

(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14日(14.09.2023)



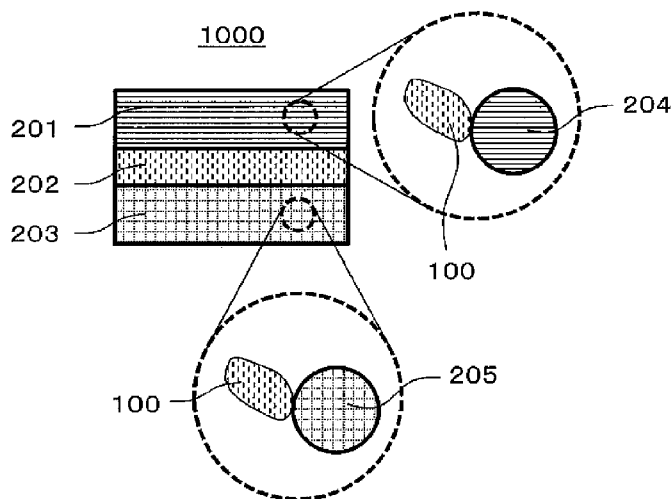
(10) 国際公開番号

WO 2023/171044 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01B 1/10 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042240
- (22) 国際出願日: 2022年11月14日(14.11.2022)
- (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 2022-038570 2022年3月11日(11.03.2022) 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 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 田中 良明 (TANAKA Yoshiaki). 林 洋平 (HAYASHI Yohei). 水野 敬太 (MIZUNO Keita).
- (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, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質材料およびそれを用いた電池



(57) Abstract: A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, M, A and X. M is at least one element selected from the group consisting of Nb, Ta, and Zr. A is at least one element selected from the group consisting of O and S. X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br and I. The solid electrolyte material according to the present disclosure has a Young's modulus of less than 23 GPa. A battery 1000 according to the present disclosure comprises a positive electrode 201, a negative electrode 203, and a solid electrolyte layer 202 provided between the positive electrode 201 and the negative electrode 203, and at least one selected from the group consisting of the positive electrode 201, the negative electrode 203, and the electrolyte layer 202 contains the solid electrolyte material according to the present disclosure.



WO 2023/171044 A1

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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本開示の固体電解質材料は、Li、M、A、およびXを含む。Mは、Nb、Ta、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。Aは、OおよびSからなる群より選択される少なくとも1つである。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。本開示の固体電解質材料は、23 GPa未満のヤング率を有する。本開示の電池1000は、正極201、負極203、および正極201と負極203との間に設けられた固体電解質層202、を備え、正極201、負極203、および電解質層202からなる群より選択される少なくとも1つは、本開示の固体電解質材料を含有する。

明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料およびそれを用いた電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料およびそれを用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、L i、M、O、およびXを含む固体電解質材料を開示している。Mは、N bおよびT aからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、Xは、C l、B r、およびIからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020/137153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、電極を形成した際に、材料自体のイオン伝導度を効率よく電極のイオン伝導度として発揮させることができる固体電解質材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の固体電解質材料は、L i、M、A、およびXを含む固体電解質材料であって、

Mは、N b、T a、およびZ rからなる群より選択される少なくとも1つであり、

Aは、OおよびSからなる群より選択される少なくとも1つであり、

Xは、F、C l、B r、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、

前記固体電解質材料は、23GPa未満のヤング率を有する。

発明の効果

[0006] 本開示は、電極を形成した際に、材料自体のイオン伝導度を効率よく電極のイオン伝導度として発揮させることができる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実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図2]図2は、第2実施形態による電極材料1100の断面図を示す。

[図3]図3は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられる加圧成形ダイス300の模式図を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。

[0009] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、Li、M、A、およびXを含む。Mは、Nb、Ta、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。Aは、OおよびSからなる群より選択される少なくとも1つである。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。第1実施形態による固体電解質材料は、23GPa未満のヤング率を有する。

[0010] 第1実施形態による固体電解質材料は、電極を形成した際に、材料自体のイオン伝導度を効率よく電極のイオン伝導度として発揮させることができる。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、電極構造因子を向上させる。

[0011] ここで、電極構造因子について説明する。電池の抵抗を低減するためには、正極もしくは負極のイオン伝導度（すなわち、有効イオン伝導度）を向上させる必要がある。有効イオン伝導度は、電極に使用される固体電解質材料のイオン伝導度だけでなく、例えば、(1)電極における固体電解質材料の曲折率、電極における固体電解質材料の空隙率（すなわち、固体電解質材料の緻密性）、および電極における固体電解質材料の粒界、等にも依存する。なお、曲折率は、電極の厚みに対する電極内の固体電解質材料のイオン伝導

経路長の比である。上記のような、電極内での固体電解質材料の構造に関する因子が、電極構造因子である。すなわち、有効イオン伝導度は、使用される固体電解質材料のイオン伝導度に加えて、電極構造因子にも依存する。電極構造因子は、固体電解質材料のイオン伝導度に対する有効イオン伝導度の比により評価される。つまり、電極構造因子が大きいほど、有効イオン伝導度は高くなる。

[0012] 第1実施形態による固体電解質材料は、23 GPa未満の低いヤング率を有する。このため、第1実施形態による固体電解質材料は、電極内での固体電解質材料の空隙率が低下するとともに、曲路率が向上する。その結果、第1実施形態による固体電解質材料を用いた電池の電極構造因子が大きくなり、有効イオン伝導度が向上する。したがって、第1実施形態による固体電解質材料を用いた電池は、低い電池抵抗を有する。

[0013] 第1実施形態による固体電解質材料のヤング率は、例えば、ナノインデンテーション法を用いて測定することができる。具体的には、ナノインデンテーション装置を用いて、粒子状の固体電解質材料の中から任意に選択した3個の粒子のヤング率を測定する。選択する粒子の粒径は、例えば1 μm から100 μm の範囲内とする。得られた測定値の平均値を算出することにより、ヤング率が求められる。なお、固体電解質材料のヤング率をナノインデンテーション法によって測定することが困難である場合（例えば、測定に適した粒径を有する粒子が選択できない等）、代替方法として、例えば固体電解質材料をペレット状に成形し、そのペレットを測定試料としてヤング率を測定することも可能である。

[0014] 第1実施形態による固体電解質材料は、想定される電池の使用温度範囲（例えば、 -30°C から 80°C の範囲）において、高いリチウムイオン伝導度を維持できる。したがって、第1実施形態による固体電解質材料が用いられた電池は、温度変化がある環境においても安定して動作することができる。想定される電池の使用温度範囲における高いリチウムイオン伝導度とは、例えば $1\text{ mS}/\text{cm}$ 以上である。

- [0015] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、M、A、およびXからなってもよい。ここで、「第1実施形態による固体電解質材料が、実質的に、Li、M、A、およびXからなる」とは、第1実施形態による固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、M、A、およびXの物質量の合計のモル比が、90%以上であることを意味する。一例として、当該モル比は、95%以上であってもよい。
- [0016] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料は、Li、M、A、およびXのみからなってもよい。
- [0017] 電極構造因子を向上させるために、第1実施形態による固体電解質材料は、20GPa以下のヤング率を有していてもよい。電極構造因子をさらに向上させるために、第1実施形態による固体電解質材料は、19.6GPa以下のヤング率を有していてもよい。
- [0018] 第1実施形態による固体電解質材料のヤング率の下限值は特には限定されないが、第1実施形態による固体電解質材料のヤング率は、例えば5GPa以上であってもよい。
- [0019] 電極構造因子を向上させるために、第1実施形態による固体電解質材料は、10.8GPa以上かつ19.6GPa以下のヤング率を有していてもよい。
- [0020] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Xは、Clを含んでもよい。Xは、Clであってもよい。
- [0021] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Aは、Oを含んでもよい。Aは、Oであってもよい。
- [0022] 固体電解質材料のイオン伝導性をさらに高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Aは、OおよびSの両方を含んでもよい。すなわち、Aは、OおよびSであってもよい。

- [0023] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Mに対するLiのモル比は、0.60以上3.0以下であってもよく、0.90以上かつ2.0以下であってもよい。
- [0024] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Xに対するOのモル比は、0.05以上0.35以下であってもよい。
- [0025] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Aは、Sを含み、かつ、Mに対するSのモル比は、0.1以上かつ0.7以下であってもよい。
- [0026] 第1実施形態による固体電解質材料の形状は、限定されない。当該形状の例は、針状、球状、および楕円球状である。第1実施形態による固体電解質材料は、粒子であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、ペレットまたは板の形状を有するように形成されてもよい。
- [0027] 第1実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、0.1 μm 以上かつ100 μm 以下のメジアン径を有していてもよいし、0.5 μm 以上かつ10 μm 以下のメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料および他の材料が良好に分散し得る。粒子のメジアン径は、体積基準の粒度分布における体積累積50%に相当する粒径（ d_{50} ）を意味する。体積基準の粒度分布は、レーザー回折測定装置または画像解析装置により測定され得る。
- [0028] 第1実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、当該固体電解質材料は、活物質よりも小さいメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料および活物質が良好な分散状態を形成できる。
- [0029] <固体電解質材料の製造方法>
第1実施形態による固体電解質材料は、下記の方法により製造され得る。
- [0030] 目的の組成を有するように、原料粉が用意される。原料粉の例は、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、または酸ハロゲン化物である。
- [0031] 一例として、Li、M、A、およびXから構成される固体電解質材料にお

いて、MがTaであり、AがOであり、XがClであり、原料混合時のモル比Li/Mおよびモル比A/Xが、それぞれ、1.0および0.2である場合、LiOHおよびTaCl₅が、LiOH:TaCl₅=1:1のモル比で混合される。原料粉の選択により、MおよびXが決定される。原料粉の混合比を適宜選択することにより、Li/M、およびA/Xのモル比が調整される。

[0032] 原料粉の混合物を遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に（メカノケミカルミリングの方法により）互いに反応させ、反応物を得られる。

[0033] メカノケミカルミリングにおいて原料粉に与えるエネルギーを小さくすることにより、得られる固体電解質材料のヤング率が小さくなり得る。すなわち、合成時に原料粉に与えるエネルギーを調整することによって、得られる固体電解質材料のヤング率を所望の範囲に制御することができる。原料粉に与えるエネルギーの大きさは、ミリング処理における回転速度、または使用する粉砕メディアの材質あるいはサイズにより調整できる。

[0034] 固体電解質材料の組成は、例えば、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフィー法、不活性ガス溶融-赤外線吸収法、またはEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 法により決定される。

[0035] (第2実施形態)

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

[0036] 第2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配置されている。正極、電解質層、および負極からなる群より選択される少なくとも1つは、第1実施形態による固体電解質材料を含有する。

[0037] 第2実施形態による電池は、優れた充放電特性を有する。

[0038] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

- [0039] 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の間に配置されている。
- [0040] 正極201は、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100を含有する。
- [0041] 電解質層202は、電解質材料を含有する。電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。
- [0042] 負極203は、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100を含有する。
- [0043] 固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料を含む粒子である。固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子とは、モル比で最も多く含まれる成分が第1実施形態による固体電解質材料である粒子を意味する。固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料からなる粒子であってもよい。
- [0044] 正極201は、リチウムイオンのような金属イオンを吸蔵および放出可能な材料を含有する。正極201は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子204）を含有する。
- [0045] 正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、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、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、または $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ である。
- [0046] 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。ここで、A、B、およびCは、いずれも元素を表す。
- [0047] 電池のコストおよび安全性の観点から、正極活物質としてリン酸リチウムが用いられてもよい。

- [0048] 正極201が第1実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ、XがI（すなわち、ヨウ素）含む場合、正極活物質としてリン酸鉄リチウムが使用されてもよい。Iを含む第1実施形態による固体電解質材料は酸化されやすい。正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いれば、固体電解質材料の酸化反応が抑制される。すなわち、低いリチウムイオン伝導性を有する酸化層が形成されることが抑制される。その結果、電池が高い充放電効率を有する。
- [0049] 正極201は、第1実施形態による固体電解質材料だけでなく、正極活物質として遷移金属オキシフッ化物をも含有していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料は遷移金属フッ化物によりフッ化されても、抵抗層が形成されにくい。その結果、電池が高い充放電効率を有する。
- [0050] 遷移金属オキシフッ化物は、酸素およびフッ素を含有する。一例として、遷移金属オキシフッ化物は、組成式 $Li_pMe_qO_mF_n$ により表される化合物であってもよい。ここで、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Al、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、およびPからなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、かつ以下の数式： $0.5 \leq p \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq q \leq 1.0$ 、 $1 \leq m < 2$ 、および $0 < n \leq 1$ が充足される。このような遷移金属オキシフッ化物の例は、 $Li_{1.05}(Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.3})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$ である。
- [0051] 正極活物質粒子204は、 $0.1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質粒子204が $0.1 \mu m$ 以上のメジアン径を有する場合、正極201において、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質粒子204が $100 \mu m$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質粒子204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。
- [0052] 正極活物質粒子204は、固体電解質粒子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、正極活物質粒子204および固体電解質

粒子100が良好な分散状態を形成できる。

- [0053] 電池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、正極活物質粒子204の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する正極活物質粒子204の体積の比は、0.30以上かつ0.95以下であってもよい。
- [0054] 図2は、第2実施形態による電極材料1100の断面図を示す。電極材料1100は、例えば、正極201に含まれる。電極活物質粒子206が固体電解質粒子100と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子206の表面には、被覆層216が形成されてもよい。これにより、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。被覆層216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。
- [0055] 固体電解質粒子100が硫化物固体電解質である場合、被覆材料は、第1実施形態による固体電解質材料であり、かつXはClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種の元素であってもよい。このような第1実施形態による固体電解質材料は、硫化物固体電解質よりも酸化されにくい。その結果、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。
- [0056] 固体電解質粒子100が第1実施形態による固体電解質材料であり、かつXがIを含む場合、被覆材料は、第1実施形態による固体電解質材料であり、かつ、XはClおよびBrからなる群より選択される少なくとも1種の元素であってもよい。Iを含まない第1実施形態による固体電解質材料は、Iを含む第1実施形態による固体電解質材料よりも酸化されにくい。その結果、電池が高い充放電効率を有する。
- [0057] 固体電解質粒子100が第1実施形態による固体電解質材料であり、かつXがIを含む場合、被覆材料は、酸化物固体電解質を含んでもよい。当該酸化物固体電解質は、高電位でも優れた安定性を有するニオブ酸リチウムであってもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。
- [0058] 正極201は、第1正極活物質を含有する第1正極層および第2正極活物質を含有する第2正極層からなってもよい。ここで、第2正極層は、第

1 正極層および電解質層 202 の間に配置され、第 1 正極層および第 2 正極層は、I を含む第 1 実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ第 2 正極活物質の表面には、被覆層 216 が形成される。以上の構成によれば、電解質層 202 に含まれる第 1 実施形態による固体電解質材料が、第 2 正極活物質により酸化されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充電容量を有する。被覆層 206 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、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。ただし、被覆材料がハロゲン化物固体電解質である場合、ハロゲン元素として I を含まない。第 1 正極活物質は、第 2 正極活物質と同じ材料であってもよいし、あるいは第 2 正極活物質と異なる材料であってもよい。

[0059] 電池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 μm 以上かつ 500 μm 以下の厚みを有していてもよい。

[0060] 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、固体電解質材料である。電解質層 202 は、固体電解質層であってもよい。電解質層 202 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料を含有してもよい。電解質層 202 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料のみからなってもよい。

[0061] 電解質層 202 に含まれる固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料のみから構成されていてもよい。第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、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一種の元素である。

[0062] 以下、第 1 実施形態による固体電解質材料は、第 1 固体電解質材料と呼ばれる。第 1 実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料は、第 2 固体電解質材料と呼ばれる。

[0063] 電解質層 202 は、第 1 固体電解質材料だけでなく、第 2 固体電解質材料をも含有していてもよい。第 1 固体電解質材料および第 2 固体電解質材料は

、均一に分散していてもよい。

[0064] 電解質層202は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が $1\ \mu\text{m}$ 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 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0065] 電解質層202および負極203の間に、別の電解質層がさらに設けられてもよい。例えば、電解質層202が第1固体電解質材料を含む場合、当該固体電解質材料の高いイオン伝導性をより安定して維持するために、当該固体電解質材料よりも電気化学的に安定な別の固体電解質材料から構成された電解質層がさらに設けられてもよい。

[0066] 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。負極203は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子205）を含有する。

[0067] 負極活物質の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。金属材料は、単体の金属であってもよいし、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。

[0068] 負極活物質は、負極203に含まれる固体電解質材料の耐還元性をもとに選択されてもよい。負極203が第1固体電解質材料を含有する場合、負極活物質として、リチウムに対して $0.27\ \text{V}$ 以上でリチウムイオンを吸蔵かつ放出可能な材料が使用されてもよい。負極活物質がこのような材料であれば、負極203に含まれる第1固体電解質材料が還元されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充放電効率を有する。当該材料の例は、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、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、または TiO_2 である。

- [0069] 負極活物質粒子205は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質粒子205が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、負極203において、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質粒子205が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質粒子205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。
- [0070] 負極活物質粒子205は、固体電解質粒子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、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好な分散状態を形成できる。
- [0071] 電池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、負極活物質粒子205の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する負極活物質粒子205の体積の比は、 0.30 以上かつ 0.95 以下であってもよい。
- [0072] 図2に示される電極材料1100は、負極203に含有されてもよい。固体電解質粒子100が負極活物質（すなわち、電極活物質粒子206）と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子206の表面には、被覆層216が形成されてもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。被覆層216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、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。
- [0073] 固体電解質粒子100が第1固体電解質材料である場合、被覆材料は硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、または高分子固体電解質であってもよい。硫化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ である。酸化物固体電解質の例は、リン酸三リチウムである。高分子固体電解質の例は、ポリエチレンオキシドおよびリチウム塩の複合化合物である。このような高分子固体電解質の例は、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドである。
- [0074] 電池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、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0075] 正極201、電解質層202、および負極203から選択される少なくとも1つは、イオン伝導性を高める目的で、第2固体電解質材料を含有していてもよい。第2固体電解質材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、または有機ポリマー固体電解質である。

[0076] 本開示において、「硫化物固体電解質」は、硫黄を含有する固体電解質を意味する。「酸化物固体電解質」は、酸素を含有する固体電解質を意味する。酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオン（ただし、硫黄アニオンおよびハロゲンアニオンは除く）を含有していてもよい。「ハロゲン化物固体電解質」は、ハロゲン元素を含有し、かつ、硫黄を含有しない固体電解質を意味する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素だけでなく、酸素を含有していてもよい。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_a\text{Me}'_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ により表される化合物である。ここで、数式： $a+mb+3c=6$ 、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種の元素である。mの値は、Me'の価数を表す。

[0080] 「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。Me'は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群より選択される少なくとも1つの元素であってもよい。

[0081] ハロゲン化物固体電解質の例は、 Li_3YCl_6 または Li_3YBr_6 である。

[0082] 電解質層202が第1固体電解質材料を含有する場合、負極203は、硫化物固体電解質を含有していてもよい。これにより、負極活物質に対して電気化学的に安定な硫化物固体電解質が、第1固体電解質材料および負極活物質が互いに接触することを抑制する。その結果、電池が低い内部抵抗を有する。

[0083] 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。高分子化合物は、エチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有することができるため、より高いイオン導電率を有する。

[0084] 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。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0085] 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する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有して

いてもよい。

[0086] 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。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-ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒の例は、1, 2-ジメトキシエタン、または1, 2-ジエトキシエタンである。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。あるいは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0087] 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。あるいは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/l /リットル以上 2 mol/l /リットル以下の範囲にある。

[0088] 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。

- [0089] 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、
(i i) 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
(i i i) 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。
- [0090] 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。
- [0091] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。
- [0092] 正極201、電解質層202、および負極203から選択される少なくと
も1つは、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤を含有していてもよ
い。
- [0093] 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、ポリエーテルサルフォン、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。結着剤として、共重合体が使用されてもよい。当
該結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキ
サフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニ
リデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフル

オロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択された2種以上の材料の共重合体である。上記の材料から選択された2種以上の混合物が使用されてもよい。

[0094] 正極201および負極203から選択される少なくとも1つは、電子伝導性を高めるために、導電助剤を含有していてもよい。

[0095] 導電助剤の例は、

(i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、

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

(iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

(iv) フッ化カーボン、

(v) アルミニウムのような金属粉末類、

(vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、

(vii) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

(viii) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物

である。低コスト化のために、上記(i)または(ii)の導電助剤が使用されてもよい。

[0096] 第2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。

実施例

[0097] 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。

[0098] (実施例1)

[固体電解質材料の作製]

−30℃以下の露点を有するドライ雰囲気（以下、「ドライ雰囲気」という）中で、原料粉としてLiOH、LiCl、およびTaCl₅が、LiOH : LiCl : TaCl₅ = 0.8 : 0.1 : 1.0のモル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉碎および混合されて、混合粉が得られ

た。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、24時間、500rpmでミリング処理された。このようにして、実施例1による固体電解質材料が得られた。モル比Li/Mは0.9であり、O/Xは0.19であった。なお、モル比Li/MおよびO/Xは、LiおよびMがICP発光分光分析法、Xがイオンクロマトグラフィー法、Oが不活性ガス溶融-赤外線吸収法、によってそれぞれ測定された。組成の測定に用いられた装置は、ICP発光分光分析装置、イオンクロマトグラフ装置、および酸素分析装置であった。

[0099] [イオン伝導度の評価]

図3は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられた加圧成形ダイス300の模式図を示す。

[0100] 加圧成形ダイス300は、パンチ上部301、枠型302、およびパンチ下部303を具備していた。枠型302は、絶縁性のポリカーボネートから形成されていた。パンチ上部301およびパンチ下部303は、いずれも電子伝導性のステンレスから形成されていた。

[0101] 図3に示される加圧成形ダイス300を用いて、下記の方法により、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。

[0102] ドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末（すなわち、図3において固体電解質材料の粉末101）が加圧成形ダイス300の内部に充填された。加圧成形ダイス300の内部で、実施例1による固体電解質材料に、パンチ上部301を用いて300MPaの圧力が印加された。

[0103] 圧力が印加されたまま、パンチ上部301およびパンチ下部303を介して、周波数応答アナライザを搭載したポテンショスタット（Princeton Applied Research社 VersaSTAT4）に接続された。パンチ上部301は、作用極および電位測定用端子に接続された。パンチ下部303は、対極および参照極に接続された。電気化学的インピーダンス測定法により、室温において、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。その結果、22℃で測定されたイオン伝導度は、5.6mS/cmであった。

[0104] [有効イオン伝導度の評価]

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料および正極活物質である LiCoO_2 が、75:25の体積比率となるように用意された。これらの材料が乳鉢中で混合され、混合物が得られた。

[0105] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の硫化物固体電解質、上記の混合物、および $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の硫化物固体電解質が、この順に積層された。次いで、この積層体に360MPaの圧力が印加された。このようにして、硫化物固体電解質の層に挟まれた実施例1による固体電解質材料を含む電極が作製された。

[0106] 次に、当該電極の上下に、Li金属箔が積層された。この積層体に80MPaの圧力が印加され、有効イオン伝導度測定用のセルが形成された。

[0107] 当該セルに電圧を印加し、検出される電流量からセルの抵抗値を求めた。次いで、当該抵抗値の逆数から伝導度を算出した。得られた伝導度から、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ の硫化物固体電解質の伝導度を差し引くことで、実施例1による固体電解質材料を含む電極の有効イオン伝導度が測定された。その結果、22℃で測定された有効イオン伝導度は、0.52mS/cmであった。イオン伝導度に対する有効イオン伝導度の比である、電極構造因子は、0.09であった。

[0108] [ヤング率の評価]

固体電解質材料のヤング率は、ナノインデントー（Bruker社製，TI980）を用いて測定された荷重変位曲線から算出された。

[0109] その結果、実施例1による固体電解質材料のヤング率は、10.8GPaであった。

[0110] （実施例2から3および比較例1から2）

[固体電解質材料の作製]

実施例2では、原料粉として Li_2O 、 LiOH 、 ZrCl_4 、および Li_2S が、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{LiOH}:\text{ZrCl}_4:\text{Li}_2\text{S}=0.7:0.2:1.0:0.$

2のモル比となるように用意された。得られた固体電解質材料の組成を実施例1と同様の方法で分析し、分析された組成からモル比 Li/M 、 O/X 、および S/M が求められた。モル比 Li/M は2.0であり、 O/X は0.20であり、 S/M は0.2であった。

[0111] 実施例3では、原料粉として $LiOH$ および $TaCl_5$ が、 $LiOH : TaCl_5 = 0.9 : 1.0$ のモル比となるように用意された。得られた固体電解質材料の組成を実施例1と同様の方法で分析し、分析された組成からモル比 Li/M および O/X が求められた。モル比 Li/M は0.9であり、 O/X は0.23であった。

[0112] 上記の事項以外は、実施例1と同様にして、実施例2から3による固体電解質材料が得られた。

[0113] 比較例1では、原料粉として $LiOH$ および $TaCl_5$ が、 $LiOH : TaCl_5 = 0.9 : 1.0$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉砕および混合されて、混合粉が得られた。得られた混合粉が、230℃で3時間焼成された。得られた焼成物は、メノウ製乳鉢中で粉砕された。このようにして、比較例1による固体電解質材料が得られた。得られた固体電解質材料の組成を実施例1と同様の方法で分析し、分析された組成からモル比 Li/M および O/X が求められた。モル比 Li/M は0.9であり、 O/X は0.22であった。

[0114] 比較例2では、原料粉として $LiOH$ および $TaCl_5$ が、 $LiOH : TaCl_5 = 0.9 : 1.0$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉砕および混合されて、混合粉が得られた。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、24時間、600rpmでミリング処理された。このようにして、比較例2による固体電解質材料が得られた。得られた固体電解質材料の組成を実施例1と同様の方法で分析し、分析された組成からモル比 Li/M および O/X が求められた。モル比 Li/M は0.9であり、 O/X は0.25であった。

[0115] [イオン伝導度の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 3 および比較例 1 から 2 による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。測定結果は表 1 に示される。

[0116] [有効イオン伝導度の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 3 および比較例 1 から 2 による固体電解質材料の有効イオン伝導度が算出された。測定結果は表 1 に示される。

[0117] イオン伝導度に対する有効イオン伝導度の比である電極構造因子についても、表 1 に示される。

[0118] [ヤング率の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 3 および比較例 1 から 2 による固体電解質材料のヤング率が測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0119] [表1]

	構成元素	ヤング率 (GPa)	電極構造因子	イオン伝導度 (mS/cm)	有効イオン伝導度 (mS/cm)
実施例1	Li, Ta, O, Cl	10.8	0.09	5.6	0.52
実施例2	Li, Zr, O, S, Cl	17.8	0.08	2.1	0.18
実施例3	Li, Ta, O, Cl	19.6	0.06	6.5	0.42
比較例2	Li, Ta, O, Cl	23.0	0.04	3.0	0.13
比較例1	Li, Ta, O, Cl	26.1	0.04	5.0	0.25

[0120] (考察)

表 1 から明らかなように、実施例 1 から 3 による固体電解質材料は、イオン伝導度に対する有効イオン伝導度の比、すなわち電極構造因子が大きい。

[0121] 実施例 1 から 3 を比較例 1 から 2 と比較すると明らかなように、ヤング率が大きいと、電極構造因子が小さくなる。

[0122] 固体電解質材料の作製条件を変化させることで、固体電解質材料のヤング率を制御できることを見出した。比較例 1 のように、遊星ボールミルで処理した後、熱処理することで作製された固体電解質材料は、高いヤング率を有する。また、比較例 2 のように、遊星ボールミルの投入エネルギーを増加させることで作製された固体電解質材料も、高いヤング率を有する。

[0123] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、大きな電極構造因子を実現し得るため、優れた充放電特性を有する電池を提供するために適切である。

産業上の利用可能性

[0124] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池において利用される。

符号の説明

- [0125] 100 固体電解質粒子
- 101 固体電解質材料の粉末
- 201 正極
- 202 電解質層
- 203 負極
- 204 正極活物質粒子
- 205 負極活物質粒子
- 206 電極活物質粒子
- 216 被覆層
- 300 加圧成形ダイス
- 301 パンチ上部
- 302 枠型
- 303 パンチ下部
- 1000 電池
- 1100 電極材料

請求の範囲

- [請求項1] Li、M、A、およびXを含む固体電解質材料であって、
Mは、Nb、Ta、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つであり、
Aは、OおよびSからなる群より選択される少なくとも1つであり、
、
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、
前記固体電解質材料は、23 GPa未満のヤング率を有する、
固体電解質材料。
- [請求項2] Xは、Clを含む、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] Aは、Oを含む、
請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] Aは、OおよびSである、
請求項3に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 20 GPa以下のヤング率を有する、
請求項1から4のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 10.8 GPa以上かつ19.6 GPa以下のヤング率を有する、
請求項5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] Mに対するLiのモル比は、0.60以上3.0以下である、
請求項1から6のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] Mに対するLiのモル比は、0.90以上かつ2.0以下である、
請求項7に記載の固体電解質材料。
- [請求項9] Xに対するOのモル比は、0.05以上0.35以下である、
請求項3に記載の固体電解質材料。
- [請求項10] Aは、Sを含み、かつ
Mに対するSのモル比は、0.1以上かつ0.7以下である、

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項11]

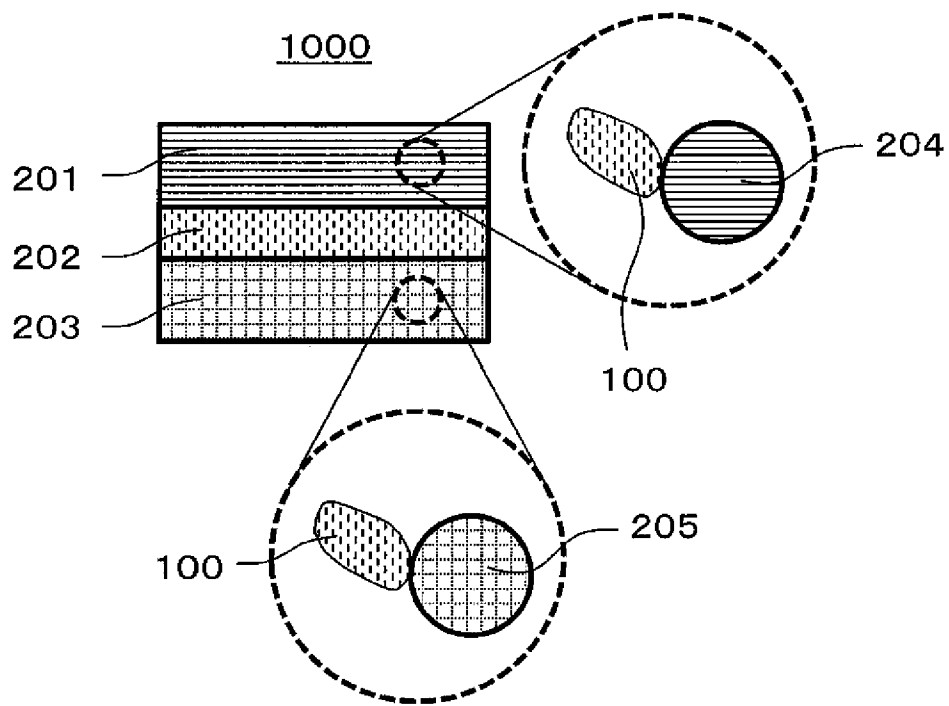
正極、

負極、および

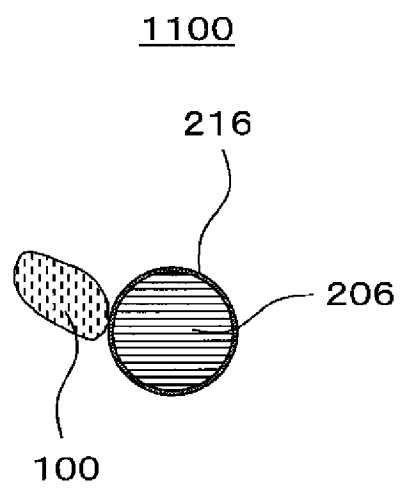
前記正極および前記負極の間に設けられた電解質層、
を備え、

前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択される少なくとも 1 つは、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の固体電解質材料を含有する、
電池。

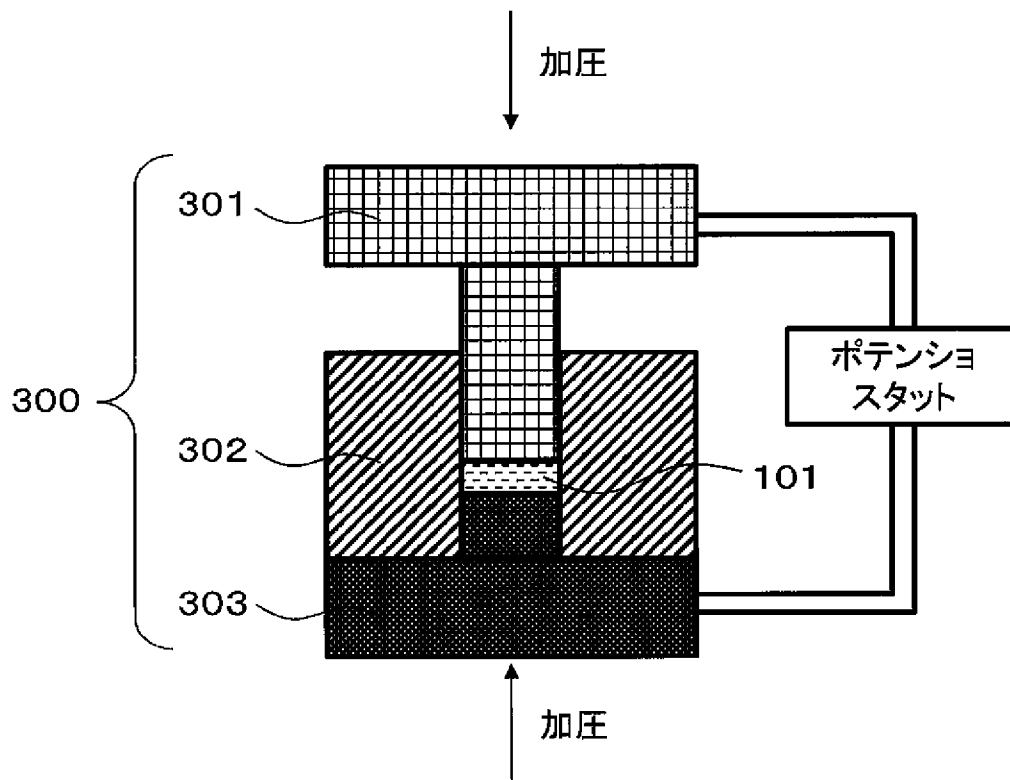
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/08</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/10</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01B1/08; H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052; 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; H01B1/08; H01B1/10; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/024785 A1 (TDK CORP) 11 February 2021 (2021-02-11) paragraphs [0074], [0083], [0090]-[0094]	1-3, 5-9, 11
X	WO 2021/261558 A1 (TDK CORP) 30 December 2021 (2021-12-30) paragraphs [0057], [0067], [0094]-[0099]	1-8, 10-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 December 2022		Date of mailing of the international search report 17 January 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/042240

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/024785 A1	11 February 2021	US 2022/0246983 A1 paragraphs [0146], [0158]- [0165], table 5	
WO 2021/261558 A1	30 December 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01B 1/10(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: H01B1/06 A; H01B1/08; H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M10/052; 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>H01B1/06; H01B1/08; H01B1/10; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/024785 A1 (TDK株式会社) 11.02.2021 (2021-02-11) [0074], [0083], [0090]-[0094]</td> <td>1-3, 5-9, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/261558 A1 (TDK株式会社) 30.12.2021 (2021-12-30) [0057], [0067], [0094]-[0099]</td> <td>1-8, 10-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2021/024785 A1 (TDK株式会社) 11.02.2021 (2021-02-11) [0074], [0083], [0090]-[0094]	1-3, 5-9, 11	X	WO 2021/261558 A1 (TDK株式会社) 30.12.2021 (2021-12-30) [0057], [0067], [0094]-[0099]	1-8, 10-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	WO 2021/024785 A1 (TDK株式会社) 11.02.2021 (2021-02-11) [0074], [0083], [0090]-[0094]	1-3, 5-9, 11									
X	WO 2021/261558 A1 (TDK株式会社) 30.12.2021 (2021-12-30) [0057], [0067], [0094]-[0099]	1-8, 10-11									
<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>“&” 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>28. 12. 2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17. 01. 2023</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中嶋 久雄 5G 1790</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3526</p>										

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/042240

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/024785 A1	11.02.2021	US 2022/0246983 A1 [0146], [0158]-[0165], TABLE5	
WO 2021/261558 A1	30.12.2021	(ファミリーなし)	