

(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3月23日(23.03.2023)



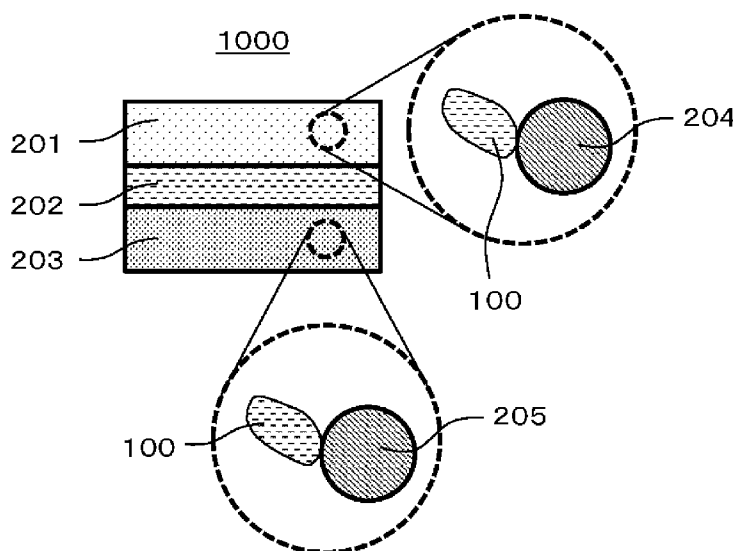
(10) 国際公開番号

WO 2023/042560 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01B 1/06* (2006.01)      *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01B 13/00* (2006.01)      *H01M 10/0562* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029612
- (22) 国際出願日: 2022年8月2日(02.08.2022)
- (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 2021-150520 2021年9月15日(15.09.2021) 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: 境田 真志(SAKAIDA Masashi).
- (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,

(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, Ti, Al and F. The solid electrolyte material has a specific surface area of  $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$  or more. A battery 1000 according to the present disclosure comprises a positive electrode 201, a negative electrode 203, and an electrolyte layer 202 that is arranged between the positive electrode 201 and the negative electrode 203; and at least one member that is 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.

(57) 要約: 本開示の固体電解質材料は、Li、Ti、Al、およびFを含む。固体電解質材料の比表面積は、 $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。本開示の電池1000は、正極201、負極203、および正極201および負極203の間に設けられている電解質層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。

WO 2023/042560 A1

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, 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, 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： 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、硫化物固体電解質を用いた全固体電池を開示している。

[0003] 特許文献2は、フッ化物固体電解質材料としてLiBF<sub>4</sub>を開示している。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-129312号公報

特許文献2：特開2008-277170号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の目的は、リチウムイオン伝導に適しており、かつ他の材料との接触性を向上させた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

[0006] 本開示の固体電解質材料は、

Li、Ti、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、  
前記固体電解質材料の比表面積が、5.7 m<sup>2</sup>/g以上である。

### 発明の効果

[0007] 本開示は、リチウムイオン伝導に適しており、かつ他の材料との接触性を向上させた固体電解質材料を提供する。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

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

[図3]図3は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定により得られたC o l e - C o l eプロットを示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1および比較例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0009] 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。

[0010] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、L i、T i、A l、およびFを含む。第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。ここで、本開示における固体電解質材料の比表面積とは、B E T法により求められる比表面積を意味する。

[0011] 第1実施形態による固体電解質材料は、リチウムイオン伝導に適しており、かつ他の材料との良好な接触性を有する。したがって、第1実施形態による固体電解質材料は、他の材料との界面の抵抗を低減することができる。他の材料とは、例えば、活物質である。

[0012] 一般に、リチウムイオン二次電池に用いられる活物質として、多結晶体が使用される。活物質の表面は、平坦ではなく、小さな溝またはくぼみなどの凹凸を有することが多い。電解液系の電池と異なり、全固体電池においては、電池の抵抗を低減するために、活物質と固体電解質との接触性を向上させることが望まれる。そのためには、活物質の凹凸形状に合わせて、圧縮などにより固体電解質が変形する必要がある。しかし、固体電解質の表面が平坦で、かつ固体電解質の粒径が大きい場合、活物質表面の凸部にプレス時の圧力が集中してしまい、凹部の内部まで良好な接触性が得られない。一方、活物質表面の凹部よりも固体電解質の粒径が小さい場合は、凹部に入り込んだ状態で圧力がかかるため、良好な接触性が得られる。また、固体電解質表面に凹凸がある場合も、表面が平坦である場合に比べると、活物質表面の凹部の内部に固体電解質が入り込みやすくなるため、固体電解質と活物質との良好な接触性を実現しやすくなる。粒径が小さい、または表面に凹凸がある、

ということは、比表面積が大きいことを意味する。つまり、比表面積が大きい固体電解質は、活物質との良好な接触性を実現しやすい。その結果、電池の抵抗を低減することができ、例えば電池の充放電特性を向上させることができる。

[0013] 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得るために用いられ得る。当該電池の例は、全固体電池である。全固体電池は、一次電池でもよく、あるいは二次電池でもよい。

[0014] 第1実施形態による固体電解質材料は、硫黄を含有しないことが望ましい。硫黄を含有しない固体電解質材料は、大気に曝露されても硫化水素が発生しないので、安全性に優れる。特許文献1に開示された硫化物固体電解質は、大気中に曝露されると、硫化水素が発生し得る。

[0015] 第1実施形態による固体電解質材料は、Fを含有するため、高い耐酸化性を有し得る。これは、Fが高い酸化還元電位を有するためである。一方、Fは高い電気陰性度を有するため、Liとの結合が比較的強い。その結果、通常、LiおよびFを含有する固体電解質材料のリチウムイオン伝導性は低くなる。例えば、特許文献2に開示された $\text{LiBF}_4$ は、 $6.67 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ の低いイオン伝導度を有する。これに対し、第1実施形態による固体電解質材料は、LiおよびFに加えて、さらにTiおよびAlを含むことにより、例えば $7 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有することができる。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、リチウムイオン伝導に適している。

[0016] 第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくてもよく、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $53.38 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0017] 第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $8.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $8.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

[0018] 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、F以外のアニオンをさらに含んでいてもよい。当該アニオン

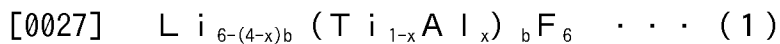
の例は、C l、B r、I、O、またはS eである。

- [0019] 固体電解質材料の耐酸化性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料を構成するアニオンの物質量の合計に対するFの物質量の比は、0.50以上かつ1.0以下であってもよい。
- [0020] 固体電解質材料の耐酸化性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を構成するアニオンは、Fのみであってもよい。すなわち、上記物質量の比は、1.0であってもよい。
- [0021] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、L i、T i、A l、およびF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、L i、T i、A l、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、L i、T i、A l、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。第1実施形態による固体電解質材料は、L i、T i、A l、およびFのみからなってもよい。
- [0022] 第1実施形態による固体電解質材料は、Z rをさらに含んでもよい。
- [0023] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、L i、T i、Z r、A l、およびF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、L i、T i、Z r、A l、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、L i、T i、Z r、A l、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。第1実施形態による固体電解質材料は、L i、T i、Z r、A l、およびFのみからなってもよい。
- [0024] 第1実施形態による固体電解質材料は、不可避免的に混入される元素を含有していてもよい。当該元素の例は、水素、酸素、または窒素である。このような元素は、固体電解質材料の原料粉、または、固体電解質材料を製造ある

いは保管するための雰囲気中に存在し得る。

[0025] 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では、TiおよびAlの物質量の合計に対するLiの物質量の比は、1.12以上かつ5.07以下であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料がZrをさらに含む場合、Ti、Zr、およびAlの物質量の合計に対するLiの物質量の比は、1.12以上かつ5.07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は、以下の組成式(1)により表される材料であってもよい。



式(1)において、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される。このような組成を有する固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0028] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、式(1)において、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ が充足されてもよく、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ が充足されてもよい。

[0029] 式(1)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95、および0.99の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0030] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、式(1)において、 $0.7 \leq b \leq 1.3$ が充足されてもよく、 $0.9 \leq b \leq 1.04$ が充足されてもよい。

[0031] 式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2、および1.3の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0032] 第1実施形態による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{F}_6$ であってもよい。

[0033] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(2)により表される材料であってもよい。

[0034]  $Li_{6-(4-x)b} (Ti_{1-x-y} Zr_y Al_x)_b F_6 \cdots (2)$

式(2)において、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される。このような組成を有する固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0035] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、式(2)において、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ が充足されてもよく、 $0.2 \leq x \leq 0.95$ が充足されてもよく、 $0.7 \leq x \leq 0.8$ が充足されてもよい。

[0036] 式(2)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0.01、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95、および0.99の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0037] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、式(2)において、 $0.01 \leq y \leq 0.99$ が充足されてもよく、 $0.05 \leq y \leq 0.8$ が充足されてもよく、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ が充足されてもよい。

[0038] 式(2)におけるyの範囲の上限値および下限値は、0.01、0.1、0.15、0.2、0.4、0.5、0.5、0.7、0.8、0.95、および0.99の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0039] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、式(2)において、 $0.7 \leq b \leq 1.3$ が充足されてもよく、 $0.9 \leq b \leq 1.04$ が充足されてもよい。

[0040] 式(2)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0.7、0.8、0.9、0.96、1、1.04、1.1、1.2、および1.3の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定され得る。

[0041] 第1実施形態による固体電解質材料は、 $Li_{2.7}Ti_{0.1}Zr_{0.2}Al_{0.7}F_6$ 、 $Li_{2.7}Ti_{0.2}Zr_{0.1}Al_{0.7}F_6$ 、または $Li_{2.8}Ti_{0.05}Zr_{0.15}Al_{0.8}F_6$ であってもよい。

[0042] 第1実施形態による固体電解質材料は、結晶質であってもよく、あるいは非晶質であってもよい。

- [0043] 第1実施形態による固体電解質材料は、式(1)または式(2)で表される結晶相を含んでいてもよい。
- [0044] 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、または楕円球状である。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していてもよい。
- [0045] <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、例えば、下記の方法により製造される。
- [0046] 目的とする組成を有するように秤量された複数のハロゲン化物の原料粉と有機溶媒とを混合装置内で微粉化しながら混合する。
- [0047] 一例として、目的とされる組成が $Li_{2.7}Ti_{0.3}Al_{0.7}F_6$ である場合、 $LiF$ 、 $TiF_4$ 、および $AlF_3$ が、2.7:0.3:0.7程度のモル比で用意される。合成プロセスにおいて生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調整されたモル比で原料粉が用意されてもよい。原料粉と有機溶媒とを、遊星ボールミルのような混合装置内に投入し、微粉化しながら混合する。すなわち、湿式ボールミルによる処理を行う。原料粉は、混合装置内に投入する前に混合されていてもよい。
- [0048] 混合後にボールを分離すると、粒子が分散したスラリーが得られる。使用した有機溶媒の沸点に応じた温度でスラリーを乾燥すると、固体物が得られる。この固体物を乳鉢で粉砕することで反応物が得られる。
- [0049] 湿式による微粉化を行うことによって、微粉化による生成物の小粒径化が実現できる。すなわち、固体電解質材料の比表面積を向上させることができる。
- [0050] 上記スラリーを乾燥して得られた固体物は、有機溶媒に溶解および再結晶化させることにより、さらに粒径を小さくすることも期待できる。あるいは、固体電解質材料の原料粉を有機溶媒に溶解および再結晶化させて粒径を小さくした後に、湿式ボールミルによる処理を行ってもよい。

- [0051] 上記スラリーを乾燥して得られた固体物は、真空中または不活性雰囲気中で焼成されてもよい。焼成は、例えば、100℃以上かつ300℃以下で、1時間以上行われる。焼成における組成変化を抑制するために、石英管のような密閉容器内で焼成を行ってもよい。
- [0052] 以上のように、固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物と、溶媒と、を含む混合物を粉碎する湿式粉碎を行うことで、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。
- [0053] 固体電解質材料の比表面積を高めるために、湿式ボールミルで使用するボールの粒径を小さくしてもよい。あるいは、湿式ボールミルで使用するボールの量を増やしてもよい。あるいは、湿式ボールミルによる処理時間を長くしてもよい。
- [0054] 湿式ボールミルに使用する溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、およびテトラリンからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。溶媒の誘電率の観点から、溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が使用されてもよい。
- [0055] （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。
- [0056] 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設けられている。
- [0057] 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。
- [0058] 第2実施形態による電池は、第1実施形態による固体電解質材料を含有するため、優れた充放電特性を有する。
- [0059] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。
- [0060] 第2実施形態による電池1000は、正極201、電解質層202、および負極203を備える。電解質層202は、正極201および負極203の間に設けられている。

- [0061] 正極201は、正極活物質204および固体電解質100を含有する。
- [0062] 電解質層202は、電解質材料を含有する。
- [0063] 負極203は、負極活物質205および固体電解質100を含有する。
- [0064] 固体電解質100は、例えば、第1実施形態による固体電解質材料を含む。固体電解質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。
- [0065] 正極201は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、正極活物質204である。
- [0066] 正極活物質204の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 、または $LiCoO_2$ である。
- [0067] 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。
- [0068] 正極活物質204の形状は、特定の形状に限定されない。正極活物質204は、粒子であってもよい。正極活物質204は、 $0.1\mu m$ 以上かつ $100\mu m$ 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204および固体電解質100が良好に分散し得る。これにより、電池1000の充放電特性が向上する。正極活物質204が $100\mu m$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池1000が高出力で動作し得る。
- [0069] 正極活物質204は、固体電解質100よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極201において、正極活物質204および固

体電解質 100 が良好に分散し得る。

[0070] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極 201 において、正極活物質 204 の体積および固体電解質 100 の体積の合計に対する正極活物質 204 の体積の比は、0.30 以上かつ 0.95 以下であってよい。

[0071] 正極活物質 204 の表面の少なくとも一部には、被覆層が形成されていてもよい。被覆層は、例えば、導電助剤および結着剤と混合する前に、正極活物質 204 の表面に形成され得る。被覆層に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。固体電解質 100 が硫化物固体電解質を含有する場合、当該硫化物固体電解質の酸化分解を抑制するために、被覆材料は第 1 実施形態による固体電解質材料を含有していてもよい。固体電解質 100 が第 1 実施形態による固体電解質材料を含有する場合、当該固体電解質材料の酸化分解を抑制するために、被覆材料は酸化物固体電解質を含有していてもよい。当該酸化物固体電解質として、高電位での安定性に優れるニオブ酸リチウムが使用されてもよい。酸化分解を抑制することにより、電池 1000 の過電圧上昇を抑制できる。

[0072] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極 201 は、10  $\mu\text{m}$  以上かつ 500  $\mu\text{m}$  以下の厚みを有していてもよい。

[0073] 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。当該固体電解質材料は、第 1 実施形態による固体電解質材料を含んでいてもよい。電解質層 202 は、固体電解質層であってもよい。

[0074] 電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料を 50 質量%以上含んでいてもよい。電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料を 70 質量%以上含んでいてもよい。電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料を 90 質量%以上含んでいてもよい。電解質層 202 は、第 1 実施形態による固体電解質材料のみからなってもよい。

[0075] 以下、第1実施形態による固体電解質材料は、第1固体電解質材料という。第1固体電解質材料とは異なる固体電解質材料は、第2固体電解質材料という。

[0076] 電解質層202は、第1固体電解質材料だけでなく、第2固体電解質材料を含有していてもよい。電解質層202において、第1固体電解質材料および第2固体電解質材料は、均一に分散していてもよい。第1固体電解質材料からなる層および第2固体電解質材料からなる層が、電池1000の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0077] 第2実施形態による電池は、正極201、第2電解質層、第1電解質層、および負極203を、この順で備えていてもよい。ここで、第1電解質層に含まれる固体電解質材料は、第2電解質層に含まれる固体電解質材料よりも低い還元電位を有していてもよい。これにより、第2電解質層に含まれる固体電解質材料を還元させずに用いることができる。その結果、電池1000の充放電効率を向上させることができる。例えば、第2電解質層が第1固体電解質材料を含有する場合、当該固体電解質材料の還元分解を抑制するために、第1電解質層は硫化物固体電解質を含有していてもよい。これにより、電池1000の充放電効率を向上させることができる。第2電解質層は、第1固体電解質材料を含んでいてもよい。第1固体電解質材料は高い酸化耐性を有するため、充放電特性に優れた電池を実現できる。

[0078] 電解質層202は、第2固体電解質材料のみからなってもよい。

[0079] 電解質層202は、 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $1000\mu\text{m}$ 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 $1000\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する場合、電池1000が高出力で動作し得る。

[0080] 第2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 $\text{LiI}$ である。ここで、 $\text{X}$ は、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、および $\text{I}$ からなる群より選択される少なくとも1つである。

- [0081] 電池1000のエネルギー密度および出力を向上させるために、電解質層202は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $1000\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。
- [0082] 負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。当該材料は、例えば、負極活物質205である。
- [0083] 負極活物質205の例は、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、または珪素化合物である。金属材料は、単体の金属であってもよく、あるいは合金であってもよい。金属材料の例は、リチウム金属またはリチウム合金である。炭素材料の例は、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、または非晶質炭素である。容量密度の観点から、負極活物質の好適な例は、珪素（すなわち、Si）、錫（すなわち、Sn）、珪素化合物、または錫化合物である。
- [0084] 負極活物質205は、負極203に含まれる固体電解質材料の還元耐性を考慮して選択されてもよい。例えば、負極203が第1固体電解質材料を含有する場合、負極活物質205は、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および放出可能な材料であってもよい。このような負極活物質の例は、チタン酸化物、インジウム金属、またはリチウム合金である。チタン酸化物の例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、または $\text{TiO}_2$ である。上記の負極活物質を使用することにより、負極203に含まれる第1固体電解質材料が還元分解するのを抑制できる。その結果、電池1000の充放電効率を向上させることができる。
- [0085] 負極活物質205の形状は、特定の形状に限定されない。負極活物質205は、粒子であってもよい。負極活物質205は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質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205および固体電解質100が良好に分散し得る。これにより、電池1000の充放電特性が向上する。負極活物質205が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池1000が高出力で動作し得る。

- [0086] 負極活物質 205 は、固体電解質 100 よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、負極 203 において、負極活物質 205 および固体電解質 100 が良好に分散し得る。
- [0087] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極 203 において、負極活物質 205 の体積および固体電解質 100 の体積の合計に対する負極活物質 205 の体積の比は、0.30 以上かつ 0.95 以下であってもよい。
- [0088] 電池 1000 のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極 203 は、 $10\ \mu\text{m}$  以上かつ  $500\ \mu\text{m}$  以下の厚みを有していてもよい。
- [0089] 正極 201、電解質層 202、および負極 203 からなる群より選択される少なくとも 1 つは、イオン伝導性、化学的安定性、および電気化学的安定性を高める目的で、第 2 固体電解質材料を含有していてもよい。
- [0090] 第 2 固体電解質材料は、硫化物固体電解質であってもよい。
- [0091] 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。
- [0092] 電解質層 202 が第 1 固体電解質材料を含有する場合、当該固体電解質材料の還元分解を抑制するために、負極 203 は硫化物固体電解質を含有していてもよい。電気化学的に安定な硫化物固体電解質が負極活物質を覆うことにより、第 1 固体電解質材料が負極活物質と接触するのを抑制できる。その結果、電池 1000 の内部抵抗を低減することができる。
- [0093] 第 2 固体電解質材料は、酸化物固体電解質であってもよい。
- [0094] 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)  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$  またはその元素置換体のような LISICON 型固体電解質、

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

、または

(v)  $Li_3PO_4$  またはそのN置換体、  
である。

[0095] 上述のように、第2固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0096] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $Li_2MgX_4$ 、 $Li_2FeX_4$ 、 $Li(Al, Ga, In)X_4$ 、 $Li_3(Al, Ga, In)X_6$ 、または $LiI$ である。ここで、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0097] ハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $Li_aMe_bY_cZ_6$ により表される化合物である。ここで、 $a+mb+3c=6$ 、および $c>0$ が充足される。Meは、LiおよびY以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つである。Zは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。mは、Meの価数を表す。「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。「金属元素」とは、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第13族から第16族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。

[0098] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導性を向上させるために、Meは、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つであってもよい。

[0099] ハロゲン化物固体電解質は、 $Li_3YCl_6$ または $Li_3YBr_6$ であってもよい。

[0100] 第2固体電解質材料は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。

- [0101] 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。
- [0102] 高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有できるため、イオン導電率をより高めることができる。
- [0103] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。
- [0104] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、リチウムイオンの授受を容易にし、電池の出力特性を向上させるために、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。
- [0105] 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。
- [0106] 非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキサランである。鎖状エーテル溶媒は、1,2-ジメトキシエタンまたは1,2-ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、 $\gamma$ -ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で使用されてもよい。も

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

[0107] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、または $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ である。これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5\text{ mol/L}$ 以上かつ $2\text{ mol/L}$ 以下の範囲にある。

[0108] 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。

[0109] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

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

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

(iii) プ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。

[0110] イオン液体に含まれるアニオンの例は、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。

[0111] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0112] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、粒子同士の密着性を向上させるために、結着剤を含有

していてもよい。

[0113] 結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、またはカルボキシメチルセルロースである。共重合体もまた、結着剤として使用され得る。このような結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択される2種以上の材料の共重合体である。これらのうちから選択される2種以上の材料の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0114] 正極201および負極203から選択される少なくとも一方は、電子伝導性を向上させるために、導電助剤を含有していてもよい。

[0115] 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

(v i i i) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物、  
である。低コスト化のために、上記 (i) または (i i) の導電助剤が使用されてもよい。

[0116] 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。

[0117] 第2実施形態による電池は、例えば、正極形成用の材料、電解質層形成用の材料、および負極形成用の材料を準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順で配置された積層体を作製することによって製造してもよい。

## 実施例

[0118] 以下、実施例および比較例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0119] <実施例1>

(固体電解質材料の作製)

−60°C以下の露点を有するアルゴン雰囲気 (以下、「乾燥アルゴン雰囲気」という) 中で、原料粉としてLiF、TiF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>が、LiF : TiF<sub>4</sub> : AlF<sub>3</sub> = 2.7 : 0.3 : 0.7のモル比となるように用意された。これらの原料粉は、0.5mmφのボール (25g) とともに、45ccの遊星型ボールミル用のポッドに投入された。当該ポッドに、有機溶媒としてγ-ブチロラクトン (GBL) を固形分比率が50%となるように滴下した。ここで、固形分比率とは、{(投入原料の質量) / (投入原料の質量 + 投入溶媒の質量)} × 100で算出される。遊星型ボールミルを用い、12時間、500rpmでミリング処理した。ミリング処理後、ボールを分離してスラリーが得られた。得られたスラリーを、マントルヒーターを用いて、窒素フロー下、200°Cで1時間、乾燥した。得られた固体物を乳鉢で粉砕することによって、実施例1による固体電解質材料の粉末が得られた。実施例1による固体電解質材料は、Li<sub>2.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Al<sub>0.7</sub>F<sub>6</sub>により表される組成を

有していた。

[0120] (イオン伝導度の評価)

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

[0121] 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、電子伝導性のステンレスから形成されていた。

[0122] 図2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評価された。

[0123] -30℃以下の露点を有するドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末が加圧成形ダイス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およびパンチ下部303を用いて、400MPaの圧力が印加された。

[0124] 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が、周波数応答アナライザを搭載したポテンショスタット(BioLogic社、VSP300)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。固体電解質材料のインピーダンスは、室温において、電気化学的インピーダンス測定法により測定された。

[0125] 図3は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定により得られたCole-Coleプロットを示すグラフである。

[0126] 図3において、複素インピーダンスの位相の絶対値が最も小さい測定点でのインピーダンスの実数値が、固体電解質材料のイオン伝導に対する抵抗値とみなされた。当該実数値については、図3において示される矢印 $R_{SE}$ を参照せよ。当該抵抗値を用いて、以下の数式(3)に基づいて、イオン伝導度が算出された。

[0127]  $\sigma = (R_{SE} \times S / t)^{-1} \dots (3)$

ここで、 $\sigma$ は、イオン伝導度を表す。Sは、固体電解質材料のパンチ上部301との接触面積を表す。すなわち、Sは、図3において、枠型302の中空部の断面積に等しい。 $R_{SE}$ は、インピーダンス測定における固体電解質材料の抵抗値を表す。tは、固体電解質材料の厚みを表す。すなわち、tは、図3において、固体電解質材料の粉末101から形成される層の厚みを表す。

[0128] 25℃で測定された、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $2.94 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

[0129] (比表面積の測定)

比表面積の測定には、比表面積／細孔分布測定装置（マイクロトラックベル社製、BELSORP MINI X）を用いた。以下、この装置を用いて得られた比表面積を、BET比表面積と記載する。

[0130] -40℃以下の露点を有する大気雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末（約1g）を専用の試験管に投入した。

[0131] 事前処理として、80℃で1時間、真空乾燥を行った。

[0132] 事前処理後の試料を含む試験管の重量と、試料投入前の試験管の重量との差分から、投入した質量を計測した。

[0133] 事前処理した試験管を用いてBET比表面積の測定を行った結果、実施例1による固体電解質材料の比表面積は、 $29.00 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0134] (電池の作製)

乾燥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活物質である $\text{LiCoO}_2$ が、30：70の体積比率となるように用意された。これらの材料がメノウ乳鉢中で混合された。このようにして、正極混合物が得られた。

[0135] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ （57.41mg）、実施例1による固体電解質材料（26mg）、上述の正極混合物（9.1mg）が、この順に積層された。得られた積層体に300MPaの圧力が印加され、第1電解質層、第2電解質層、および正極が形成された。すなわ

ち、実施例1による固体電解質材料から形成された第2電解質層は、第1電解質層および正極に挟まれていた。第1電解質層および第2電解質層の厚みは、それぞれ、 $450\mu\text{m}$ および $150\mu\text{m}$ であった。

[0136] 次に、第1電解質層に、金属Li（厚さ： $200\mu\text{m}$ ）が積層された。得られた積層体に $80\text{MPa}$ の圧力が印加され、負極が形成された。

[0137] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が正極および負極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0138] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部が外気雰囲気から遮断され、当該筒の内部が密閉された。このようにして、実施例1による電池が得られた。

[0139] （充放電試験）

図4は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、下記の方法により測定された。

[0140] 実施例1による電池は、 $85^\circ\text{C}$ の恒温槽に配置された。

[0141]  $67.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、 $4.2\text{V}$ の電圧に達するまで、実施例1による電池が充電された。当該電流密度は、 $0.05\text{C}$ レートに相当する。

[0142] 次に、 $67.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、 $2.5\text{V}$ の電圧に達するまで、実施例1による電池が放電された。

[0143] 充放電試験の結果、実施例1による電池は、 $891\mu\text{Ah}$ の初期放電容量を有していた。

[0144] <実施例2から14>

（固体電解質材料の作製）

実施例2から8、12から14においては、原料粉としてLiF、 $\text{TiF}_4$ 、および $\text{AlF}_3$ が、 $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{AlF}_3=2.7:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。

[0145] 実施例9においては、原料粉としてLiF、 $\text{TiF}_4$ 、 $\text{ZrF}_4$ 、および $\text{AlF}_3$ が、 $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{ZrF}_4:\text{AlF}_3=2.7:0.1:0.2:0.$

7のモル比となるように用意された。

[0146] 実施例10においては、原料粉としてLiF、TiF<sub>4</sub>、ZrF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>が、LiF：TiF<sub>4</sub>：ZrF<sub>4</sub>：AlF<sub>3</sub>=2.7：0.2：0.1：0.7のモル比となるように用意された。

[0147] 実施例11においては原料粉としてLiF、TiF<sub>4</sub>、ZrF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>が、LiF：TiF<sub>4</sub>：ZrF<sub>4</sub>：AlF<sub>3</sub>=2.8：0.05：0.15：0.7のモル比となるように用意された。

[0148] ミリング処理における、溶媒、固形分比率、ボール径、ボール量、処理時間、および乾燥条件は、表1に示される。

[0149] 表1に示される条件以外は、実施例1と同様にして、実施例2から14による固体電解質材料が得られた。

[0150] (イオン伝導度の評価)

実施例2から14による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例1と同様に測定された。測定結果は、表1に示される。

[0151] (比表面積の測定)

実施例2から14による固体電解質材料を用いて、実施例1と同様にして、BET比表面積が測定された。測定結果は、表1に示される。

[0152] (充放電試験)

実施例2から14による固体電解質材料を用いて、実施例1と同様にして、実施例2から14による電池が得られた。

[0153] 実施例2から14による電池を用いて、実施例1と同様にして、充放電試験を行った。その結果、実施例2から14による電池は、実施例1による電池と同様に、良好に充電および放電された。

[0154] <参考例1>

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉としてLiF、TiF<sub>4</sub>、およびAlF<sub>3</sub>が、LiF：ZrF<sub>4</sub>：AlF<sub>3</sub>=2.7：0.3：0.7のモル比となるように用意された。これらの原料粉は、乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、5mmΦのボール(25g)とともに、45ccの遊星型ボール

ミル用のポッドに投入された。遊星型ボールミルを用い、12時間、500 rpmでミリング処理した。このようにして、参考例1による固体電解質材料が得られた。

[0155] 以上のように、参考例1による固体電解質材料は、有機溶媒を使用せず、乾式ボールミルにより作製された。

[0156] 参考例1による固体電解質材料を用いて、実施例1と同様にして、イオン伝導度および比表面積が測定された。

[0157] 25℃で測定されたイオン伝導度は、 $6.85 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

[0158] 測定された比表面積は、 $5.67 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0159] <比較例1>

固体電解質材料としてLiBF<sub>4</sub>を用い、実施例1と同様にして、イオン伝導度を測定した。その結果、25℃で測定されたイオン伝導度は、 $6.67 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ であった。

[0160] 正極混合物および電解質層に用いる固体電解質として、比較例1による固体電解質材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1による電池が得られた。

[0161] 比較例1による電池を用いて、実施例1と同様にして、充放電試験を行った。

[0162] 比較例1による電池の初期放電容量は、 $0.01 \mu\text{Ah}$ 以下であった。すなわち、比較例1による電池は、充電も放電もしなかった。

[0163]

[表1]

	組成	合成方法	溶媒	固形分比率 [%]	ボール径 [mm]	ボール量 [g]	処理時間 [h]	乾燥条件	BET [m <sup>2</sup> /g]	イオン 伝導度 [S/cm]
実施例1	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.2</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	0.5	25	12	200°C, 1h	29	2.94×10 <sup>-6</sup>
実施例2	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	1	25	12	200°C, 1h	22.35	1.53×10 <sup>-7</sup>
実施例3	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	3	25	12	200°C, 1h	12.95	3.17×10 <sup>-7</sup>
実施例4	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	2	25	4	200°C, 1h	10.33	1.31×10 <sup>-7</sup>
実施例5	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	50	3	25	4	200°C, 1h	8.32	1.06×10 <sup>-7</sup>
実施例6	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	1	40	12	200°C, 1h	31.53	2.52×10 <sup>-6</sup>
実施例7	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.2</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	1	25	48	200°C, 1h	53.38	1.48×10 <sup>-6</sup>
実施例8	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	3	25	48	200°C, 1h	30.96	2.86×10 <sup>-6</sup>
実施例9	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.2</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	0.5	25	12	200°C, 1h	39.69	6.50×10 <sup>-7</sup>
実施例10	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.1</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	0.5	25	12	200°C, 1h	24.69	2.22×10 <sup>-6</sup>
実施例11	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.2</sub> Zr <sub>0.15</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	GBL	30	0.5	25	12	200°C, 1h	26.24	1.71×10 <sup>-7</sup>
実施例12	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	酢酸ブチル	25	0.5	25	12	120°C, 1h →200°C, 1h	26.5	3.63×10 <sup>-7</sup>
実施例13	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	炭酸 プロピレン	30	0.5	25	12	230°C, 1h	43.68	2.62×10 <sup>-6</sup>
実施例14	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.2</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	湿式 BM	テトラリン	30	1	25	12	210°C, 1h	18.38	1.71×10 <sup>-7</sup>
参考例1	Li <sub>2.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Al <sub>0.7</sub> F <sub>6</sub>	乾式 BM	-	-	5	25	12	-	5.67	6.85×10 <sup>-6</sup>
比較例1	LiBF <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	6.67×10 <sup>-8</sup>

[0164] <考察>

実施例 1 から 1 4 による固体電解質材料は、室温において、 $7 \times 10^{-9} \text{S} / \text{cm}$ 以上のイオン伝導性を有し、かつ、 $5.7 \text{m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する。一方、乾式ボールミル作製された参考例 1 による固体電解質材料の比表面積は、 $5.67 \text{m}^2 / \text{g}$ という小さい値だった。

[0165] 実施例 1 から 1 4 による電池は、いずれも  $85^\circ\text{C}$ において、充電および放電された。一方、比較例 1 による電池は、充電も放電もされなかった。

[0166] 実施例 1 から 1 4 による固体電解質材料は、硫黄を含有しないため、硫化水素が発生しない。

[0167] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有し、かつ良好に充電および放電可能な電池を提供するために適切である。

### 産業上の利用可能性

[0168] 本開示の固体電解質材料は、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

- [0169] 1 0 0 固体電解質
- 1 0 1 固体電解質材料の粉末
- 2 0 1 正極
- 2 0 2 電解質層
- 2 0 3 負極
- 2 0 4 正極活物質
- 2 0 5 負極活物質
- 3 0 0 加圧成形ダイス
- 3 0 1 パンチ上部
- 3 0 2 枠型
- 3 0 3 パンチ下部
- 1 0 0 0 電池

## 請求の範囲

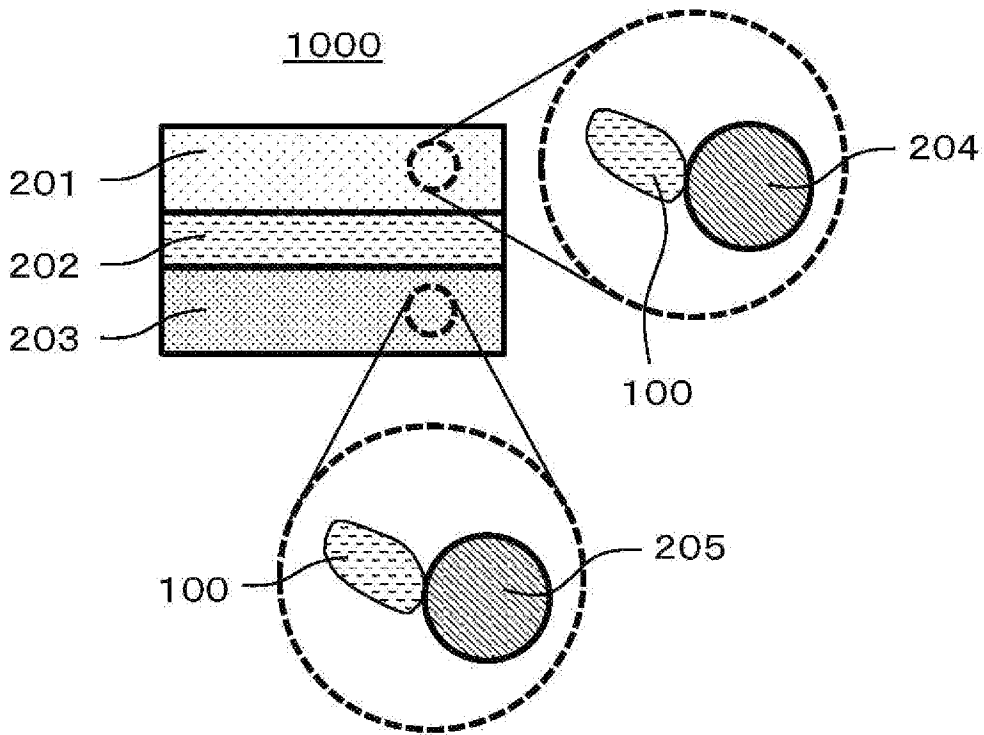
- [請求項1] Li、Ti、Al、およびFを含む固体電解質材料であって、前記固体電解質材料の比表面積が、 $5.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、固体電解質材料。
- [請求項2] 前記固体電解質材料を構成するアニオンの物質量の合計に対するFの物質量の比は、 $0.50$ 以上かつ $1.0$ 以下である、請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 以下の組成式(1)により表され、  

$$\text{Li}_{6-(4-x)b} (\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_b \text{F}_6 \cdots (1)$$
ここで、 $0 < x < 1$ 、および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される、請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] Zrをさらに含み、  
以下の組成式(2)により表され、  

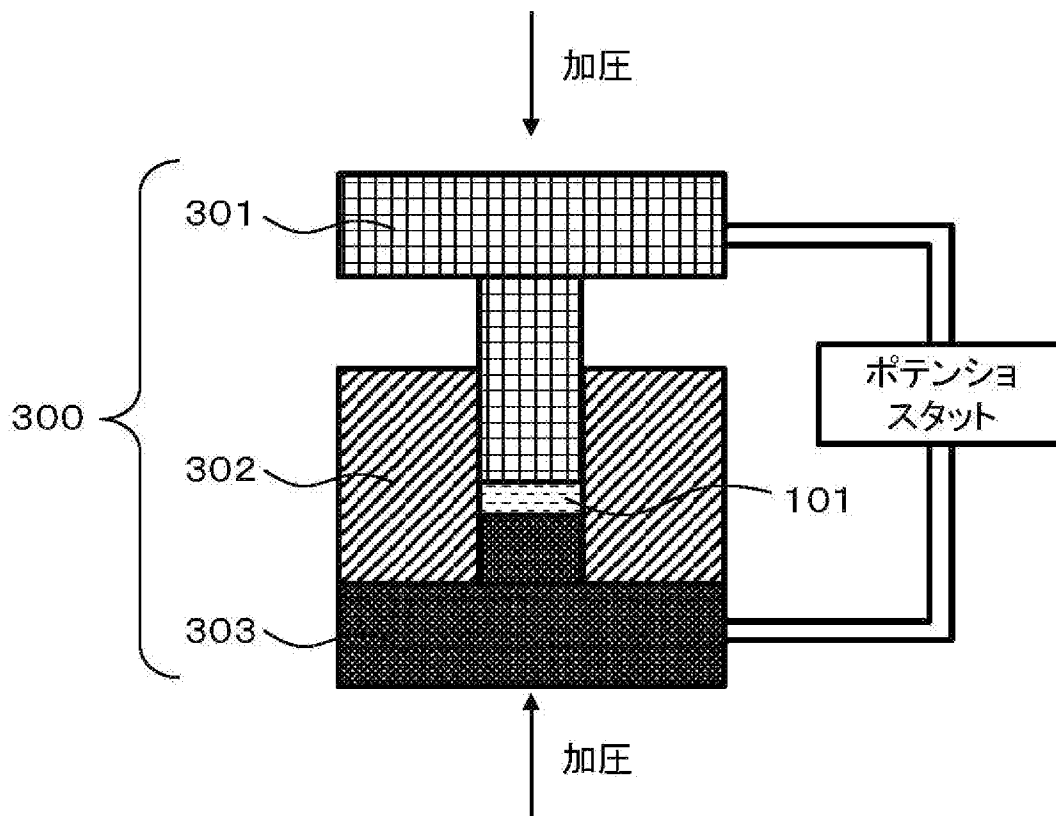
$$\text{Li}_{6-(4-x)b} (\text{Ti}_{1-x-y}\text{Zr}_y\text{Al}_x)_b \text{F}_6 \cdots (2)$$
ここで、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ および、 $0 < b \leq 1.5$ が充足される、請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 前記比表面積が、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい、請求項1から4のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 前記比表面積が、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい、請求項5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 前記比表面積が、 $8.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、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] 請求項1から7のいずれか一項に記載の固体電解質材料の製造方法であって、  
前記固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物と、溶媒と、を含む混合物を粉砕する湿式粉砕工程を含む、固体電解質材料の製造方法。

- [請求項9] 前記原料組成物は、LiFを含む、  
請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記溶媒は、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、  
およびテトラリンからなる群より選択される少なくとも1つを含む、  
請求項8または9に記載の製造方法。
- [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ている電解質層、  
を備え、  
前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択され  
る少なくとも1つは、請求項1から7のいずれか一項に記載の固体電  
解質材料を含有する、  
電池。

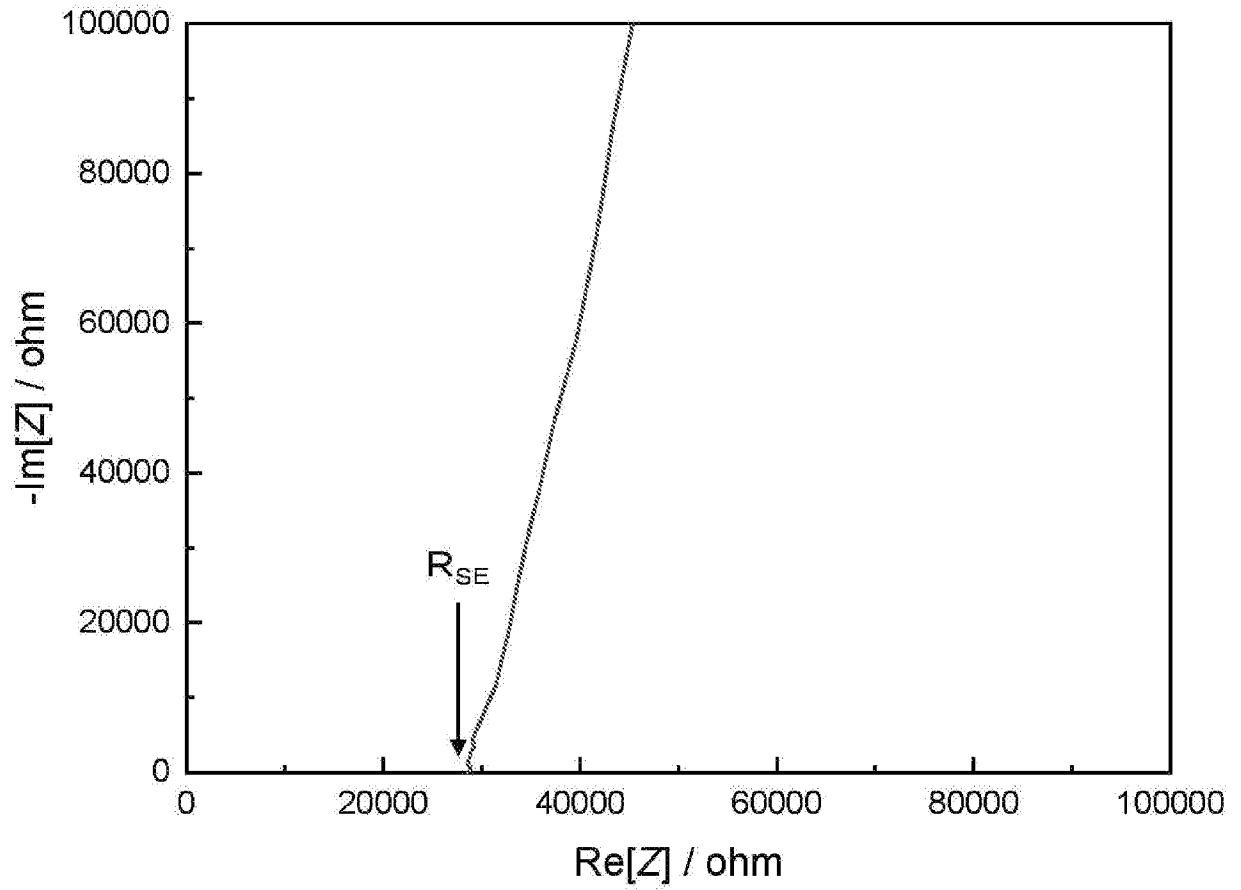
[図1]



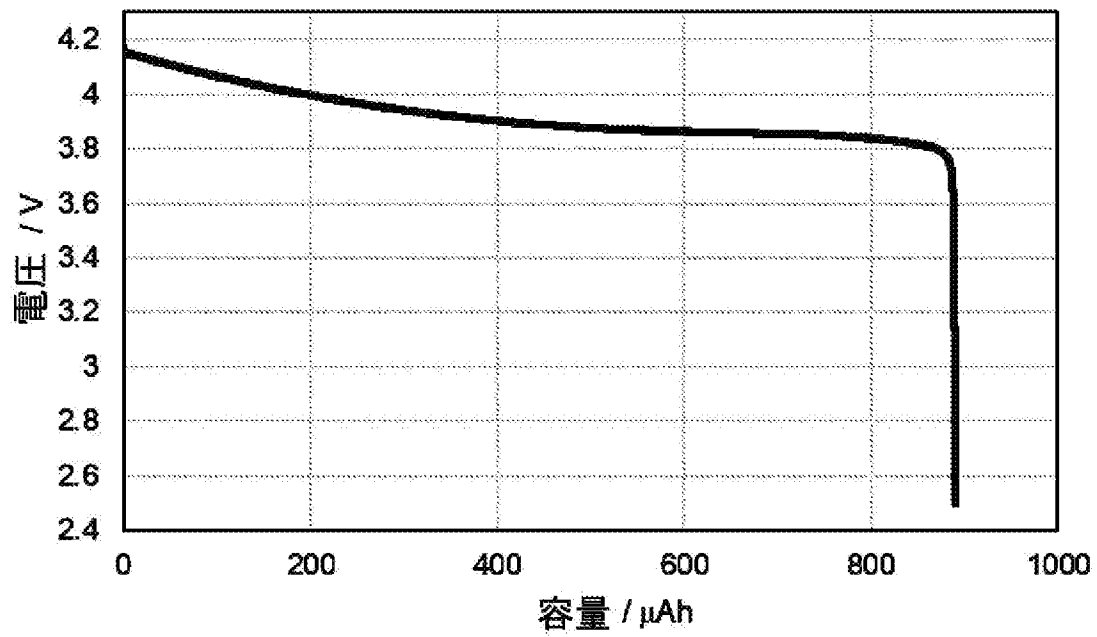
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029612

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01B 13/00</i> (2006.01)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; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01B13/00 Z; 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) H01B1/06; H01B13/00; 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111370755 A (LIYANG TIANMU PILOT BATTERY MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 July 2020 (2020-07-03) paragraphs [0040]-[0096], fig. 1-5	1, 5-11
A		2-4
Y	WO 2018/193992 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD) 25 October 2018 (2018-10-25) paragraphs [0020]-[0023], [0044]-[0048], [0069]	1, 5-11
<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>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>07 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>18 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/029612**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111370755 A	03 July 2020	(Family: none)	
WO 2018/193992 A1	25 October 2018	US 2020/0119396 A1 paragraphs [0036]-[0046], [0100]-[0114], [0174]	

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; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/052; H01M4/62 Z; 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; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 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 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
Y	CN 111370755 A (LIYANG TIANMU PILOT BATTERY MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 03.07.2020 (2020 - 07 - 03) 段落[0040]-[0096], 図1-5	1,5-11
A		2-4
Y	WO 2018/193992 A1 (トヨタ自動車株式会社) 25.10.2018 (2018 - 10 - 25) 段落[0020]-[0023], [0044]-[0048], [0069]	1,5-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	07.10.2022	国際調査報告の発送日 18.10.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  北嶋 賢二 5G 3792  電話番号 03-3581-1101 内線 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/JP2022/029612

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111370755 A	03.07.2020	(ファミリーなし)	
WO 2018/193992 A1	25.10.2018	US 2020/0119396 A1 段落[0036]-[0046], [0100]- [0114], [0174]	