

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



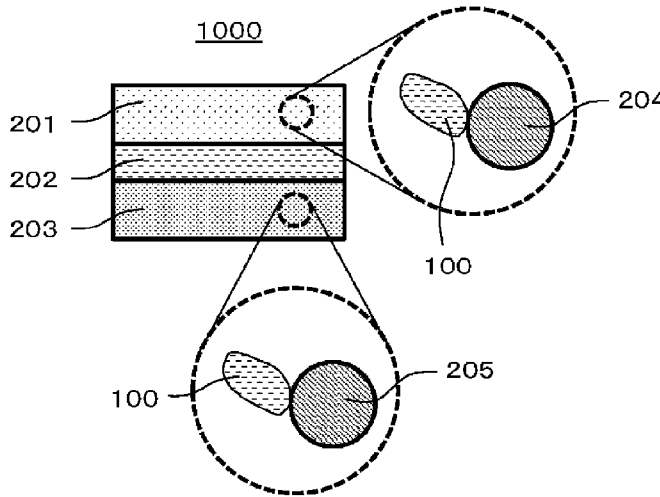
(10) 国際公開番号

WO 2024/257600 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019515
- (22) 国際出願日: 2024年5月28日(28.05.2024)
- (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 2023-096558 2023年6月12日(12.06.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 西尾 勇祐 (NISHIO Yusuke). 宮武 和史 (MIYATAKE Kazufumi). 境田 真志 (SAKAIDA Masashi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5710057 大阪府門真市元町2番6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, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質材料、固体電解質材料の製造方法、正極材料および電池



(57) Abstract: This solid electrolyte material comprises Li, Al, and X. X is an anion containing F, and the specific surface area of the solid electrolyte material is at least 16 m²/g. This method for producing the solid electrolyte material includes a wet pulverization step for pulverizing a mixture containing a solvent and a raw material composition containing constituent components of the solid electrolyte material. This positive electrode material includes the positive electrode active material coated with a solid electrolyte material.

(57) 要約: 固体電解質材料は、Li、Al、およびXからなる。Xは、Fを含むアニオンであり、固体電解質材料の比表面積が、16 m²/g以上である。固体電解質材料の製造方法は、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。正極材料は、固体電解質材料によって被覆された正極活物質を含む。



WO 2024/257600 A1

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

固体電解質材料、固体電解質材料の製造方法、正極材料および電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料、固体電解質材料の製造方法、正極材料および電池に関する。

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、リチウムニッケル酸化物の表面をフッ化リチウムで被覆することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-129312号公報

特許文献2：特開2012-84547号公報

発明の概要

[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。

[0006] 本開示は、
固体電解質材料であって、
Li、Al、およびXからなり、
Xは、Fを含むアニオンであり、
前記固体電解質材料の比表面積が、 $16\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、
固体電解質材料を提供する。

[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Cole-Coleプロットを示すグラフである。

[図4]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。

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、Li、Al、およびXからなる。Xは、Fを含むアニオンである。第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $16\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。ここで、本開示における固体電解質材料の比表面積とは、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法により求められる比表面積を意味する。

[0011] 「Li、Al、およびXからなる」とは、固体電解質材料の原料にLi、Al、およびX以外の元素を積極的に使用しないことを意味する。固体電解質材料に不可避不純物が含まれることは許容される。不可避不純物として含まれる元素の例は、水素、酸素、または窒素である。これら元素は、固体電解質材料の原料粉末、または、固体電解質材料を製造もしくは保管するための雰囲気中に存在する。固体電解質材料の合成に用いる容器から固体電解質材料に不純物が混入することもある。

[0012] 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。

[0013] 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。活物質の表面を固体電解質で被覆する場合、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、活物質の表面の凸部にプレス時の圧力が集中する。その結果、凹部の内部において活物質と固体電解質との良好な接触性が得られない。一方、活物質の表面の凹部よりも固体電解質の粒径が小さい場合、固体電解質が凹部に入り込んだ状態で圧力がかかるため、活物質と固体電解質との良好な接触性が得られる。また、固体電解質の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、活物質の表面の凹部の内部に固体電解質が入り込みやすいため、活物質と固体電解質との良好な接触性を実現しやすい。粒径が小さいことおよび表面に凹凸があることは、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。

[0014] 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、固体電池である。第1実施形態による固体電解質材料は、固体電池の材料として適している。固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。固体電池は、全固体電池であってもよい。

[0015] 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。

[0016] 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、Fと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LiFの導電率は、交流インピーダンス法で測定不能なほど高い。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、Alを含むことにより、例えば $1.2 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有することができる。この値は、非常に短い距離ならばリチウムイオンが移動するのに十分な伝導度である。例えば、活物質の表面を第1実施形態による固体電解質材料で被覆した場合、リチウムイオンは、固体電解質材料の層を透過しうる。

[0017] 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、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さくてもよく、 $44.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。このような構成によれば、上記した効果が十分に得られる。

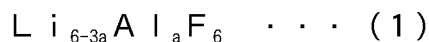
[0018] 第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $32.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。このような構成によれば、上記した効果が十分に得られる。

[0019] 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以外の少なくとも1つのアニオンをさらに含んでもよい。当該アニオンの例は、Cl、Br、I、O、またはSeである。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 第1実施形態による固体電解質材料は、組成式(1)



(式中、 $0 < a \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含んでもよい。このような組成を有する相を含む固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0023] 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、 $0.7 \leq a \leq 1.3$ が充足されてもよく、 $0.9 \leq a \leq 1.04$ が充足されてもよい。

[0024] 式(1)におけるa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。

[0025] 第 1 実施形態による固体電解質材料は、 Li_3AlF_6 を含んでいてもよく、 Li_3AlF_6 であってもよい。 Li_3AlF_6 は優れた耐酸化性を有する。

[0026] 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。

[0027] 第 1 実施形態による固体電解質材料は、式 (1) で表される相を含んでいてもよい。

[0028] 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。

[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、例えば、下記の方法により製造される。

[0030] 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。

[0031] 一例として、目的とされる組成が Li_3AlF_6 である場合、 LiF および AlF_3 が、3 : 1 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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、を含む混合物を粉砕する湿式粉砕を行うことで、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物は、複数のハロゲン化物の原料粉である。溶媒は、典型的には、有機溶媒である。

[0037] 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。

[0038] 湿式ボールミルに使用する溶媒は、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、エタノール、ジメチルスルホキシド、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。これらの溶媒を用いることによって、第1実施形態による固体電解質材料を製造できる。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。

[0039] (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。

[0040] 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。

- [0041] 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。
- [0042] 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。
- [0043] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。
- [0044] 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。
- [0045] 正極201は、正極活物質204および固体電解質100を含有する。
- [0046] 電解質層202は、電解質材料を含有する。
- [0047] 負極203は、負極活物質205および固体電解質100を含有する。
- [0048] 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。
- [0049] 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。
- [0050] 正極活物質204の例は、リチウム含有遷移金属酸化物などのリチウム含有金属酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸塩、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。ここで、遷移金属とは、例えばIUPACの“Gold Book”、“Red Book”に記載の定義に従い、 d^{10} 元素（第12族のZn, Cd, Hg）、ランタノイド（La ($5d^1 6s^2$) は除く）およびアクチノイド（Ac ($6d^1 7s^2$) は除く）は含まれない範囲であってもよい。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。

- [0051] 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。
- [0052] 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 μm 以上かつ100 μm 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 μm 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 μm 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。
- [0053] 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。
- [0054] 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以下であってもよい。
- [0055] 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。

- 。
- [0056] 硫化物固体電解質は、LiおよびSを含む固体電解質である。固体電解質100が硫化物固体電解質を含有する場合、硫化物固体電解質として、 $Li_2S - P_2S_5$ などの後述する材料を用いることができる。第1実施形態による固体電解質材料で正極活物質204が被覆されている場合、LiおよびSを含む固体電解質100の酸化分解を抑制することができる。
- [0057] 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、 $10\mu m$ 以上かつ $500\mu m$ 以下の厚みを有していてもよい。
- [0058] 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。
- [0059] 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。
- [0060] 以下、第1実施形態による固体電解質材料は、第1固体電解質材料と称する。第1固体電解質材料とは異なる固体電解質材料は、第2固体電解質材料と称する。
- [0061] 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。
- [0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 第2固体電解質材料の例は、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

- [0069] 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 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、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTi_2O_4 、または 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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。
- [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、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。
- [0073] 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。
- [0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] ハロゲン化物固体電解質の例は、 Li_2MgX_4 、 Li_2FeX_4 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ 、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。

[0082] ハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $\text{Li}_a\text{Me}_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ により表される化合

物である。ここで、 $a + mb + 3c = 6$ 、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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] リチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、または $LiC(SO_2CF_3)_3$ 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。

[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、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。

[0090] 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。

[0091] 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。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。

[0092] 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。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 mol/L 以上かつ 2 mol/L 以下の範囲にある。

[0093] 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。

[0094] 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) 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。

[0095] 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。

[0096] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] (付記)

以上の記載より、下記の技術が開示される。

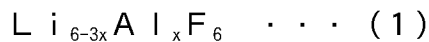
[0104] (技術1)

固体電解質材料であって、
Li、Al、およびXからなり、
Xは、Fを含むアニオンであり、
前記固体電解質材料の比表面積が、 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、
固体電解質材料。

[0105] 本開示によれば、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できる。

[0106] (技術2)

前記固体電解質材料は、組成式(1)



(式中、 $0 < x \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含む、技術1に記載の固体電解質材料。このような組成を有する相を含む固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0107] (技術3)

前記固体電解質材料を構成する前記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、技術1または2に記載の固体電解質材料。このような構成によれば、固体電解質材料の耐酸化性を高めることができる。

[0108] (技術4)

前記固体電解質材料が Li_3AlF_6 を含む、技術1から3のいずれか1項に記載の固体電解質材料。このような構成によれば、固体電解質材料の耐酸化性を高めることができる。

[0109] (技術5)

前記比表面積が、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい、技術1から4のいずれか1項に記載の固体電解質材料。このような構成によれば、上記した効果が十分に得られる。

[0110] (技術6)

前記比表面積が、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい、技術1から5のいずれか1項に記載の固体電解質材料。このような構成によれば、上記した効果が十分に得られる。

[0111] (技術7)

前記比表面積が、 $32.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、技術1から6のいずれか1項に記載の固体電解質材料。このような構成によれば、上記した効果が十分に得られる。

[0112] (技術8)

技術1から7のいずれか1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。このような構成によれば、本開示による固体電解質材料が得られる。

[0113] (技術9)

前記溶媒は、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、エタノール、ジメチルスルホキシド、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、技術8に記載の固体電解質材料の製造方法。これらの溶媒を用いることによって、本開示による固体電解質材料を製造できる。

[0114] (技術10)

技術1から7のいずれか1項に記載の前記固体電解質材料と、前記固体電解質材料によって被覆された正極活物質と、を含む、正極材料。このような構成によれば、固体電解質などの他の材料と正極活物質との接触を抑制し、他の材料の分解を抑制することができる。

[0115] (技術11)

技術10に記載の正極材料を含む正極と、電解質層と、を備えた、電池。本開示によれば、過電圧の上昇が抑制された電池が得られる。

[0116] (技術12)

前記電池は、固体電池である、技術11に記載の電池。本開示による固体電解質材料は、固体電池の材料として適している。

[0117] (技術 1 3)

前記電解質層は、Li および S を含む固体電解質を含む、技術 1 1 または 1 2 に記載の電池。本開示の技術によれば、Li および S を含む固体電解質の酸化分解を抑制することができる。

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、およびAlF₃が、LiF:AlF₃=3:1のモル比となるように用意された。これらの原料粉は、1mmφ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30%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、270°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、Li₃AlF₆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社製、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、数式(i)

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

に基づいて、イオン伝導度が算出された。

[0127] ここで、 σ 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、

1. $4 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 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°C 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°C 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、 $16.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0134] (被覆活物質の作製)

正極活物質として、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ （以下、NCAと表記する）の粉末を用意した。NCAの表面上にLAFでできた被覆層を形成した。被覆層は、粒子複合化装置（NOB-MINI、ホソカワミクロン社製）を用いた圧縮せん断処理により形成した。具体的には、NCAとLAFとを98.9 : 1.1の体積比となるように秤量し、ブレードクリアランス：2mm、回転数：8000rpm、処理時間：30minの条件で処理した。これにより、実施例1の被覆活物質を得た。

[0135] (硫化物固体電解質の作製)

露点 -60°C 以下のアルゴングローブボックス内で、原料粉末である Li_2S と P_2S_5 とを、モル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ となるように秤量した。これらを乳鉢で粉碎および混合して混合物を得た。その後、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7型）を用い、10時間、510rpmの条件で混合物をミリング処理した。これにより、ガラス状の固体電解質を得た。ガラス状の固体電解質について、不活性雰囲気中、 270°C 、2時間の条件で熱処理した。これにより、ガラスセラミックス状の固体電解質である Li_2

S-P₂S₅ (以下、「LPS」と記載する)を得た。

[0136] (電池の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、被覆活物質と硫化物固体電解質の体積比率が7:3、となるように、実施例1の正極活物質、およびLPSを秤量した。これらをメノウ乳鉢で混合することで、実施例1の正極材料混合物を作製した。

[0137] 9. 5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、LPS(50mg)、上述の正極混合物(10mg)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、電解質層、および正極が形成された。電解質層の厚みは400μmであった。

[0138] 次に、第1電解質層に、金属Li(厚さ:200μm)が積層された。得られた積層体に80MPaの圧力が印加され、負極が形成された。

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] (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。

[0142] 実施例1による電池は、25℃の恒温槽に配置された。

[0143] 125μA/cm²の電流密度で、4.3V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、0.1Cレートに相当する。

[0144] 次に、125μA/cm²の電流密度で、3.1Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が放電された。

[0145] 充放電試験の結果、実施例1による電池は、1340μAhの初期放電容量を有していた。

[0146] <実施例2から4>

(固体電解質材料の作製)

実施例2から4においては、実施例1と同様に、原料粉としてLiFおよびAlF₃を、LiF : AlF₃ = 3 : 1のモル比となるように用意された。

[0147] 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、乾燥条件は、表1に示される。

[0148] 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4による固体電解質材料が得られた。

[0149] (イオン伝導度の評価)

実施例2から4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。

[0150] (比表面積の測定)

実施例2から4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。

[0151] (充放電試験)

実施例2から4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4による電池が得られた。

[0152] 実施例2から4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4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。

[0153] <参考例1>

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉としてLiFおよびAlF₃が、LiF : AlF₃ = 3 : 1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、500rpm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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 25℃で測定されたイオン伝導度は、 $8.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ であった。

[0157] 測定された比表面積は、 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0158] <比較例 1 >

固体電解質材料としてLiF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℃ではイオン伝導度を測定することはできなかった。

[0159] [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]	合成時間 [h]	乾燥条件	BET [m^2/g]	伝導度 [S/cm]
実施例1	Li_2AlF_6	湿式	GBL	30	0.5	25	12	270℃	18.0	$1.4\text{E-}10$
実施例2	Li_2AlF_6	湿式	GBL	20	0.5	50	24	270℃	32.4	$1.4\text{E-}10$
実施例3	Li_2AlF_6	湿式	GBL	10	0.5	50	24	270℃	37.6	$1.3\text{E-}10$
実施例4	Li_2AlF_6	湿式	GBL	10	0.5	50	48	270℃	44.6	$1.2\text{E-}10$
参考例1	Li_2AlF_6	乾式	-	-	5	25	12	-	3.1	$8.3\text{E-}08$
比較例1	LiF	-	-	-	-	-	-	-	-	測定不能

[0160] <考察>

実施例 1 から 4 による固体電解質材料は、室温において、 $1.2 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し、かつ、 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、 $3.1 \text{ m}^2/\text{g}$ という小さい値だった。

[0161] 実施例 1 から 4 による電池は、いずれも 25℃において、充電および放電された。

[0162] 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。

[0163] 本実施例で示される結果は、NCA以外の正極活物質、特に、リチウム含有遷移金属酸化物を使用した場合にも得られると考えられる。高い比表面積を有する固体電解質材料が活物質の表面の凹部に入り込み、固体電解質材料

と活物質との接触性が改善される。この効果は、正極活物質の組成に依存せず得られる。この効果は、特に、正極活物質の粒子が二次粒子である場合に顕著である。

産業上の利用可能性

[0164] 本開示の固体電解質材料は、例えば、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

- [0165] 100 固体電解質
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
205 負極活物質
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

請求の範囲

- [請求項1] 固体電解質材料であって、
Li、Al、およびXからなり、
Xは、Fを含むアニオンであり、
前記固体電解質材料の比表面積が、 $16 \text{ m}^2/\text{g}$ 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は、組成式(1)
 $\text{Li}_{6-3x}\text{Al}_x\text{F}_6 \cdots (1)$
(式中、 $0 < x \leq 1.5$ が充足される)により表される相を含む、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 前記固体電解質材料を構成する前記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4] 前記固体電解質材料が Li_3AlF_6 を含む、
請求項1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1に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 前記比表面積が、 $32.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] 請求項1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] 前記溶媒は、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、酢酸ブチル、エタノール、ジメチルスルホキシド、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 に記載の固体電解質材料の製造方法。

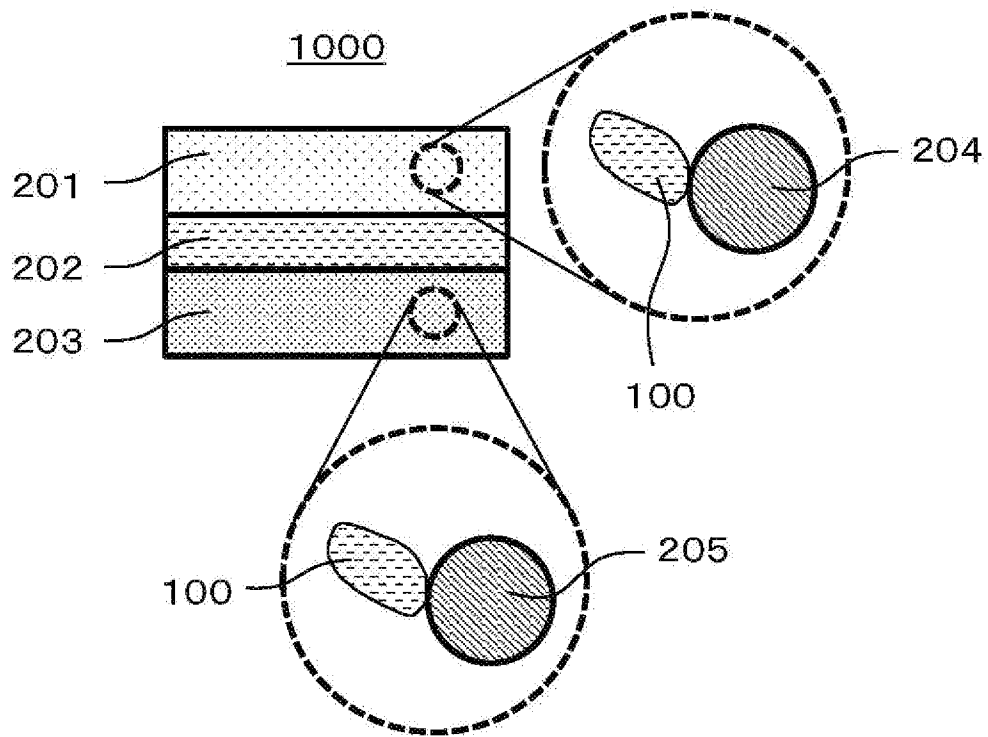
[請求項10] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の前記固体電解質材料と、前記固体電解質材料によって被覆された正極活物質と、を含む、正極材料。

[請求項11] 請求項 1 0 に記載の正極材料を含む正極と、電解質層と、を備えた、電池。

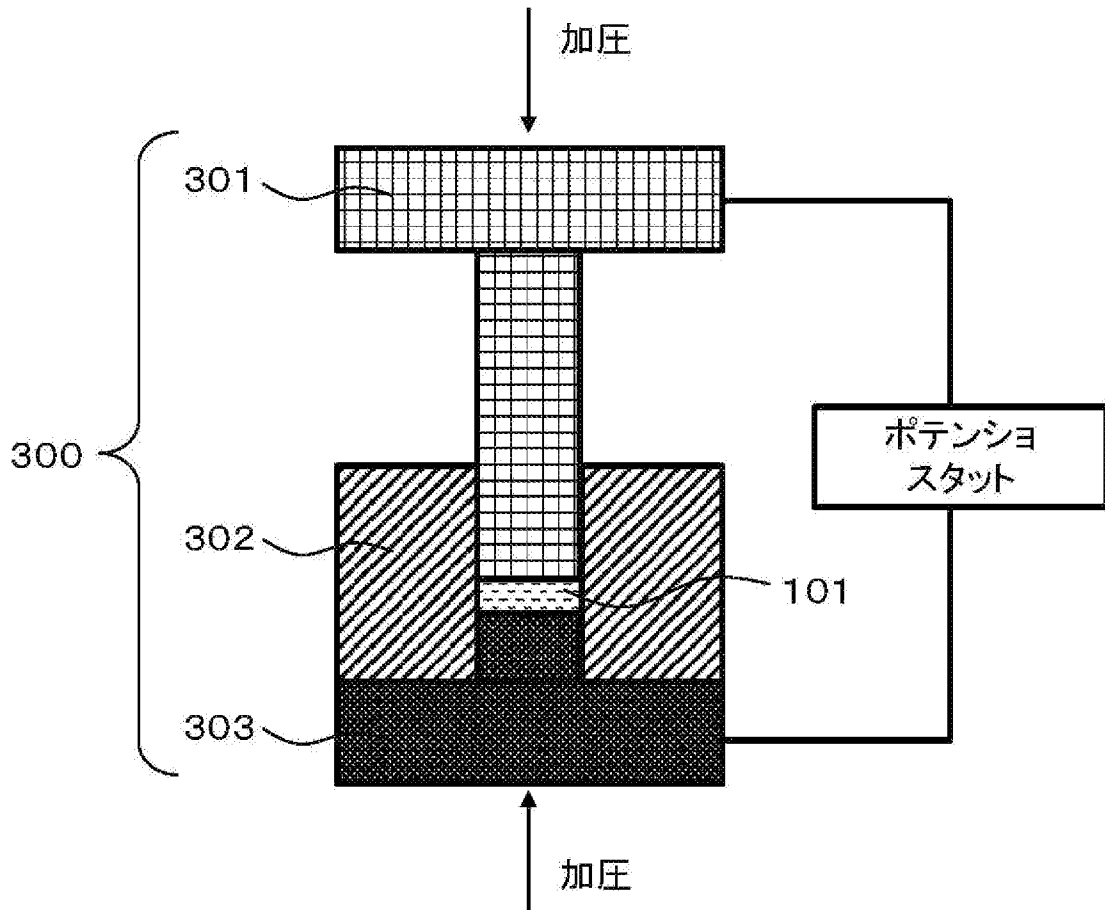
[請求項12] 前記電池は、固体電池である、請求項 1 1 に記載の電池。

[請求項13] 前記電解質層は、Li および S を含む固体電解質を含む、請求項 1 1 に記載の電池。

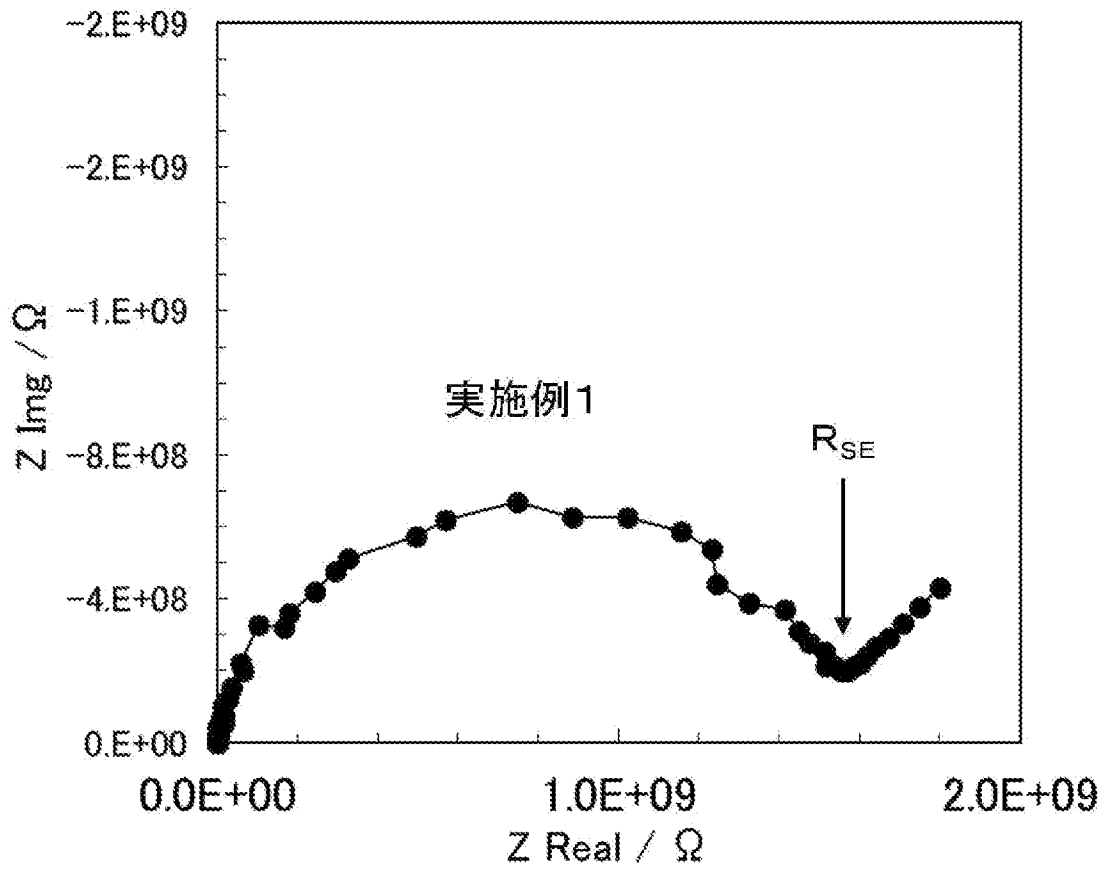
[図1]



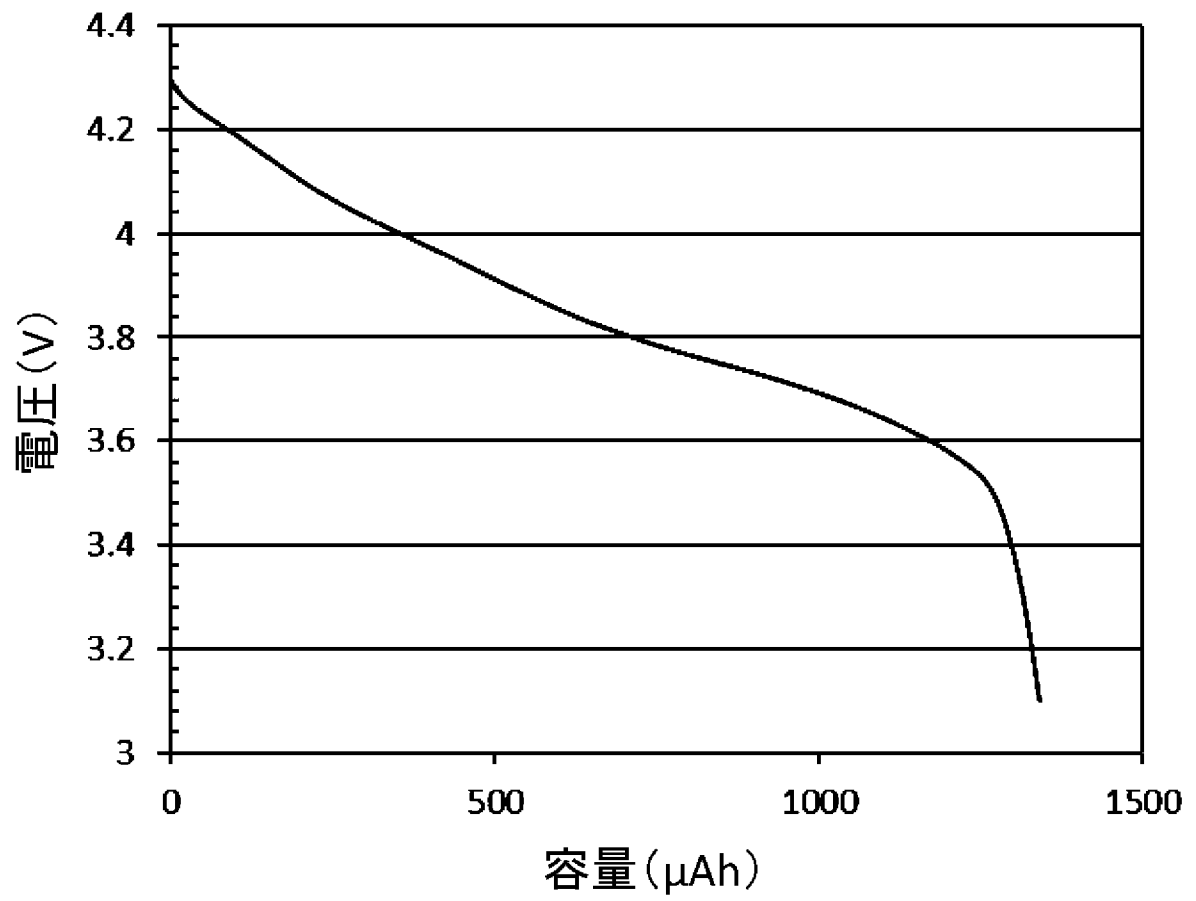
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/36 C		
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; H01M4/36; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2023-9668 A (SAMSUNG R&D INSTITUTE JAPAN CO., LTD.) 20 January 2023 (2023-01-20) paragraphs [0032]-[0036], [0044]	1-4, 7, 10-12
Y		1-13
Y	WO 2023/042560 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 March 2023 (2023-03-23) paragraphs [0012], [0016], [0017], [0045]-[0054], [0071], [0089]-[0091], [0163]	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 23 July 2024		Date of mailing of the international search report 06 August 2024
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/JP2024/019515

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-9668 A	20 January 2023	US 2023/0024868 A1 paragraphs [0089]-[0102], [0128]	
WO 2023/042560 A1	23 March 2023	CN 117941012 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/36 C		
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; H01M4/36; 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2023-9668 A (株式会社サムスン日本研究所) 20.01.2023 (2023 - 01 - 20) [0032]-[0036], [0044]	1-4, 7, 10-12
Y		1-13
Y	WO 2023/042560 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 23.03.2023 (2023 - 03 - 23) [0012], [0016], [0017], [0045]-[0054], [0071], [0089]-[0091], [0163]	1-13
<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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 23.07.2024	国際調査報告の発送日 06.08.2024	
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） 中嶋 久雄 5G 1790 電話番号 03-3581-1101 内線 3524	

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/JP2024/019515

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-9668 A	20.01.2023	US 2023/0024868 A1 [0089]-[0102], [0128]	
WO 2023/042560 A1	23.03.2023	CN 117941012 A	