

(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
2019年7月11日(11.07.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/135321 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01G 27/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041898

(22) 国際出願日: 2018年11月13日(13.11.2018)

(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 2018-000429 2018年1月5日(05.01.2018) 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: 酒井 章裕 (SAKAI Akihiro). 浅野 哲也 (ASANO Tetsuya). 境田 真志 (SAKAIDA

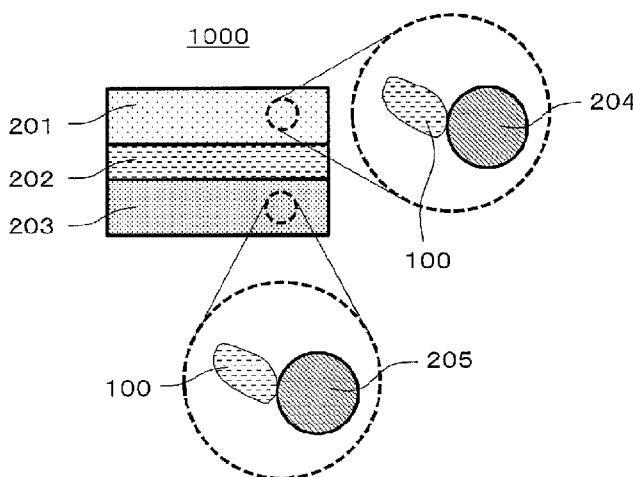
Masashi). 西尾 勇祐 (NISHIO Yusuke). 宮崎 晃暢 (MIYAZAKI Akinobu). 長谷川 真也(HASEGAWA Shinya).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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,

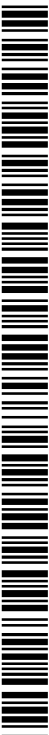
(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、および、電池



(57) Abstract: A solid electrolyte material that is represented by compositional formula (1). Formula (1): $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}M_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$. M is at least one element selected from the group that consists of Zr, Hf, and Ti, $-1 < \delta < 1$, $0 < a < 1.5$, $0 < (3-3\delta-a)$, $0 < (1+\delta-a)$, $0 \leq x \leq 6$, $0 \leq y \leq 6$, and $(x+y) \leq 6$.

(57) 要約: 固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表され、 $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}M_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ 式(1) ここで、Mは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される1種または2種以上の元素であり、 $-1 < \delta < 1$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3-3\delta-a)$ 、 $0 < (1+\delta-a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x+y) \leq 6$ 、を満たす。



WO 2019/135321 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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、電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料、および、電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、硫化物固体電解質を用いた全固体電池が開示されている。

[0003] 非特許文献1には、 Li_3YCl_6 が開示されている。

[0004] 非特許文献2には、 Li_3YBr_6 が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-129312号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997)、
1067-1073.

非特許文献2：Z. Anorg. Allg. Chem. 623 (1997)、
1352-1356.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来技術においては、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料の実現が望まれる。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一様態における固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表され、 $\text{Li}_{3-3\delta-a}\text{Y}_{1+\delta-a}\text{M}_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y$ ・・・式(1)ここで、Mは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される1種または2種以上の元素であり、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、

$0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、を満たす。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施の形態2における電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]図2は、イオン伝導度の評価方法を示す模式図である。

[図3]図3は、ACインピーダンス測定によるイオン伝導度の評価結果を示すグラフである。

[図4]図4は、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

[0011] 以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

[0012] (実施の形態1)

実施の形態1における固体電解質材料は、下記の組成式(1)により表される固体電解質材料である。 $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}M_aCl_{6-x-y}Br_xI_y \cdot \dots$ 式(1)ここで、Mは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される1種または2種以上の元素である。さらに、 $-1 < \delta < 2$ 、 $0 < a < 1.5$ 、 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、 $0 < (1 + \delta - a)$ 、 $0 \leq x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 6$ 、および $(x + y) \leq 6$ 、が満たされる。

[0013] 以上の構成によれば、高いリチウムイオン伝導度を有するハロゲン化物固体電解質材料を実現できる。

[0014] また、以上の構成によれば、実施の形態1の固体電解質材料を用いることで、充放電特性に優れた全固体二次電池を実現することができる。また、実施の形態1の固体電解質材料を用いることで、硫黄を含まない全固体二次電池を実現することができる。すなわち、実施の形態1の固体電解質材料は、大気に曝露された際に硫化水素が発生する構成(例えば、特許文献1の構成)ではない。このため、硫化水素の発生が無く、安全性に優れた全固体二次

電池を実現することができる。

[0015] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、上記の組成式(1)において、 $0.1 \leq a \leq 0.9$ 、を満たしてもよい。

[0016] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0017] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、上記の組成式(1)において、 $0.3 \leq a \leq 0.7$ 、を満たしてもよい。

[0018] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0019] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、上記の組成式(1)において、 $-0.4 \leq \delta \leq 0.4$ 、を満たしてもよい。

[0020] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0021] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、上記の組成式(1)において、 $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$ 、を満たしてもよい。

[0022] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0023] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、上記の組成式(1)において、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ 、を満たしてもよい。

[0024] 以上の構成によれば、より高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を実現できる。

[0025] なお、実施の形態1における固体電解質材料は、結晶質であっても、非晶質であってもよい。

[0026] また、実施の形態1における固体電解質材料の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、針状、球状、楕円球状など、であってもよい。例えば、実施の形態1における固体電解質材料は、粒子であってもよい。また、実施の形態1における固体電解質材料は、複数の粒子を積層した後、加圧によりペレット状もしくは板状に成形してもよい。

- [0027] 例えば、実施の形態1における固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）の場合、メジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。
- [0028] また、実施の形態1においては、メジアン径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。
- [0029] 以上の構成によれば、イオン伝導性をより高めることができる。また、実施の形態1における固体電解質材料と活物質などとのより良好な分散状態を形成できる。
- [0030] また、実施の形態1においては、固体電解質材料は、活物質のメジアン径より小さくてもよい。
- [0031] 以上の構成によれば、実施の形態1における固体電解質材料と活物質などとのより良好な分散状態を形成できる。
- [0032] <固体電解質材料の製造方法>
- 実施の形態1における固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造されうる。
- [0033] 目的とする組成の配合比となるような二元系ハロゲン化物の原料粉を用意する。例えば、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ を作製する場合には、 LiCl と YCl_3 と ZrCl_4 を、 $2.5:0.5:0.5$ 程度のモル比で用意する。合成プロセス過程における組成の変化を考慮して、変化分を相殺するようにあらかじめ配合比を調整してもよい。原料と配合比と合成プロセスを調整することで、上述の値「 δ 」、「 a 」、「 x 」、「 y 」を調整できる。
- [0034] 原料粉をよく混合した後、メカノケミカルミリングの方法を用いて原料粉同士を混合・粉砕・反応させる。その後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。
- [0035] もしくは、原料粉をよく混合した後、真空中または不活性雰囲気中で焼成してもよい。焼成条件は、例えば、 $100^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲内で、1時間以上の焼成を行うことが望ましい。
- [0036] これにより、前述したような組成を含む固体電解質材料が得られる。

[0037] (実施の形態2)

以下、実施の形態2が説明される。上述の実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。

[0038] 実施の形態2における電池は、上述の実施の形態1で説明された固体電解質材料を用いて構成される。

[0039] 実施の形態2における電池は、正極と、負極と、電解質層と、を備える。

[0040] 電解質層は、正極と負極との間に設けられる層である。

[0041] 正極と電解質層と負極とのうちの少なくとも1つは、実施の形態1における固体電解質材料を含む。

[0042] 以上の構成によれば、電池の充放電特性を向上させることができる。

[0043] 以下に、実施の形態2における電池の具体例が、説明される。

[0044] 図1は、実施の形態2における電池1000の概略構成を示す断面図である。

[0045] 実施の形態2における電池1000は、正極201と、負極203と、電解質層202とを備える。

[0046] 正極201は、正極活物質粒子204と固体電解質粒子100とを含む。

[0047] 電解質層202は、正極201と負極203との間に配置される。

[0048] 電解質層202は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含む。

[0049] 負極203は、負極活物質粒子205と固体電解質粒子100とを含む。

[0050] 固体電解質粒子100は、実施の形態1における固体電解質材料からなる粒子、または、実施の形態1における固体電解質材料を主たる成分として含む粒子である。

[0051] 正極201は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する材料を含む。正極201は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子204）を含む。

[0052] 正極活物質には、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物（例えば、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、など）、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、遷移金属オキシフッ

化物、遷移金属オキシ硫化物、遷移金属オキシ窒化物、など、が用いられる。

[0053] 正極活物質粒子204のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極活物質粒子204のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、正極において、正極活物質粒子204とハロゲン化物固体電解質材料とが、良好な分散状態を形成し得る。この結果、電池の充放電特性が向上する。また、正極活物質粒子204のメジアン径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合、正極活物質粒子204内のリチウム拡散が速くなる。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0054] 正極活物質粒子204のメジアン径は、ハロゲン化物固体電解質材料のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、正極活物質粒子204とハロゲン化物固体電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

[0055] 正極201に含まれる、正極活物質粒子204とハロゲン化物固体電解質材料の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 \leq v \leq 95$ であってもよい。 $30 \leq v$ の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、 $v \leq 95$ では、高出力での動作を実現し得る。

[0056] 正極201の厚みは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。なお、正極の厚みが $10\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。なお、正極の厚みが $500\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

[0057] 電解質層202は、電解質材料を含む層である。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。すなわち、電解質層202は、固体電解質層であってもよい。

[0058] 固体電解質層は、実施の形態1における固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

[0059] もしくは、固体電解質層は、実施の形態1におけ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。実施の形態1における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料として、例えば、 Li_2MgX_4 、

Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、 LiI 、など、が用いられうる。ここで、 X は、 Cl 、 Br 、および I からなる群から選択される少なくとも一つを含む。

[0060] 固体電解質層は、実施の形態1における固体電解質材料と、上述の実施の形態1における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料とを、同時に含んでもよい。このとき、両者が均一に分散していてもよい。これに代えて、実施の形態1における固体電解質材料からなる層と、上述の実施の形態1における固体電解質材料とは異なる固体電解質材料からなる層とが、電池の積層方向に対して、順に配置されていてもよい。

[0061] 固体電解質層の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。固体電解質層の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上の場合には、正極201と負極203とを分離しやすくなる。また、固体電解質層の厚みが $100\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

[0062] 負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵・放出する特性を有する材料を含む。負極203は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子205）を含む。

[0063] 負極活物質には、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。炭素材料の例として、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、非晶質炭素、など、が挙げられる。容量密度の観点から、珪素（ Si ）、錫（ Sn ）、珪素化合物、錫化合物、を使用できる。平均反応電圧が低い負極活物質を用いた場合に、実施の形態1における固体電解質材料による電気分解抑制の効果が、より良く発揮される。

[0064] 負極活物質粒子205のメジアン径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極活物質粒子205のメジアン径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、負極において、負極活物質粒子205と固体電解質粒子100とが、

良好な分散状態を形成し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。また、負極活物質粒子205のメジアン径が $100\mu\text{m}$ 以下の場合、負極活物質粒子205内のリチウム拡散が速くなる。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0065] 負極活物質粒子205のメジアン径は、固体電解質粒子100のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、負極活物質粒子205とハロゲン化物固体電解質材料との良好な分散状態を形成できる。

[0066] 負極203に含まれる、負極活物質粒子205と固体電解質粒子100の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 \leq v \leq 95$ であってもよい。 $30 \leq v$ の場合、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、 $v \leq 95$ の場合、高出力での動作を実現し得る。

[0067] 負極203の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下であってもよい。負極の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上の場合には、十分な電池のエネルギー密度を確保し得る。また、負極の厚みが $500\mu\text{m}$ 以下の場合には、高出力での動作を実現し得る。

[0068] 正極201と電解質層202と負極203とのうちの少なくとも1つには、イオン伝導性または化学的安定性・電気化学的安定性を高める目的で、硫化物固体電解質または酸化物固体電解質が含まれてもよい。硫化物固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、などが用いられうる。酸化物固体電解質として、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3N およびそのH置換体、 Li_3PO_4 およびそのN置換体、などが用いられうる。

[0069] 正極201と電解質層202と負極203とのうちの少なくとも1つには

、イオン伝導性を高める目的で、有機ポリマー固体電解質が含まれてもよい。有機ポリマー固体電解質として、例えば高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられうる。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ことで、リチウム塩を多く含有することができ、イオン導電率をより高めることができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、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、使用されうる。

[0070] 正極201と電解質層202と負極203とのうちの少なくとも1つには、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、非水電解液、ゲル電解質、およびイオン液体が含まれてもよい。

[0071] 非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。非水溶媒としては、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、フッ素溶媒、など、が使用されうる。環状炭酸エステル溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、など、が挙げられる。鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、など、が挙げられる。環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、など、が挙げられる。鎖状エーテル溶媒の例としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、など、が挙げられる。環状エステル溶媒の例としては、 γ -ブチロラクトン、など、が挙げられる。鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチル、など、が挙げられる。フッ素溶媒の例としては、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、フルオロジメチレンカーボネート、など、が挙げられる。非水溶媒として、これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、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、使用されうる。非水電解液には、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、フルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素溶媒が含まれていてもよい。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、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、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$ ／リットルの範囲にある。

[0072] ゲル電解質は、ポリマー材料に非水電解液を含ませたものを用いることができる。ポリマー材料として、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、エチレンオキシド結合を有するポリマー、など、が用いられてもよい。

[0073] イオン液体を構成するカチオンは、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウムなどの脂肪族鎖状4級塩類、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、ピペリジニウム類などの脂肪族環状アンモニウム、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの含窒ヘテロ環芳香族カチオンなどであってもよい。イオン液体を構成するアニオンは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ などであってもよい。また、イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0074] 正極201と電解質層202と負極203とのうちの少なくとも1つには

、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上するために、用いられる。結着剤としては、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、カルボキシメチルセルロース、など、が挙げられる。また、結着剤としては、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が用いられうる。また、これらのうちから選択された2種以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。

[0075] また、正極201および負極203のうちの少なくとも一方は、必要に応じて、導電助剤を含んでもよい。

[0076] 導電助剤は、電極抵抗を低減するために、用いられる。導電助剤としては、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物、など、が挙げられる。なお、導電助剤として、炭素導電助剤を用いることで、低コスト化が図れる。

[0077] なお、実施の形態2における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型

、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成される。

実施例

[0078] 以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

[0079] <<実施例1>>

[固体電解質材料の作製]

露点 -60°C 以下のアルゴン雰囲気中で、原料粉 LiCl と YCl_3 と ZrCl_4 とを、モル比で $\text{LiCl}:\text{YCl}_3:\text{ZrCl}_4=2.9:0.9:0.1$ となるように、秤量した。これらを乳鉢で粉砕して混合した。その後、遊星型ボールミルを用い、25時間、600rpmでミリング処理した。

[0080] 以上により、 $\text{Li}_{2.9}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cl}_6$ の組成式で表される実施例1の固体電解質材料の粉末を得た。

[0081] 実施例1の固体電解質材料全体における単位重量あたりの Li の含有量を原子吸光分析法で測定し、 Y の含有量をICP発光分光分析法で測定し、 $\text{Li}:\text{Y}:\text{Zr}$ の含有量をモル比に換算した。 $\text{Li}:\text{Y}:\text{Zr}$ の比は、仕込み通り、 $2.9:0.9:0.1$ であった。

[0082] [リチウムイオン伝導度の評価]

図2は、イオン伝導度の評価方法を示す模式図である。

[0083] 加圧成形用ダイス300は、電子的に絶縁性のポリカーボネート製の枠型301と、電子伝導性のステンレス製のパンチ上部303およびパンチ下部302とから構成される。

[0084] 図2に示す構成を用いて、下記の方法にて、イオン伝導度の評価を行った。

[0085] 露点 -30°C 以下のドライ雰囲気中で、実施例1の固体電解質材料の粉末（固体電解質粒子100の実施例）を加圧成形用ダイス300に充填し、400MPaで一軸加圧し、実施例1の伝導度測定セルを作製した。

[0086] 加圧状態のまま、パンチ上部303とパンチ下部302のそれぞれから導線を取り回し、周波数応答アナライザを搭載したポテンショスタット（Pr

inceton Applied Research社 VersaSTAT 4) に接続し、電気化学的インピーダンス測定法により、室温におけるイオン伝導度の測定を行った。

[0087] インピーダンス測定結果のCole-Cole線図を図3に示す。

[0088] 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(図3中の矢印)のインピーダンスの実数値を実施例1の固体電解質のイオン伝導に対する抵抗値とみなした。

[0089] 電解質の抵抗値を用いて、下記式(2)より、イオン伝導度を算出した。

$$\sigma = (R_{SE} \times S / t)^{-1} \dots \dots (2)$$

ここで、 σ はイオン伝導度、 S は電解質面積(図2中、枠型301の内径)、 R は上記のインピーダンス測定における固体電解質の抵抗値、 t は電解質の厚み(図2中、複数の固体電解質粒子100の圧縮体の厚み)である。

[0090] 25℃で測定された、実施例1の固体電解質材料のイオン伝導度は $7.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0091] [二次電池の作製]

アルゴングローブボックス内で、実施例1の固体電解質材料と、活物質である LiCoO_2 を、70:30の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、合剤を作製した。

[0092] 絶縁性外筒の中で、実施例1の固体電解質材料を700 μm 厚相当分、上述の合剤を8.54mg、Al粉末を14.7mgの順に積層した。これを300MPaの圧力で加圧成型することで、第1電極と固体電解質層を得た。

[0093] 次に、固体電解質層の第1電極と接する側とは反対側に、金属In(厚さ200 μm)を積層した。これを80MPaの圧力で加圧成型することで、第1電極、固体電解質層、および第2電極からなる積層体を作製した。

[0094] 次に、積層体の上下にステンレス鋼集電体を配置し、集電体に集電リードを付設した。

[0095] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性外筒内部を外気雰囲気から遮

断・密閉した。

[0096] 以上により、実施例1の二次電池を作製した。

[0097] [充放電試験]

図4は、初期放電特性を示すグラフである。

[0098] 図4に示される結果は、下記の方法により、測定された。

[0099] すなわち、実施例1の二次電池を、25℃の恒温槽に、配置した。

[0100] 電池の理論容量に対して0.05Cレート（20時間率）となる電流値で、定電流充電し、電圧3.6Vで充電を終了した。

[0101] 次に、同じく0.05Cレートとなる電流値で、放電し、電圧1.9Vで放電を終了した。

[0102] 以上の測定の結果、実施例1の二次電池の初期放電容量は、620μAhであった。

[0103] ≪実施例2～41≫

以下、 $Li_{3-3\delta-a}Y_{1+\delta-a}M_aCl_{6-x-y}Br_xI_y$ の合成および評価方法について説明する。

[0104] [固体電解質材料の作製]

実施例2～41においては、露点-90℃以下、酸素値5ppm以下のドライ・低酸素雰囲気中で保たれるグローブボックス内で、原料粉を秤量した。

[0105] 実施例2～21においては、原料粉 $LiCl$ と YCl_3 と $ZrCl_4$ を、モル比で $LiCl : YCl_3 : ZrCl_4 = (3-3\delta-a) : (1+\delta-a) : a$ となるように、秤量した。

[0106] 実施例22～28においては、原料粉 $LiCl$ と YCl_3 と $HfCl_4$ とを、モル比で $LiCl : YCl_3 : HfCl_4 = (3-3\delta-a) : (1+\delta-a) : a$ となるように、秤量した。

[0107] 実施例29においては、原料粉 $LiCl$ と $LiBr$ と YCl_3 と $ZrCl_4$ とを、モル比で $LiCl : LiBr : YCl_3 : ZrCl_4 = 1.5 : 1 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0108] 実施例30においては、原料粉 $LiCl$ と $LiBr$ と YBr_3 と $ZrCl_4$

とをそれぞれ、モル比で $\text{LiCl} : \text{LiBr} : \text{YBr}_3 : \text{ZrCl}_4 = 1 : 1.5 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0109] 実施例31においては、原料粉 LiCl と LiI と YCl_3 と ZrCl_4 とを、モル比で $\text{LiCl} : \text{LiI} : \text{YCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 1.5 : 1 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0110] 実施例32においては、原料粉 LiCl と LiI と YI_3 と ZrCl_4 とをそれぞれ、モル比で $\text{LiCl} : \text{LiI} : \text{YI}_3 : \text{ZrCl}_4 = 1 : 1.5 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0111] 実施例33においては、原料 LiBr と LiI と YBr_3 と ZrCl_4 とを、モル比で $\text{LiBr} : \text{LiI} : \text{YBr}_3 : \text{ZrCl}_4 = 0.5 : 2 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0112] 実施例34においては、原料粉 LiCl と LiBr と YBr_3 と HfCl_4 とをそれぞれ、モル比で $\text{LiCl} : \text{LiBr} : \text{YBr}_3 : \text{HfCl}_4 = 1 : 1.5 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0113] 実施例35においては、原料粉 LiCl と LiI と YI_3 と HfCl_4 とをそれぞれ、モル比で $\text{LiCl} : \text{LiI} : \text{YI}_3 : \text{HfCl}_4 = 1 : 1.5 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0114] 実施例36においては、原料 LiBr と LiI と YBr_3 と HfCl_4 とを、モル比で $\text{LiBr} : \text{LiI} : \text{YBr}_3 : \text{HfCl}_4 = 0.5 : 2 : 0.5 : 0.5$ となるように、秤量した。

[0115] 実施例37～41においては、原料粉 LiCl と YCl_3 と ZrCl_2 を、モル比で $\text{LiCl} : \text{YCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = (3-a) : (1-a) : a$ となるように、秤量した。

[0116] 実施例37～41に関しては、遊星型ボールミルにてミリング処理を行った後に、Ar雰囲気下で、250℃で1時間の熱処理を行った。

[0117] これら以外は、上記の実施例1と同様の方法で、実施例2～41のそれぞれの固体電解質材料を作製した。

[0118] 実施例2～41のそれぞれにおける「 δ の値」、「 a の値」、「Mの元素

種」は、後述の表 1 に示される。

[0119] [リチウムイオン伝導度の評価]

露点 -90°C 以下、酸素値 5ppm 以下のドライ・低酸素雰囲気中で保たれるグローブボックス内で、上記の実施例 1 と同様の方法で、実施例 2～41 のそれぞれの伝導度測定セルを作製した。

[0120] これ以外は、上記の実施例 1 と同様の方法で、イオン伝導度の測定を行った。

[0121] 上述の実施例 2～41 におけるイオン伝導度は、後述の表 1 に示される。

[0122] [二次電池の作製]

露点 -90°C 以下、酸素値 5ppm 以下のドライ・低酸素雰囲気中で保たれるグローブボックス内で、実施例 2～41 のそれぞれの固体電解質材料と、正極活物質である LiCoO_2 を、 $30:70$ の体積比率で秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例 2～41 のそれぞれの正極合剤を作製した。

[0123] これら以外は、上記の実施例 1 と同様の方法で、実施例 2～41 のそれぞれの二次電池を作製した。

[0124] [充放電試験]

上記の実施例 1 と同様の方法で、実施例 2～41 のそれぞれの二次電池の充放電試験を行った。

[0125] 図 4 には、代表的な初期放電特性として、実施例 14 の初期放電特性が示される。実施例 14 の初期放電容量は、 $520\mu\text{Ah}$ であった。

[0126] 実施例 2～13、及び、実施例 15～41 の初期放電特性は、それぞれ、実施例 1、及び実施例 14 と同様の特性を示し、良好な充放電特性を得た。

[0127] <<比較例 1 >>

固体電解質の原料粉として、 LiCl と FeCl_2 とを用いて、 $\text{LiCl}:\text{FeCl}_2=2:1$ のモル比で混合した。

[0128] これ以外は、上記の実施例 1 と同様の方法で、それぞれの合成、評価および解析を、実施した。

- [0129] 22℃で測定されたイオン伝導度は、 $9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。
- [0130] また、合剤と固体電解質層に用いる固体電解質として、比較例1の固体電解質材料を用いた。
- [0131] これ以外は、上記の実施例1と同様の方法で、二次電池の作製および充放電試験を、実施した。
- [0132] 実施例の二次電池の初期放電容量は、 $1 \mu\text{Ah}$ 以下で、充放電動作は、確認できなかった。
- [0133] 上述の実施例1～4および比較例1における各構成と各評価結果とが、表1に示される。
- [0134]

[表1]

実施例	組成	アニオン	a	δ	M	合成方法	伝導度 ($\times 10^{-4} \text{ S/cm}$)
実施例1	$\text{Li}_{2.9}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cl}_6$	Cl	0.1	0	Zr	BM	7.5
実施例2	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	0	Zr	BM	10
実施例3	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0	Zr	BM	15
実施例4	$\text{Li}_{2.3}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0	Zr	BM	16
実施例5	$\text{Li}_{2.1}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Cl}_6$	Cl	0.9	0	Zr	BM	8
実施例6	$\text{Li}_{3.9}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	-0.4	Zr	BM	1
実施例7	$\text{Li}_{3.3}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	-0.2	Zr	BM	3.5
実施例8	$\text{Li}_{3.0}\text{Y}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	-0.1	Zr	BM	6.6
実施例9	$\text{Li}_{2.4}\text{Y}_{0.8}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	0.1	Zr	BM	4.2
実施例10	$\text{Li}_{2.1}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	0.2	Zr	BM	3.7
実施例11	$\text{Li}_{3.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	-0.4	Zr	BM	0.5
実施例12	$\text{Li}_{3.1}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	-0.2	Zr	BM	3.2
実施例13	$\text{Li}_{2.8}\text{Y}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	-0.1	Zr	BM	10.2
実施例14	$\text{Li}_{2.2}\text{Y}_{0.6}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0.1	Zr	BM	11.5
実施例15	$\text{Li}_{1.9}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0.2	Zr	BM	4.5
実施例16	$\text{Li}_{1.3}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0.4	Zr	BM	0.9
実施例17	$\text{Li}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	-0.2	Zr	BM	7.2
実施例18	$\text{Li}_{2.6}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	-0.1	Zr	BM	8.5
実施例19	$\text{Li}_{2.0}\text{Y}_{0.4}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0.1	Zr	BM	8.2
実施例20	$\text{Li}_{1.7}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0.2	Zr	BM	2.5
実施例21	$\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0.4	Zr	BM	1
実施例22	$\text{Li}_{2.9}\text{Y}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}\text{Cl}_6$	Cl	0.1	0	Hf	BM	7.8
実施例23	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0	Hf	BM	10.2
実施例24	$\text{Li}_{2.1}\text{Y}_{0.1}\text{Hf}_{0.9}\text{Cl}_6$	Cl	0.9	0	Hf	BM	7.5
実施例25	$\text{Li}_{1.3}\text{Y}_{0.9}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0.4	Hf	BM	0.7
実施例26	$\text{Li}_{3.2}\text{Y}_{0.4}\text{Hf}_{0.4}\text{Cl}_6$	Cl	0.4	-0.2	Hf	BM	3.2
実施例27	$\text{Li}_{1.8}\text{Y}_{0.6}\text{Hf}_{0.6}\text{Cl}_6$	Cl	0.6	0.2	Hf	BM	2
実施例28	$\text{Li}_{1.1}\text{Y}_{0.7}\text{Hf}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0.4	Hf	BM	0.67
実施例29	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_5\text{Br}$	Cl,Br	0.5	0	Zr	BM	18
実施例30	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_3\text{Br}_3$	Cl,Br	0.5	0	Zr	BM	2
実施例31	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_5\text{I}$	Cl,I	0.5	0	Zr	BM	20
実施例32	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_3\text{I}_3$	Cl,I	0.5	0	Zr	BM	2.8
実施例33	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{I}_2$	Cl,Br,I	0.5	0	Zr	BM	10
実施例34	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_3\text{Br}_3$	Cl,Br	0.5	0	Hf	BM	5.5
実施例35	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_3\text{I}_3$	Cl,I	0.5	0	Hf	BM	4.5
実施例36	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{I}_2$	Cl,Br,I	0.5	0	Hf	BM	8.5
実施例37	$\text{Li}_{2.9}\text{Y}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cl}_6$	Cl	0.1	0	Zr	焼結	2
実施例38	$\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Cl	0.3	0	Zr	焼結	7.5
実施例39	$\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Cl	0.5	0	Zr	焼結	17
実施例40	$\text{Li}_{2.3}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$	Cl	0.7	0	Zr	焼結	2
実施例41	$\text{Li}_{2.1}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Cl}_6$	Cl	0.9	0	Zr	焼結	0.5
比較例1	Li_2FeCl_4	Cl				BM	0.09

[0135] 《考察》

実施例 1～4 1 は、比較例 1 と比較すると、室温近傍において、実施例 1～4 1 は $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すのに対して、比較例 1 は $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 未満のイオン伝導性であることがわかる。

[0136] 特に、式 (1) で定義される M の置換量 a の値が $0.1 \leq a \leq 0.9$ の範囲であれば、より高いイオン伝導性を示す (実施例 1～4 1 参照)。また、(A) 実施例 1～5、(B) 実施例 2 2～2 4 および (C) 実施例 3 7～4 1 を見ると、a 以外同じ組成の場合、a の値が $0.3 \leq a \leq 0.7$ の範囲であれば、より高いイオン伝導性を示す。

[0137] 又、化学量論比からの Li 欠損量を示す δ の値が $-0.4 \leq \delta \leq 0.4$ であれば、より高いイオン伝導性を示す (実施例 1～4 1 参照)。また、(A) 実施例 2 および 6～1 0、(B) 実施例 3 および 1 1～1 6、(C) 実施例 4 および 1 7～2 1、ならびに (D) 実施例 2 3 および 2 5 を見ると、 δ 以外同じ組成の場合、 δ の値が $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$ の範囲であれば、より高いイオン伝導性を示す。また、 δ の値が $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ の範囲であれば、より高いイオン伝導性を示す。

[0138] また、実施例 1～4 1 においては、いずれも室温において電池の充放電動作を示した。一方で、比較例 1 においては、放電容量がほとんど取れず、電池動作の確認ができなかった。さらに、実施例 1～4 1 の材料は、構成元素に硫黄を含まないため、硫化水素の発生がない。

[0139] 以上により、本開示による固体電解質材料は、硫化水素の発生が無く、かつ、高いリチウムイオン伝導度を示し、良好な充放電動作をすることができ、電解質材料であることが示される。

産業上の利用可能性

[0140] 本開示の電池は、例えば、全固体リチウム二次電池などとして、利用される。

符号の説明

[0141] 1 0 0 固体電解質粒子

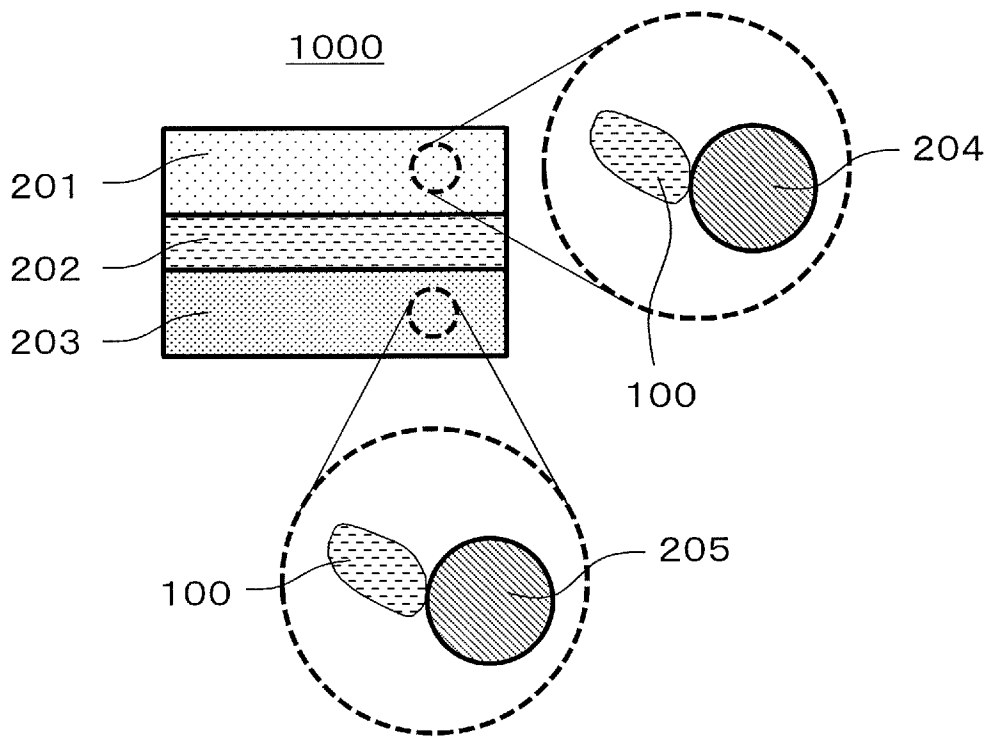
- 2 0 1 正極
- 2 0 2 電解質層
- 2 0 3 負極
- 2 0 4 正極活物質粒子
- 2 0 5 負極活物質粒子
- 3 0 0 加圧成形用ダイス
- 3 0 1 枠型
- 3 0 2 パンチ下部
- 3 0 3 パンチ上部
- 1 0 0 0 電池

請求の範囲

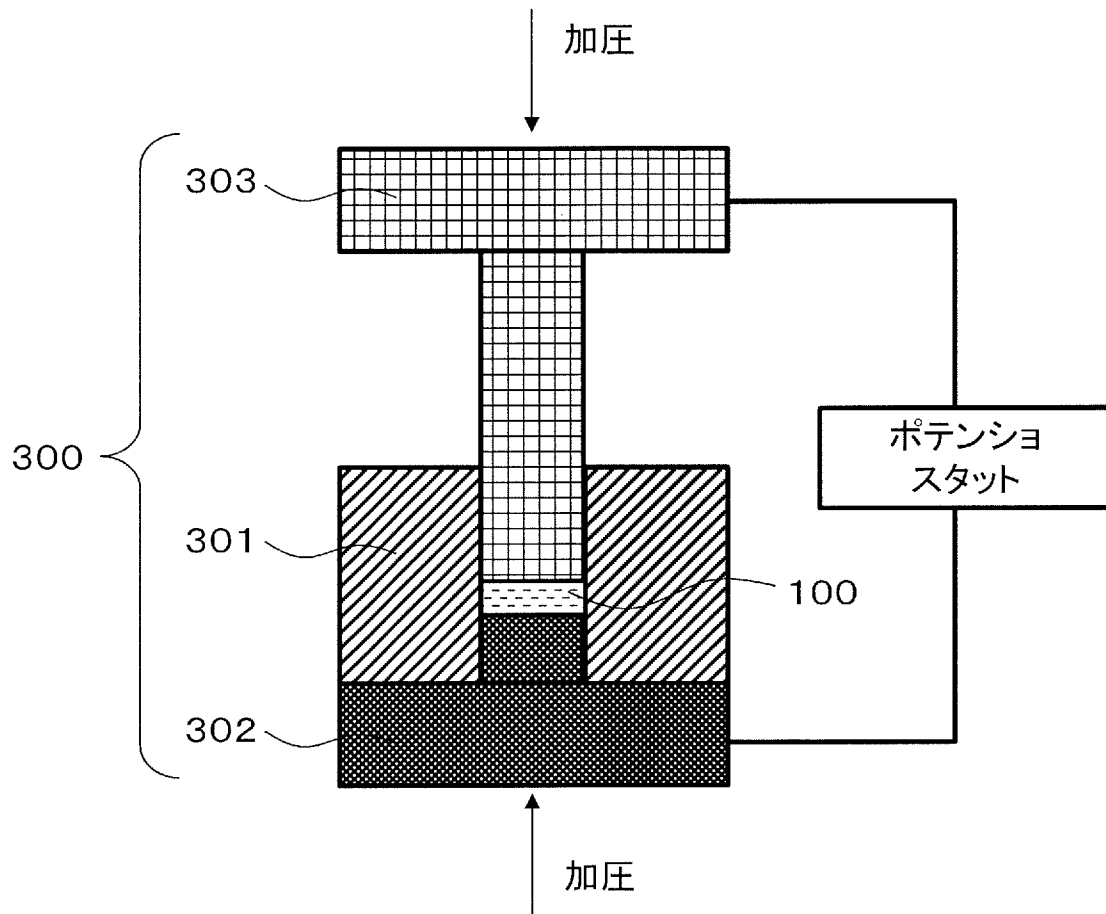
- [請求項1] 下記の組成式 (1) により表され、

$$L i_{3-3\delta-a} Y_{1+\delta-a} M_a C l_{6-x-y} B r_x I_y \cdots \text{式 (1)}$$
ここで、Mは、Zr、Hf、およびTiからなる群より選択される1種または2種以上の元素であり、
 $-1 < \delta < 1$ 、
 $0 < a < 1.5$ 、
 $0 < (3 - 3\delta - a)$ 、
 $0 < (1 + \delta - a)$ 、
 $0 \leq x \leq 6$ 、
 $0 \leq y \leq 6$ 、および
 $(x + y) \leq 6$ 、
を満たす、固体電解質材料。
- [請求項2] $0.1 \leq a \leq 0.9$ 、を満たす、請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] $0.3 \leq a \leq 0.7$ 、を満たす、請求項2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] $-0.4 \leq \delta \leq 0.4$ 、を満たす、請求項1から3のいずれかに記載の固体電解質材料。
- [請求項5] $-0.2 \leq \delta \leq 0.2$ 、を満たす、請求項4に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ 、を満たす、請求項5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 正極と、
負極と、
前記正極と前記負極との間に設けられる電解質層と、を備え、
前記正極と前記負極と前記電解質層とのうちの少なくとも1つは、
請求項1から6のいずれかに記載の固体電解質材料を含む、電池。

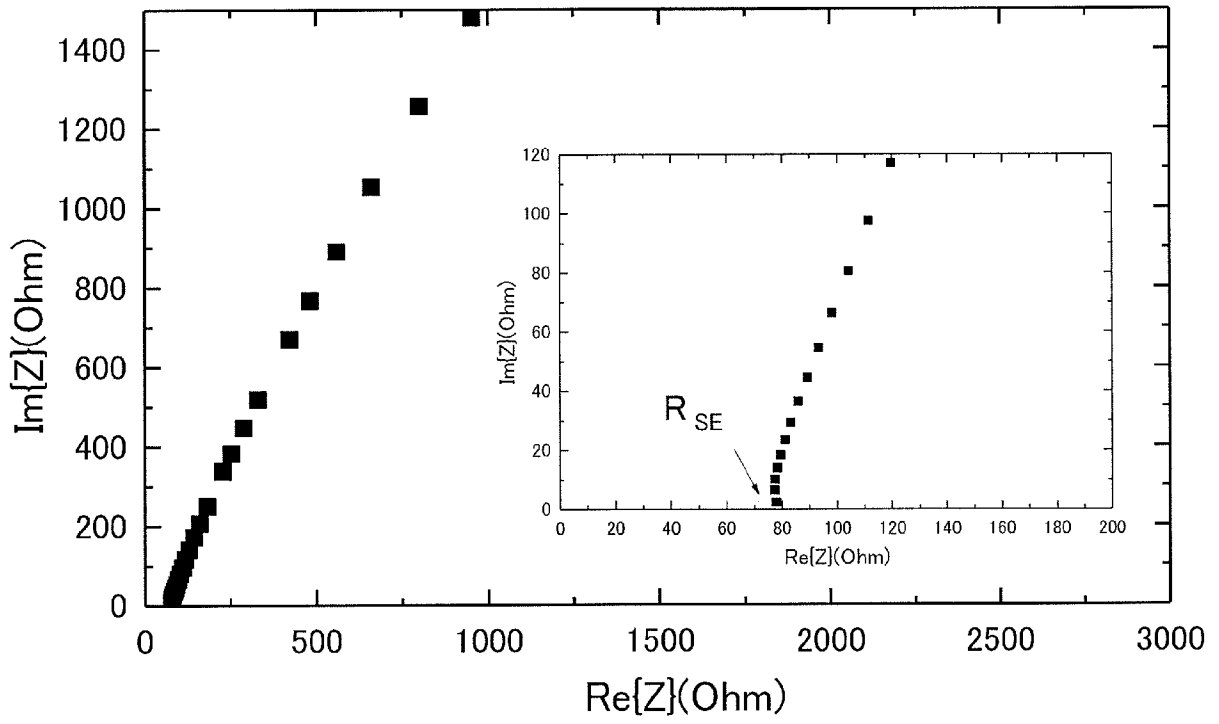
[図1]



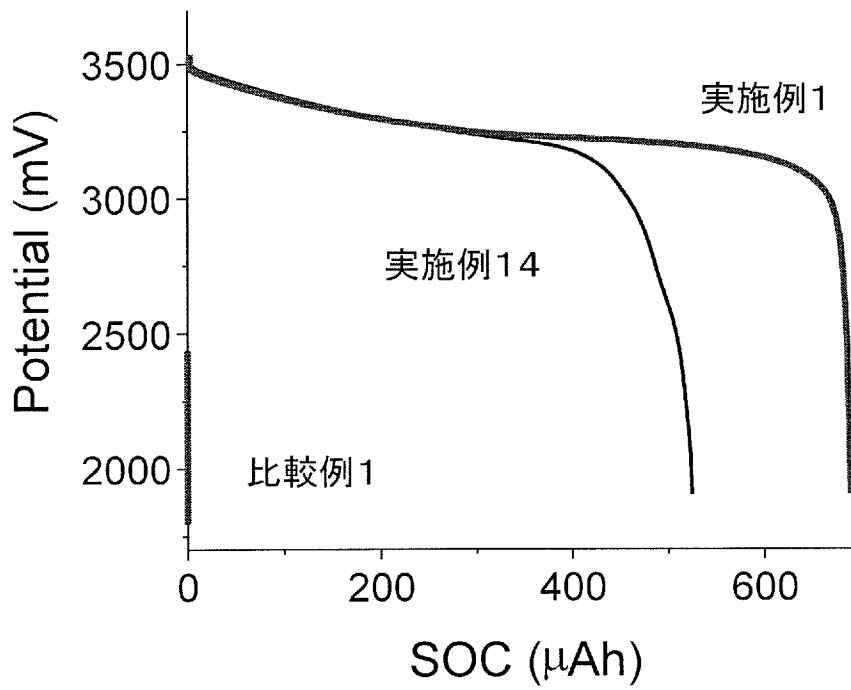
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01B1/06(2006.01) i, C01G25/00(2006.01) i, C01G27/00(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M10/052(2010.01) i, H01M10/0562(2010.01) i

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)

Int.Cl. H01B1/06, C01G25/00, C01G27/00, 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOHNSACK, A. et al., "Ternary halides of the A ₃ MX ₆ type. VII. The bromides Li ₃ MBr ₆ (M=Sm-Lu, Y): Synthesis, crystal structure, and ionic mobility", Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1997, vol. 623, pp. 1352-1356	1-7

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
06.02.2019

Date of mailing of the international search report
19.02.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BOHNSACK, A. et al., "Ternary halides of the A_3MX_6 type. VI. Ternary chlorides of the rare-earth elements with lithium, Li_3MCl_6 (M=Tb-Lu, Y, Sc): Synthesis, crystal structures, and ionic motion", Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1997, vol. 623, pp. 1067-1073	1-7
A	CN 105254184 A (NINGBO UNIVERSITY) 20 January 2016, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2017/154922 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 14 September 2017, entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2017/108105 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 29 June 2017, entire text & JP 2019-501105 A & CN 108292780 A	1-7
A	JP 2016-024874 A (MITSUI MINING AND SMELTING CO., LTD.) 08 February 2016, entire text & US 2017/0222257 A1, entire text & WO 2016/009768 A1 & EP 3171444 A1 & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-7
A	JP 2004-235155 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19 August 2004, entire text & US 2004/0151986 A1, entire text & EP 1443582 A1 & KR 10-0513726 B1	1-7
P, A	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 08 February 2018, entire text & CN 108701860 A	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G27/00(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i</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>Int.Cl. H01B1/06, C01G25/00, C01G27/00, 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 style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2019年									
日本国実用新案登録公報	1996-2019年									
日本国登録実用新案公報	1994-2019年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
A	BOHNSACK Andreas et al., "Ternary Halides of the A ₃ MX ₆ Type. VII. The Bromides Li ₃ MBr ₆ (M=Sm-Lu, Y): Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Mobility", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1997, Vol.623, p.1352-1356	1-7								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <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</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>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矛盾するものではなく、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> </td> </tr> </table>			<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</p>	<p>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矛盾するものではなく、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>* 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</p>	<p>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矛盾するものではなく、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>									
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
06.02.2019	19.02.2019									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 田澤 俊樹	4Z 3836								
	電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

C (続き) . 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
A	BOHNSACK Andreas et al., "Ternary Halides of the A_3MX_6 Type. VI. Ternary Chlorides of the Rare-Earth Elements with Lithium, Li_3MCl_6 (M=Tb-Lu, Y, Sc): Synthesis, Crystal Structures, and Ionic Motion", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1997, Vol.623, p.1067-1073	1-7
A	CN 105254184 A (NINGBO UNIVERSITY) 2016.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2017/154922 A1 (株式会社村田製作所) 2017.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2017/108105 A1 (TOYOTA MOTOR EUROPE) 2017.06.29, 全文 & JP 2019-501105 A & CN 108292780 A	1-7
A	JP 2016-024874 A (三井金属鉱業株式会社) 2016.02.08, 全文 & US 2017/0222257 A1, 全文 & WO 2016/009768 A1 & EP 3171444 A1 & CN 105518923 A & KR 10-2016-0145834 A	1-7
A	JP 2004-235155 A (三星電子株式会社) 2004.08.19, 全文 & US 2004/0151986 A1, 全文 & EP 1443582 A1 & KR 10-0513726 B1	1-7
P, A	WO 2018/025582 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2018.02.08, 全文 & CN 108701860 A	1-7