これにより、組成または結晶性のばらつきを低減することができる。その結果、固相反応をより均質に進めることができる。2回の焼成は、互いに異なる条件であってもよい。例えば、組成をより均質にするために、あるいは原料が残存するのを防止するために、2回目の焼成の温度は、1回目の焼成の温度より高くてもよい。結晶性を改善するために、2回目の焼成の温度は、1回目の焼成の温度より低くてもよい。これにより、局所的な歪（非晶質成分）を除去できる。3回目以降の焼成を実行してもよい。

[0102] 原料の混合物の焼成によって化合物が合成される場合、焼成前後の化合物の質量変化率が、1%以下であってもよい。焼成前後の化合物の質量変化率とは、焼成前の原料の混合物の質量に対する、焼成前の原料の混合物の質量

と焼成後に得られた化合物の質量との差の絶対値の百分率を意味する。

- [0103] Li、Al、およびFを含む化合物の合成方法は、焼成ではなく、メカノケミカル法であってもよい。すなわち、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。例えば、原料を、遊星ボールミルまたはポットミルの中へ、ジルコニアボール等の粉砕媒体と一緒に入れて、粉砕処理する。粉砕媒体からの衝撃作用下で結晶性を維持できる適切な応力下での繰り返しにより、反応が進行し、結晶性の化合物が合成される。密閉空間内で合成するため、組成の蒸発もなく、容器に入れた原料を全回収できるため、仕込組成のものが得られやすい。
- [0104] メカノケミカル処理が過剰に強い場合、結晶性の低い化合物が合成され得る。これを原料として、第1工程および第2工程を実施してもよい。すなわち、メカノケミカル処理による反応で合成された結晶性の低い化合物を原料にして、第1工程および第2工程を実施してもよい。これにより、メカノケミカル処理による反応で合成された低結晶性化合物は、焼成過程で組成バラツキが低減され、結晶性も向上する。
- [0105] 粉砕媒体は、公知の部分安定化ジルコニアであってもよい。部分安定化ジルコニアは、耐摩耗性に優れている。部分安定化ジルコニアを粉砕媒体として使用することにより、摩耗による不純物の混入を低減した合成ができる。
- [0106] ミル容器に、当該容器の体積に対して10%から60%の粉砕媒体を入れて、不活性ガス（窒素またはアルゴン等）で封止して、ミルを回転させて攪拌する。
- [0107] メカノケミカル処理は、原料が大気安定性を有するものであれば、大気中で行われてもよい。
- [0108] 粉砕媒体の形状は、例えば、直径2mmから30mmの球状であってもよい。粉砕性（例えば、合成レート）を適宜調整し、各種の媒体サイズを用いることができる。
- [0109] 粉砕性（例えば、合成レート）を向上させるために、ボールミルの内壁もジルコニアなど、硬い粉砕媒体と同じ材質にしてもよい。内壁の形状は、円

筒であってもよいし、矩形などの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、粉碎性が強化され、合成レートが加速する。このため、より短時間で処理できるようになる。

[0110] メカノケミカル処理時間は、例えば、1時間以上かつ80時間以下である。一般的には、10時間以上かつ20時間以下である。

[0111] ボールミルを外部から加温して、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。例えば、40℃から60℃に加温してもよい。これにより、さらに短時間で合成できるため、量産性に優れる。

[0112] メカノケミカル活性が高い原料を用いる場合、乳鉢および乳棒のせん断的な応力だけでも合成が進み得る。このような場合、メカノケミカル処理は、自動乳鉢（例えば、擂潰機）またはハンド作業で行ってもよい。乳鉢を加温して合成速度を向上させてもよい。反応温度を管理して、合成状態を安定化させてもよい。例えば、実験的にはホットプレート上に乳鉢を置いて混合作業を行うことができる。

[0113] 第1工程S100で合成される化合物に含まれる結晶は、単斜晶系でもよく、斜方晶系でもよい。

[0114] なお、例えば、化学量論比の Li_3AlF_6 を、一般的な焼成方法によって合成すると、単斜晶系の結晶が得られる。

[0115] 一方、一般的な焼成方法でも、 Li 、 Al 、および F 以外の副成分を含ませることにより、副成分を結晶中に取り込んだ非化学量論比の固溶体である斜方晶系の結晶が得られることがある。例えば、 Ti を Li_3AlF_6 に対して1質量%含ませてもよい。「 Ti を Li_3AlF_6 に対して含ませる」とは、例えば、 Li_3AlF_6 に Ti を侵入させた固溶体を得ること、または、 Li_3AlF_6 と Ti とを含む系を得ることをいう。

[0116] 第1工程S100で合成される化合物が単斜晶系の結晶および斜方晶系の結晶からなる群より選択される少なくとも1つを含む場合、第2工程S200で結晶性を歪ませることにより、イオン導電性を向上させることができる。

- [0117] 第1工程S100で合成される化合物に含まれる結晶は、斜方晶系であってもよい。斜方晶系は、第2工程S200後のイオン導電性がより向上しやすく、単斜晶系の場合の約1.3倍から2倍向上する。これは、非化学量論比に由来する、格子欠陥が結晶中に形成され、電気陰性度の大きいFイオンによるLiイオンの拘束作用が低減され、イオン導電性が向上するからであると考えられる。
- [0118] 合成された化合物は、熔融体、焼結体、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り得る。粉体が固着して固まったブロック状の固まりが、ハンドリング上、生産性がよい。
- [0119] Li、Al、およびFを含む化合物の組成比は、化学量論比でなくてもよく、 $Li : Al : F = 3 : 1 : 6$ の化学量論比でなくてもよい。また、当該化合物は、Li、Al、およびF以外の元素（すなわち、副成分）を含んでもよい。副成分の例は、Ni、Mo、Cr、Fe、 ZrO_2 、またはTiである。副成分の含有量は、例えば、化合物に対して、0.013質量%から3質量%であってもよく、Li、Al、およびFに対して、0.013質量%から3質量%であってもよい。このような副成分が固相反応の促進助剤として作用し、均一に、かつ、より短時間または低い温度で反応を進行させることができる。したがって、高いイオン導電性を有する固体電解質材料を高い合成効率で得られる。また、合成エネルギーを低減することもできる。
- [0120] 上記の副成分を含む化合物を合成する場合は、Li、Al、およびFのみからなる化合物を合成する場合よりも、焼成温度は低くてもよい。上記の副成分を含む化合物を合成する場合、焼成温度は、650℃から900℃であってもよい。
- [0121] 合成した化合物がLi、Al、およびFを含む結晶相を含むことは、X線回折測定によって確認できる。X線回折パターンから、例えば、単斜晶系または斜方晶系のような結晶系を確認できる。
- [0122] 第1工程後、出発原料の一部（例えば、 AlF_3 またはLiF）が残存していてもよい。第1工程後、出発原料の一部（例えば、 AlF_3 またはLi

F)が残存していてもよい。残存する出発原料は、Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物よりも少なくてもよい。すなわち、Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物が主成分として合成されてもよい。このように、第1工程後に残存した少量の出発原料は、 Li_3AlF_6 よりも少量であれば、大きく導電性を低下させない。

[0123] (第2工程S200)

第2工程S200では、第1工程S100で合成した化合物の結晶を乱す処理をする。例えば、第1工程S100で得られた化合物に、機械的な応力または衝撃を作用させる。これにより、非晶質体を形成することができる。

[0124] 結晶を乱す処理とは、例えば、メカノケミカル処理である。すなわち、第2工程S200において、化合物はメカノケミカル処理されてもよい。結晶を含む化合物にメカノケミカル処理することにより、歪んだ結晶または非晶質性を導入できる。メカノケミカル処理の手法は、第1工程S100で説明されたメカノケミカル処理と同様でもよい。

[0125] メカノケミカル処理は、不純物の混入が少なく、組成ずれが抑制される。また、作業性もよく、生産性に優れる。

[0126] 第1工程S100において、メカノケミカル処理による反応によってLi、Al、およびFを含む化合物を合成する場合、当該合成で使用した製造装置および媒体などを第2工程S200でも使用できる。

[0127] メカノケミカル処理は、ボールミリングであってもよい。すなわち、第2工程S200においては、化合物は、ボールミルによりメカノケミカル処理されてもよい。

[0128] 第2工程S200におけるメカノケミカル処理は、合成された化合物の粉体または粒子（特に表層領域）の結晶性を低下させる。すなわち、第2工程S200におけるメカノケミカル処理は、化合物を非晶質化させる。特に、粉体または粒子である化合物の表層領域の結晶性を低下させる。第2工程S200におけるメカノケミカル処理は、第1工程S100で、メカノケミカル処理による反応によって化合物を合成する場合よりも、処理時間は短くて

もよく、粉砕または衝突エネルギーが小さい条件であってもよい。

[0129] 具体的には、第1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し、投入する粉体の量を多くしてもよい。したがって、一般のメカノケミカル合成よりも、設備が簡易となるため、生産性に優れる。

[0130] 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メカノケミカルミリングする。ジルコニアボールは、通常、 ϕ 1mmから30mm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。

[0131] 粉砕媒体は、メカノケミカル作用を制御する（例えば、過剰にならないように弱める）ために、比重の軽い、例えばアルミナ系の粉砕ボールであってもよい。

[0132] 粉砕媒体と容器の内壁とがくっつくのを防ぐために、固体電解質材料の特性へ悪影響を与えない添加剤を添加してもよい。添加剤は、乾燥して除去できるものであってもよい。添加剤の例は、エタノールである。

[0133] メカノケミカル処理に用いられる容器は、強い衝撃および摩擦作用による内部発熱を低減するために、小型であってもよい。メカノケミカル処理は、例えば、セラミックス粉砕処理の量産工程で最も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。数十ミリリットルから数百リットルなどの各種容量の容器が使用でき、数グラムから数百キロの化合物の処理が可能である。

[0134] 本開示の製造方法によれば、Liなどの蒸発しやすい成分の組成変動を抑制しながら、高い導電性を有する固体電解質材料を短時間で合成することができる。例えば、原料の粉体質量に対して0.01質量%から1質量%（焼成前の粉体質量比）以下の組成変動に抑制し得る。

[0135] 第2工程による非晶質成分の導入は、粉末X線回折測定によって得られるX線回折パターンから確認できる。

[0136] 第2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ビッカース評価によって結晶性変化に対して相対的に比較評価できる。また、粉体粒子の柔らかさは、製造工程を通じての粉体性状の変化の目視での観察でも確認できる。これは、メカノケミカ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すると、例えば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からである。

[0137] (その他)

第2実施形態による固体電解質材料の製造方法は、第2工程S200の後に、化合物を微粉砕することを含んでもよい。以下、化合物を微粉砕することを「微粉砕工程」と記載する。

[0138] 微粉砕工程では、粉砕媒体として1mmφ以下のジルコニアビーズを用いて攪拌ミルを行ってもよい。本工程では、例えば、固体電解質材料が粒子径1μm以下の粒子状になり得る。これにより、粒子サイズを小さくすることに加え、粒子表面に非晶質体が形成される。その結果、得られた固体電解質材料を例えば薄層の固体電解質層として用いることができる。

[0139] 第1工程S100で焼成によって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がネッキングした状態、すなわち結合した状態を含んでいる（。ここで、ネッキングした凝集固着粒子のサイズは主に1μmから10μmである。また、電気陰性度が大きくLiイオン拘束効果の強いアニオンである、Fが整列した結晶性状態では、例えば $1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 未満のほとんどイオン導電性のない状態になっている。このため、固体電解質材料としての使用にあたり、粉砕などにより、ネッキングした凝集固着粒子を砕くとともに、結晶性を乱す処理、すなわち、第2工程を実行する。

実施例

[0140] 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。

[0141] 試料 1 から 1 1 の固体電解質材料が製造された。試料 1 から 3 は比較例に相当し、試料 4 から 1 1 は実施例に相当する。試料 1 から 3 は、固体電解質材料の製造において、 Li 、 Al 、および F を含む結晶相を含む化合物を合成することを含まなかった。以下、本実施例について詳しく説明する。

[0142] <試料 1>

原料として、化学的に高純度な LiF および AlF_3 の粉末を準備した。これらの原料粉は、 Li_3AlF_6 で表される組成比になるように、すなわち $\text{LiF} : \text{AlF}_3 = 3 : 1$ のモル比で、 22°C から 26°C の温度、および約 30% から 50% の湿度を有する大気中で秤量された。

[0143] 用意した原料粉を、アルミナ磁器乳鉢を用いて、約 10 分間、乳棒で均一になるように混合し、混合粉を得た。

[0144] 混合粉と $\phi 15\text{ mm}$ のジルコニアボール（約 1000 g）とを、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に入れて、回転数 60 rpm から 80 rpm、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を取り出した。このようにして、試料 1 の固体電解質材料が得られた。

[0145] <試料 2 および 3>

ボールミル処理時間を 7 時間としたこと以外は試料 1 と同様にして、試料 2 の固体電解質材料が得られた。

[0146] ボールミル処理時間を 12 時間としたこと以外は試料 1 と同様にして、試料 3 の固体電解質材料が得られた。

[0147] <試料 4>

（第 1 工程）

まず、出発原料として、化学的に高純度な LiF および AlF_3 の粉末を準備した。続いて、合成後の組成が、 Li_3AlF_6 で表される組成比になるように、すなわち $\text{LiF} : \text{AlF}_3 = 3 : 1$ のモル比で、 22°C から 26°C の温度、および約 30% から 50% の湿度を有する大気中で秤量された。

[0148] 次に、これらの出発原料の粉末を、アルミナ磁器乳鉢を用いて、約 10

分間、乳棒で均一になるように混合し、混合粉を得た。高純度（SSA-H）アルミナ質のサヤ（直径40mm、高さ45mm）に、得られた混合粉（約5g）を入れた。焼成によって成分が蒸発することを防ぐために、高純度（SSA-H）アルミナのフタを載せて密閉した。

[0149] 次いで、温度均一性をよくするために、焼成炉の中央部分で焼成した。1つのサヤの下に3つの支柱（すなわち、ツク）を置き、炉底からサヤを浮かした。ツクは、ムライト製であり、かつ気孔率が約20%で熱容量が小さい。これにより、サヤの底にもヒータ熱（すなわち、輻射熱）および不活性ガスが回り込むことができる。ツクの寸法は、長さ10mm、幅11mm、および高さ10mmであった。

[0150] 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、1L/minから3L/minで流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、焼成が終了するまで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、不要な蒸発成分または炉内のダストが発生しても、不要成分およびダストを対流に乗せて炉外へ排出できる。これにより、焼成試料への不純物の混入を低減できる。また、ガス導入口とサヤとの間の中点あたりに、厚み3mmのアルミナ板を置き、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10cmであった。

[0151] 焼成条件として、100℃/hの昇温速度で、700℃まで昇温してから700℃で2時間保持し、その後、200℃/hで750℃まで昇温してから4時間保持した。次いで、室温まで約200℃/hで冷却した。なお、温度は、サヤ内の実温であった。

[0152] 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。したがって、組成は、仕込み通りと考えてよい。

[0153] このようにして、粉体が固着したブロック状の焼成物が得られた。

[0154] （第2工程）

大気中にて、サヤ内の焼成物（約 5 g）を、アルミナ磁器乳鉢および乳棒を用いて、約 10 μ m 程度に予め粗粉碎した。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、粗粉碎した焼成物と ϕ 15 mm のジルコニアボールミル（約 1000 g）とを入れて、回転数 60 rpm から 80 rpm、室温にて、3 時間、ボールミル処理をした。その後、処理後の粉体をボールミル容器から取り出した。

[0155] 以上により、試料 4 の固体電解質材料が得られた。

[0156] <試料 5 から 7>

ボールミル処理時間を 7 時間としたこと以外は試料 4 と同様にして、試料 5 の固体電解質材料が得られた。

[0157] ボールミル処理時間を 12 時間としたこと以外は試料 4 と同様にして、試料 6 の固体電解質材料が得られた。

[0158] ボールミル処理時間を 20 時間としたこと以外は試料 4 と同様にして、試料 7 の固体電解質材料が得られた。

[0159] <試料 8 から 10>

第 1 工程において焼成する混合粉に、0.2 質量%の鉄粉をさらに加えたこと、および第 1 工程における 4 時間保持される焼成温度を 650℃としたこと以外は、試料 7 と同様にして試料 8 の固体電解質材料が得られた。

[0160] 第 1 工程において焼成する混合粉に、1 質量%の酸化ジルコニウムをさらに加えたこと、および第 1 工程における 4 時間保持される焼成温度を 650℃としたこと以外は、試料 7 と同様にして試料 9 の固体電解質材料が得られた。

[0161] 第 1 工程において焼成する混合粉に、1 質量%のチタン粉をさらに加えたこと、および第 1 工程における 4 時間保持される焼成温度を 650℃としたこと以外は、試料 7 と同様にして試料 10 の固体電解質材料が得られた。

[0162] <試料 11>

第 1 工程における 4 時間保持される焼成温度を 850℃としたこと以外は試料 7 と同様にして、試料 11 の固体電解質材料が得られた。

[0163] (試料の評価)

第1工程後の試料および第2工程後の試料それぞれについて、結晶相およびイオン導電率の評価を行った。第1工程後の評価結果は表1に示される。第2工程後の評価結果は表2に示される。

[0164] 結晶相の評価は、まず、得られた試料を、アルミナ乳鉢で均一に砕いて粉砕した。例えば、触感で粗い粒を感じなくなる程度まで、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た。次いで、粉末X線回折測定(XRD)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、Cu-K α 線(波長 $1.5405\text{\AA}$ および $1.5444\text{\AA}$)が使用された。

[0165] 複数の結晶相が観測された場合、表1および2における結晶相の欄は、X線回折パターンにおける最強ピークの強度が高い順に記載した。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。

[0166] 試料のイオン導電率は、金型(直径 10mm)へ試料の粉末を入れ、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、圧粉体の面積、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、インピーダンスの測定は、測定周波数が 10Hz から 10MHz 、測定電圧が 1V_{rms} で、無DCバイアス下で行われた。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。

[0167]

[表1]

試料	第1工程		
	仕込み	焼成温度 (°C)	結晶相
1	AlF ₃ 、LiF	—	AlF ₃ 、LiF
2	AlF ₃ 、LiF	—	AlF ₃ 、LiF
3	AlF ₃ 、LiF	—	AlF ₃ 、LiF
4	AlF ₃ 、LiF	750	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
5	AlF ₃ 、LiF	750	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
6	AlF ₃ 、LiF	750	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
7	AlF ₃ 、LiF	750	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
8	AlF ₃ 、LiF+0.2 mass% Fe	650	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
9	AlF ₃ 、LiF+1 mass% ZrO ₂	650	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)
10	AlF ₃ 、LiF+1 mass% Ti	650	Li ₃ AlF ₆ (斜方晶系)
11	AlF ₃ 、LiF	850	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)

[0168] [表2]

試料	第2工程			
	ボールミル時間 (時間)	結晶相	第1範囲における 最強ピークの半値幅 (°)	イオン導電率 (μS/cm)
1	3	AlF ₃ 、LiF	—	0.1
2	7	AlF ₃ 、LiF	—	0.3
3	12	AlF ₃ 、LiF	—	0.6
4	3	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	1.1	1.4
5	7	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	1.55	2.1
6	12	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	1.96	2.7
7	20	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	2.15	3.2
8	20	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	2.18	3.4
9	20	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	2.15	3.3
10	20	Li ₃ AlF ₆ (斜方晶系)	2.22	3.8
11	20	Li ₃ AlF ₆ (単斜晶系)	2.1	3.1

[0169] (考察)

試料 1 から 3 のように、第 1 工程を省き、 Li_3AlF_6 を合成せずに LiF および AlF_3 の混合物をボールミル処理した場合、固体電解質材料のイオン導電率は実施例と比較して低かった。

[0170] 試料 1 から 3 は Li 、 Al 、および F を含む非晶質体を含まなかった。表 1 には示していないが、試料 3 に対してさらに 100 時間以上のボールミル処理を継続しても、イオン導電性は $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ に達しなかった。

[0171] したがって、第 1 工程を省き、ボールミリング（例えば、数 g から数百キログラムのスケール）による第 2 工程だけでは、本開示の固体電解質材料を得ることは困難である。

[0172] 図 2 は、試料 4 から 7 の X 線回折パターンを示すグラフである。第 1 工程において、適切な条件で焼成することにより、第 1 工程後の焼成物は結晶性の Li_3AlF_6 の単一相となった。すなわち、X 線回折パターンにおいて、 LiF および AlF_3 が観測されなかった。試料 4 から 9 および試料 11 では、結晶は単斜晶系であった。試料 10 では、結晶は斜方晶系であった。なお、表 1 には示していないが、第 1 工程後第 2 工程前の試料 4 から 11 のイオン導電率は、原料粉の混合物である試料 1 から 3 の第 2 工程前のイオン導電率と同程度であった。

[0173] 試料 4 から 11 において、第 2 工程後に、 Li_3AlF_6 結晶を乱すことによって現れる、非晶質体を多く含む X 線回折パターンにおいては、非常にブロードなピークが観測される。具体的には、 $\text{Cu K}\alpha$ の特性 X 線に対する、回折角 2θ が、 20° 以上かつ 22° 以下である範囲（すなわち、第 1 範囲）におけるピーク、 41° 以上かつ 43° 以下である範囲（すなわち、第 2 範囲）におけるピーク、および 37° 以上かつ 39° 以下である範囲（すなわち、第 3 範囲）におけるピークが観測される。以下、第 1 範囲における最強ピークを第 1 ピークといい、第 2 範囲における最強ピークを第 2 ピークといい、第 3 範囲における最強ピークを第 3 ピークという。図 2 において、矢印は、第 1 ピーク、第 2 ピーク、および第 3 ピークを示す。

[0174] 第 2 ピークの強度は、第 1 ピークの強度の約 40% から 60% である。第

3ピークの強度は、第1ピークの強度の約10%から30%である。したがって、第1ピークは、第2ピークよりも高い強度を有し、第2ピークは、第3ピークよりも高い強度を有する。

[0175] なお、第2ピークは第3ピークと重なっているため、それらの半値幅を正しく求めることができない。このため、第1ピークの半値幅によって結晶性を評価した。試料4から11の第1ピークの半値幅は 1° 以上であった。

[0176] 以上のように、乱れた Li_3AlF_6 結晶、すなわち非晶質体を有することにより、優れたイオン導電性が得られる。

[0177] 第1工程で得られる結晶性の Li_3AlF_6 粉体粒子の表面には、結晶性を乱して与えられる柔らかさ（変形性）を備えた領域が形成されていない。このため、圧粉組織の粒子間接合性は低く、冷熱サイクルなどで剥離を生じやすい。第2工程により、柔らかく歪んだ結晶を含む、すなわち非晶質性の Li_3AlF_6 が粒子に形成され、圧粉組織において高い信頼性を有する、例えば $1\mu\text{S}/\text{cm}$ より高い導電性が得られることとなる。

[0178] 試料4から11の焼成後、すなわち第1工程後の結晶性の Li_3AlF_6 の第1ピークに相当するピークの半値幅は、 0.3° から 0.5° であった。したがって、第1ピークの半値幅が、 0.5° を超える場合、非晶質性を有する Li_3AlF_6 、すなわち Li_3AlF_6 の非晶質体を含んでいると言える。

[0179] 表2に示されるように、最大の導電率が得られた固体電解質材料は試料10であり、第1ピークの半値幅は、 2.22° であった。

[0180] 半値幅の極めて広いピーク形状から、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）を有することを示唆している。したがって、試料4から11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含むと考えられる。電気陰性度の高いFイオンを含む結晶は、一般に Li イオンの拘束作用が強く、イオン導電性が低い傾向がある。これに対して、第2工程によって原子配列に乱れを導入することにより、 Li イオンの拘束性を低下させた非晶質成分、

すなわち歪んだ結晶または非晶質を含ませることができる。その結果、導電性が向上すると考えられる。結晶性の乱れた領域は、外的な応力によって形成されるため、ボールミリングの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、粒子内部よりも表面の方がより乱れた結晶性または非晶質性を含むと考えられる。

[0181] 以上のように、第1工程で結晶性の Li_3AlF_6 を合成し、次いでメカノケミカル処理で Li_3AlF_6 の結晶性を乱すのがよい。このようにして、高い信頼性で高い導電性を有する固体電解質材料を、生産性よく得ることができる。

[0182] 試料4から7から明らかなように、ボールミル時間を長くすることにより、イオン導電性が向上している。第1ピークの半値幅が大きくなっていることからわかるように、ボールミルによって非晶質性が発現している。このように、第2工程におけるメカノケミカル処理の制御により、さらにイオン導電率を向上させること、または処理時間を短縮させることもできる。

[0183] 試料11は、第1工程の焼成温度を Li_3AlF_6 固溶体の融点以上にしたため、焼成後に試料が溶融していた。このように、溶融体結晶(Li_3AlF_6 固溶体)に第2工程を実施することによっても、所望の高いイオン導電性を有する固体電解質材料を得られることを確認できた。

[0184] 試料8、9、および10に示されるように、副成分として、 Fe 、 ZrO_2 、または Ti を含ませた Li_3AlF_6 固溶体は、焼成温度が他の実施例である試料4から7より低い温度(650℃)でも、固体電解質材料はイオン導電率が $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 超と高かった。副成分を含む場合、固相反応を促進させて出発原料を抑制する作用効果を有すると考えられる。

[0185] 試料10から明らかなように、副成分として Ti を含ませることにより、 Li_3AlF_6 は斜方晶系を形成し、第2工程後の固体電解質材料は最も高いイオン導電率($3.8\mu\text{S}/\text{cm}$)を示した。

[0186] 本実施例の固体電解質材料は、大気中で合成したものであり、大気安定性にも優れる。

産業上の利用可能性

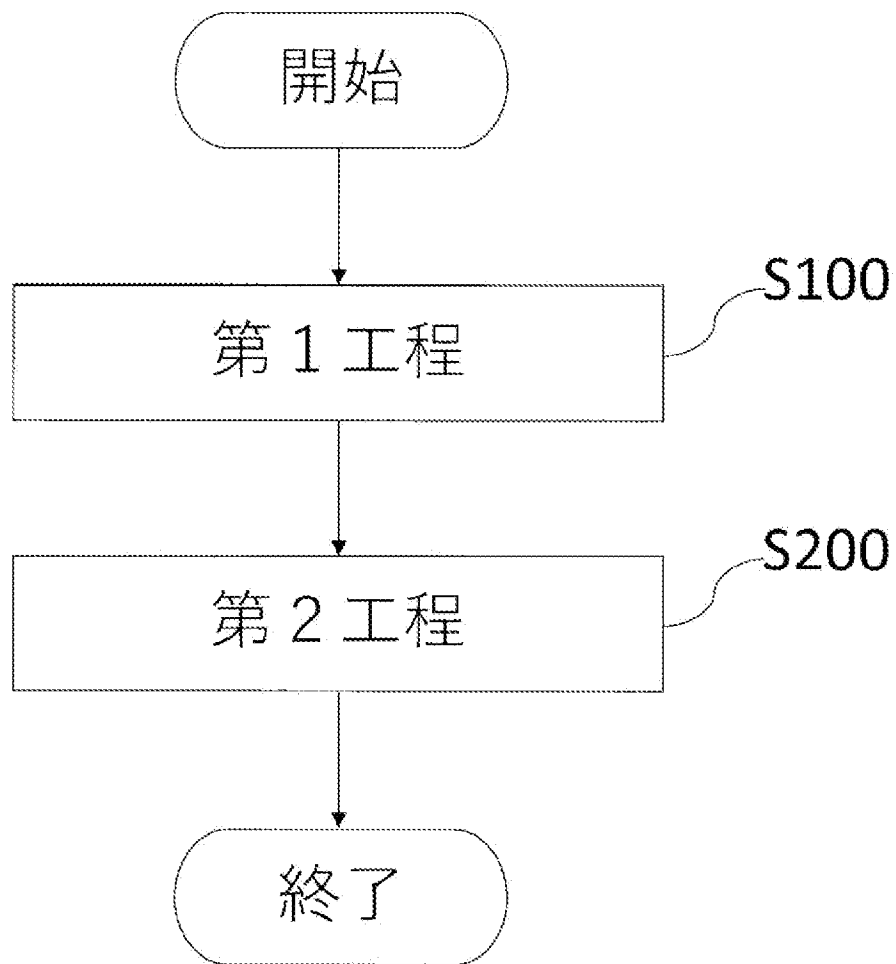
[0187] 本開示に係る固体電解質材料は、例えば、各種の電子機器または自動車などに用いられる全固体電池などの二次電池において利用されうる。

請求の範囲

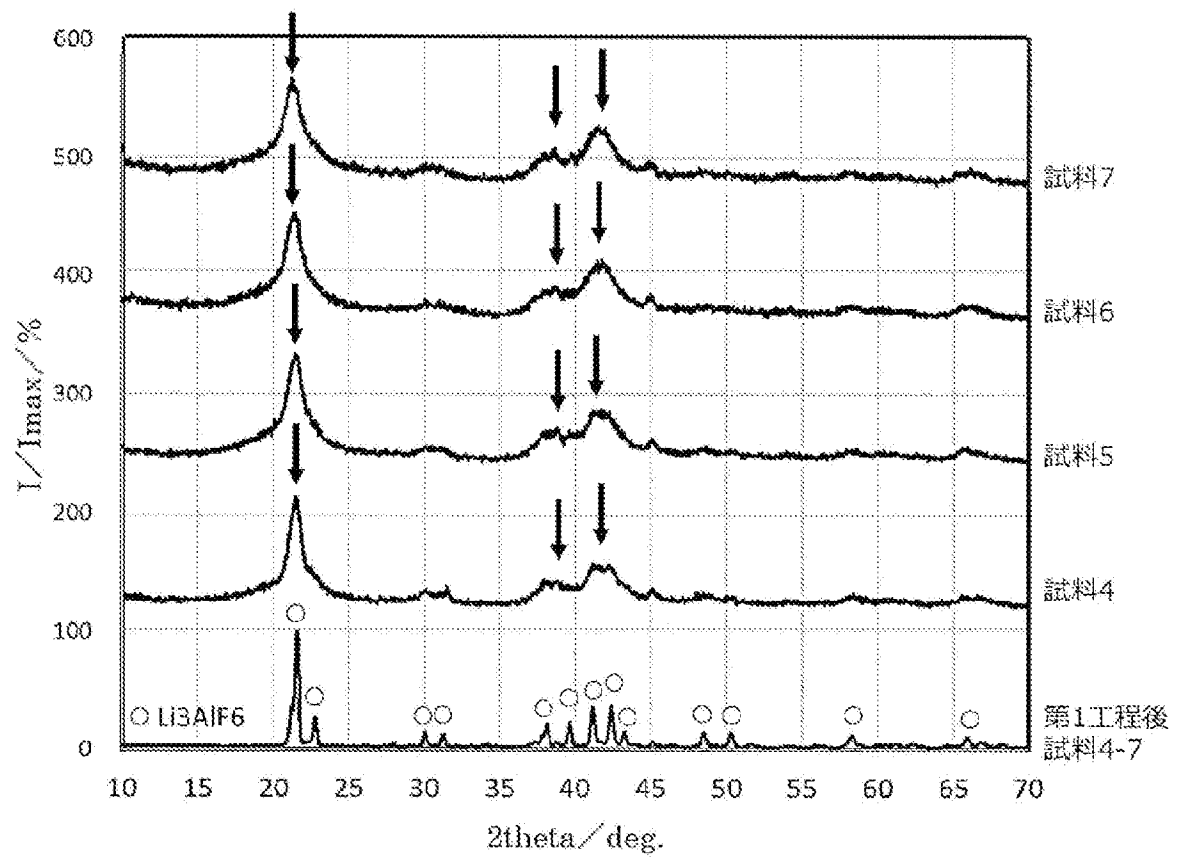
- [請求項1] Li、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、
 Li、Al、およびFを含む非晶質体を含む、
固体電解質材料。
- [請求項2] 前記固体電解質材料は、固溶体である、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 前記固体電解質材料の粉末X線回折測定によって得られるX線回折
パターンにおいて、回折角 2θ の値が 20° 以上かつ 22° 以下であ
る第1範囲、回折角 2θ の値が 41° 以上かつ 43° 以下である第2
範囲、および回折角 2θ の値が 37° 以上かつ 39° 以下である第3
範囲のそれぞれに少なくとも1つのピークが存在し、
 前記第1範囲における最強ピークの半値幅が、 1° 以上である、
請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 前記第1範囲における前記最強ピークは、前記第2範囲における最
強ピークよりも高い強度を有し、かつ、前記第2範囲における前記最
強ピークは、前記第3範囲における最強ピークよりも高い強度を有す
る、
請求項3に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 前記固体電解質材料は、粒子状である、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 前記固体電解質材料の表面の結晶性は前記固体電解質材料の中央部
の結晶性よりも低い、
請求項5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] Ni、Mo、Cr、Fe、 ZrO_2 、およびTi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、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] Li、Al、およびFを含む結晶相をさらに含む、
請求項1に記載の固体電解質材料。

- [請求項9] 前記結晶相は、単斜晶系の結晶を含む、
請求項8に記載の固体電解質材料。
- [請求項10] 前記結晶相は、斜方晶系の結晶を含む、
請求項8に記載の固体電解質材料。
- [請求項11] 前記結晶相は、単斜晶系の結晶および斜方晶系の結晶を含む、
請求項8に記載の固体電解質材料。
- [請求項12] (A) Li、Al、およびFを含む結晶相を含む化合物を合成すること、および
(B) 前記化合物の結晶を乱す処理をすること、
を含む、
固体電解質材料の製造方法。
- [請求項13] 前記(A)においては、前記化合物は、原料の混合物の焼成によって合成される、
請求項12に記載の固体電解質材料の製造方法。
- [請求項14] 前記焼成においては、焼成前後の前記化合物の質量変化率が、1%以下である、
請求項13に記載の固体電解質材料の製造方法。
- [請求項15] 前記(B)においては、前記化合物はメカノケミカル処理される、
請求項12に記載の固体電解質材料の製造方法。
- [請求項16] 前記メカノケミカル処理は、ボールミリングである、
請求項15に記載の固体電解質材料の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01B 1/06**(2006.01)i; **H01B 13/00**(2006.01)i; **C01F 7/54**(2006.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i

FI: H01B1/06 A; C01F7/54; H01B13/00 Z; H01M10/0562

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)

H01B1/06; H01B13/00; C01F7/54; 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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-155018 A (HITACHI LTD) 01 December 1981 (1981-12-01) p. 2, upper right column, line 6 to p. 5, upper right column, line 12	1-2, 5
A	p. 2, upper right column, line 6 to p. 5, upper right column, line 12	3-4, 6-16
A	JP 2010-282948 A (TOYOTA MOTOR CORP) 16 December 2010 (2010-12-16) paragraphs [0034]-[0133], fig. 1-9	3-4, 6-16
A	JP 2009-238687 A (KYUSHU UNIV) 15 October 2009 (2009-10-15) paragraphs [0007]-[0026], fig. 1-9	3-4, 6-16
A	WO 2020/158051 A1 (PANASONIC CORP) 06 August 2020 (2020-08-06) paragraphs [0014]-[0142], fig. 1-6	3-4, 6-16
A	JP 2013-510409 A (RUTGERS, THE STATE UNIVERSITY OF NEW JERSEY) 21 March 2013 (2013-03-21) paragraphs [0084]-[0115], fig. 1-16	3-4, 6-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2023

Date of mailing of the international search report

04 July 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/015260**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2022-114324 A (HONDA MOTOR CO LTD) 05 August 2022 (2022-08-05) paragraphs [0015]-[0063], fig. 2	1-2, 5, 12-13, 15-16
P, A	paragraphs [0015]-[0063], fig. 2	3-4, 6-11, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/015260

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	56-155018	A	01 December 1981	US 4367267 A column 2, line 5 to column 8, line 22 EP 39220 A1	
JP	2010-282948	A	16 December 2010	WO 2010/125467 A1 paragraphs [0032]-[0131], fig. 1-9 US 2012/0094185 A1 KR 10-2012-0016079 A CN 102414901 A	
JP	2009-238687	A	15 October 2009	(Family: none)	
WO	2020/158051	A1	06 August 2020	US 2021/0273222 A1 paragraphs [0038]-[0163], fig. 1-6 EP 3920284 A1 CN 112204778 A	
JP	2013-510409	A	21 March 2013	WO 2011/057263 A1 paragraphs [0114]-[0151], fig. 1-16 US 2013/0048924 A1 CA 2779071 A1 CN 102754257 A	
JP	2022-114324	A	05 August 2022	US 2022/0238879 A1 paragraphs [0027]-[0078], fig. 2 CN 114792795 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; C01F 7/54(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; C01F7/54; H01B13/00 Z; H01M10/0562		
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）） H01B1/06; H01B13/00; C01F7/54; 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 1971-2023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		
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	JP 56-155018 A（株式会社日立製作所）01.12.1981（1981-12-01） 第2ページ左上欄6行-第5ページ右上欄12行	1-2, 5
A	第2ページ左上欄6行-第5ページ右上欄12行	3-4, 6-16
A	JP 2010-282948 A（トヨタ自動車株式会社）16.12.2010（2010-12-16） [0034]-[0133], 図1-9	3-4, 6-16
A	JP 2009-238687 A（国立大学法人九州大学）15.10.2009（2009-10-15） [0007]-[0026], 図1-9	3-4, 6-16
A	WO 2020/158051 A1（パナソニック株式会社）06.08.2020（2020-08-06） [0014]-[0142], 図1-6	3-4, 6-16
A	JP 2013-510409 A（ラトガース, ザ ステート ユニバーシティ オブ ニュージャージー）21.03.2013（2013-03-21） [0084]-[0115], 図1-16	3-4, 6-16
P, X	JP 2022-114324 A（本田技研工業株式会社）05.08.2022（2022-08-05） [0015]-[0063], 図2	1-2, 5, 12-13, 15-16
P, A	[0015]-[0063], 図2	3-4, 6-11, 14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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 22.06.2023		国際調査報告の発送日 04.07.2023
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） 木村 励 5G 4092 電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2023/015260

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	56-155018	A	01.12.1981	US 4367267 A col.2, 1.5-col.8, 1.22 EP 39220 A1	
JP	2010-282948	A	16.12.2010	WO 2010/125467 A1 [0032]-[0131], Figs.1-9 US 2012/0094185 A1 KR 10-2012-0016079 A CN 102414901 A	
JP	2009-238687	A	15.10.2009	(ファミリーなし)	
WO	2020/158051	A1	06.08.2020	US 2021/0273222 A1 [0038]-[0163], Figs.1-6 EP 3920284 A1 CN 112204778 A	
JP	2013-510409	A	21.03.2013	WO 2011/057263 A1 [0114]-[0151], Figs.1-16 US 2013/0048924 A1 CA 2779071 A1 CN 102754257 A	
JP	2022-114324	A	05.08.2022	US 2022/0238879 A1 [0027]-[0078], Fig.2 CN 114792795 A	