

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



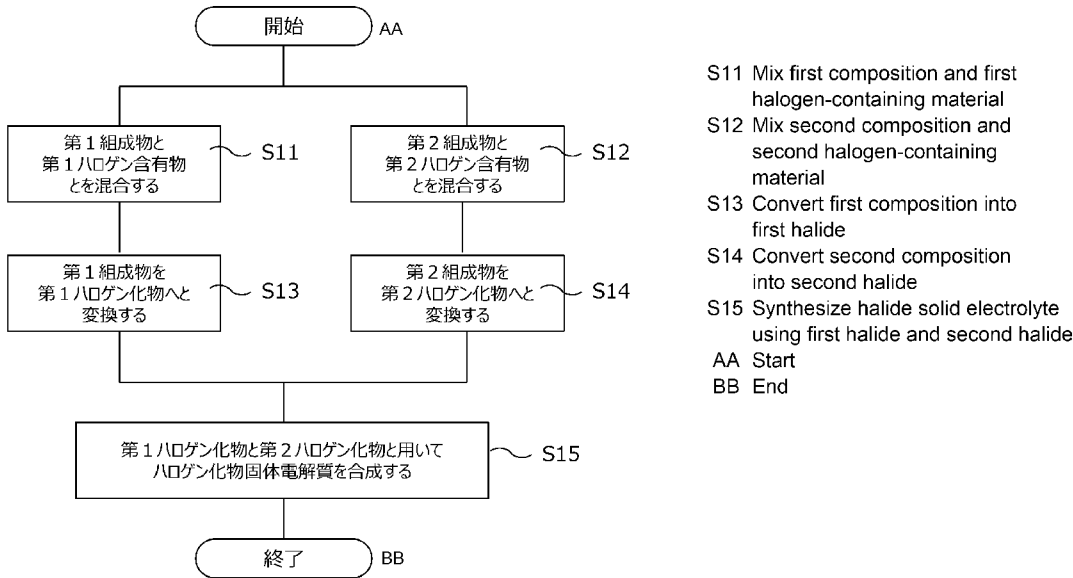
(10) 国際公開番号
WO 2025/004750 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020791
- (22) 国際出願日: 2024年6月6日(06.06.2024)
- (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 2023-107588 2023年6月29日(29.06.2023) 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: 古賀 英一 (KOGA Eiichi).
- (74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

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

(54) 発明の名称: ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池

【図1】



(57) Abstract: A method for producing a halide solid electrolyte according to the present disclosure comprises: (A) converting a first composition that contains Li, Ti, and O into a first halide that contains Li, Ti, and X1; and (B) synthesizing a halide solid electrolyte that contains Li, Ti, M, X1, and X2 using the first halide obtained in (A) and a second halide that contains Li, M, and X2. Here, M represents at least one element that is selected from the group consisting of metal elements

WO 2025/004750 A1

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

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

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(excluding Li) and metalloid elements, X1 represents at least one element that is selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I, and X2 represents at least one element that is selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I.

(57) 要約：本開示のハロゲン化物固体電解質の製造方法は、(A) Li、Ti、およびOを含む第1組成物を、Li、Ti、およびX1を含む第1ハロゲン化物へ変換することと、(B) 前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成することと、を含む。ここで、前記Mは、金属元素(ただし、Liを除く)および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、前記X1は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、前記X2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。

明 細 書

発明の名称：

ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池

技術分野

[0001] 本開示は、ハロゲン化物固体電解質の製造方法、ハロゲン化物固体電解質、正極材料、および電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、ハロゲン化物系の固体電解質材料が開示されている。また、特許文献2には、正極活物質の表面を被覆する固体電解質材料として、ハロゲン化物系の固体電解質材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2021/186809号
特許文献2：国際公開第2021/187391号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる新規の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示のハロゲン化物固体電解質の製造方法は、

(A) Li、Ti、およびOを含む第1組成物を、Li、Ti、およびX1を含む第1ハロゲン化物へ変換することと、

(B) 前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成することと、

を含む。

ここで、

前記Mは、金属元素（ただし、Liを除く）および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、

前記X1は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、

前記X2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。

発明の効果

[0006] 本開示は、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる新規の製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図2は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図3]図3は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。

[図4]図4は、第3実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図5]図5は、第4実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図6A]図6Aは、実施例1の製造方法において、熱処理後であって、かつ粉碎処理前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。

[図6B]図6Bは、実施例1で得られた粉碎処理後のハロゲン化物固体電解質および比較例1で得られたハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の実施形態が図面を参照しながら具体的に説明される。

[0009] 以下で説明する実施形態は、いずれも包括的又は具体的な例を示すものである。以下の実施形態で示される数値、形状、材料、構成要素などは、一例であり、本開示を限定する主旨ではない。また、以下の実施形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

[0010] [第1実施形態]

以下、第1実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0011] 第1実施形態による製造方法は、

(A) Li、Ti、およびOを含む第1組成物を、Li、Ti、およびX1を含む第1ハロゲン化物へ変換することと、

(B) 前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成することと、

を含む。ここで、Mは、金属元素（ただし、Liを除く）および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、X1は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、X2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。

[0012] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。「金属元素」は、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第13族から第16族に含まれるすべての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。すなわち、「金属元素」は、ハロゲン化合物と無機化合物を形成した際に、カチオンとなりうる元素群である。

[0013] 第1実施形態による製造方法によれば、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる。以下に、その理由をより詳しく説明する

- 。
- [0014] Ti を含有するハロゲン化物固体電解質を製造するため、従来の製造方法では、通常、Ti 源としてハロゲン化チタン（例えば、 TiX_4 ）が用いられることが一般的である。しかし、ハロゲン化チタンは、蒸発しやすく、さらに潮解性を有する等、比較的不安定な物質である。したがって、製造されるハロゲン化物固体電解質に組成変動（すなわち、組成ズレ）および変質（例えば、水分などの含有）を生じさせる場合がある。これにより、従来の製造方法では、目的とするハロゲン化物固体電解質を安定的に得ることが難しい場合がある。これに対し、第1実施形態による製造方法では、Ti 源として、Li、Ti、およびOを含む第1組成物を用いることができる。したがって、第1実施形態による製造方法では、Ti を含有するハロゲン化物固体電解質の合成において、上記のような不安定なハロゲン化チタンを原料として使用する必要がなく、また、合成過程においてもハロゲン化チタン生成させにくい。よって、第1実施形態による製造方法は、製造されるハロゲン化物固体電解質に上述のような組成変動および変質等を生じさせにくく、例えば、イオン導電性などの特性に優れたTi 含有ハロゲン化物固体電解質を、再現良く安定的に合成できる。すなわち、第1実施形態による製造方法によれば、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる。
- [0015] 上記（A）は、Li、M、およびOを含む第2組成物を、上記第2ハロゲン化物へ変換することを含んでもよい。この場合、上記（B）において、上記（A）において得られた第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを用いて、ハロゲン化物固体電解質を合成する。
- [0016] 上記（A）において、第1組成物および第2組成物を第1ハロゲン化物および第2ハロゲン化物にそれぞれ変換するためのハロゲン化処理は、例えば150℃以上の温度で実施されてもよい。ハロゲン化処理が150℃以上の温度で実施されることにより、第1組成物および第2組成物を十分にハロゲン化させることができる。ハロゲン化処理の際の温度は、例えば600℃以下であってもよい。なお、ハロゲン化処理の雰囲気は、例えば、大気中、窒

素雰囲気、還元雰囲気など、用いられるハロゲン含有物に適する任意の雰囲気を選択することができる。

[0017] 上記（A）において、第1組成物の第1ハロゲン化物への変換は、例えば、熱分解性を有する第1ハロゲン含有物を熱処理することによって行われてもよい。また、上記（A）において、第2組成物の第2ハロゲン化物への変換は、例えば、熱分解性を有する第2ハロゲン含有物を熱処理することによって行われてもよい。なお、第1ハロゲン含有物と第2ハロゲン含有物とは、互いに同じ物質であってもよいし、異なる物質であってもよい。

[0018] 上記の製造方法によれば、第1組成物および第2組成物のハロゲン化を効率良く短時間で行うことができる。さらに、短時間の熱処理でハロゲン化を実施できるため、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有する第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物を熱処理することによって、第1組成物が第1ハロゲン化物へ、および、第2組成物が第2ハロゲン化物へ、それぞれ変換される。したがって、第1組成物および第2組成物の反応性（ハロゲン化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、例えば、第1ハロゲン含有物として選択する物質の熱分解温度に応じて、第1組成物のハロゲン化反応の温度およびその反応の進行を制御することもできる。また、例えば、第2ハロゲン含有物として選択する物質の熱分解温度に応じて、第2組成物のハロゲン化反応の温度およびその反応の進行を制御することもできる。このため、各種ハロゲン化物固体電解質に適した処理を実行できる。

[0019] 第1組成物の第1ハロゲン化物への変換に第1ハロゲン含有物が用いられる場合、第1実施形態による製造方法において、上記（A）は、

（A-1）第1組成物と第1ハロゲン含有物とを混合することと、

（A-2）上記（A-1）において得られた第1組成物と第1ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、第1組成物を第1ハロゲン化物に変換することと、

を含んでいてもよい。

[0020] 第1実施形態による製造方法において、上記(A-1)および上記(A-2)が実施されることにより、第1組成物と第1ハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施できる。また、第1組成物と第1ハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。したがって、第1組成物のハロゲン化を均質に促進できる。よって、均質で優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0021] 第2組成物の第2ハロゲン化物への変換に第2ハロゲン含有物が用いられる場合、第1実施形態による製造方法において、上記(A)は、
(A-3) 第2組成物と第2ハロゲン含有物とを混合することと、
(A-4) 上記(A-3)において得られた第2組成物と第2ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、第2組成物を第2ハロゲン化物に変換することと、
を含んでもよい。

[0022] 第1実施形態による製造方法において、上記(A-3)および上記(A-4)が実施されることにより、第2組成物と第2ハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施できる。また、第2組成物と第2ハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。したがって、第2組成物のハロゲン化を均質に促進できる。よって、均質で優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0023] 図1は、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、第1実施形態による製造方法の一例として、上記(A-1)、上記(A-2)、上記(A-3)、および上記(A-4)が実施される製造方法の例を説明する。

[0024] 図1に示すように、第1実施形態による製造方法の一例では、まず、上記(A-1)に相当する工程として第1組成物と第1ハロゲン含有物とを混合し(S11)、上記(A-3)に相当する工程として第2組成物と第2ハロ

ゲン含有物とを混合する（S 1 2）。上述のとおり、第 1 組成物は、Li、Ti、およびOを含む。第 2 組成物は、Li、M、およびOを含む。第 1 ハロゲン含有物および第 2 ハロゲン含有物は、熱分解性を有する。次に、上記（A-2）に相当する工程として、上記（A-1）で得られた第 1 組成物と第 1 ハロゲン含有物とを含む第 1 混合物を熱処理することによって、第 1 組成物を第 1 ハロゲン化物へと変換する（S 1 3）。また、上記（A-4）に相当する工程として、上記（A-3）で得られた第 2 組成物と第 2 ハロゲン含有物とを含む第 2 混合物を熱処理することによって、第 2 組成物を第 2 ハロゲン化物へと変換する（S 1 4）。次に、上記（B）に相当する工程として、第 1 ハロゲン化物と第 2 ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X 1、およびX 2 を含むハロゲン化物固体電解質を合成する（S 1 5）。

[0025] 以下、第 1 組成物、第 2 組成物、第 1 ハロゲン含有物、および第 2 ハロゲン含有物について、具体的に説明する。さらに、上記（A-1）、上記（A-2）、上記（A-3）、および上記（A-4）、ならびに、上記（B）に相当するそれぞれの工程について、具体的に説明する。

[0026] <第 1 組成物>

第 1 組成物は、Li、Ti、およびOを含む。

[0027] 第 1 組成物を構成する成分として、LiまたはTiを含有する金属酸化物、水酸化物、および炭酸塩が使用されうる。第 1 組成物は、例えば、酸化リチウム（例えば、 Li_2O ）および酸化チタン（例えば、 TiO_2 ）を含む。第 1 組成物は、例えば、 Li_2TiO_3 のような、LiおよびTiを含む複合酸化物を含んでいてもよい。

[0028] 第 1 組成物は、例えば、LiおよびTiを含有する複合フッ化物が生成される組成にするとよい。第 1 組成物を構成する成分について、例えば、LiとTiのモル比が所望の比率となるように、金属酸化物、水酸化物、または炭酸塩等の組成比を調整してもよい。第 1 組成物は、例えば、LiおよびTiを含有する複合フッ化物が生成されるように、組成比を調整してもよい。一例として、 $\text{Li} : \text{Ti} = 2 : 1$ （モル比）を満たすような組成比としても

よい。

[0029] Ti源として酸化チタン（例えば、TiO₂）を使用できる。上述のとおり、第1組成物は、例えば、LiおよびTiを含有する複合フッ化物が生成される組成にするとよい。例えば、第1組成物がLi₂O+TiO₂（Li：Ti＝2：1（モル比））の組成を有する場合、ハロゲン化処理によって、例えばLi₂TiF₆で表される第1ハロゲン化物に変換されうる。これにより、出発原料としてTiO₂を用いる場合でも、TiF₄の生成を抑制できる。なお、酸化チタンの晶系は、特に限定されず、ルチルおよびアナターゼのいずれも使用可能である。

[0030] Li₂OおよびTiO₂のような、第1組成物を構成する各成分の形状は、特に限定されない。第1組成物を構成する各成分は、例えば粒子状であってもよい。これにより、第1組成物を構成する成分の粒子表面からのハロゲン化（すなわち、ハロゲン元素と酸素元素との置換）と、第1組成物を構成する成分における固相反応とが、同時に生じやすくなる。したがって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質な第1ハロゲン化物が合成されうる。また、第1組成物を構成する各成分が粒子状である場合、ハロゲン化性および固相反応性等の反応性が良いので、優れた生産性も実現できる。

[0031] 第1組成物を構成する各成分は、例えば、0.5 μm以上かつ20 μm以下の平均粒子径を有していてもよい。ただし、第1組成物を構成する各成分の平均粒子径は、上記の範囲に限定されず、ハロゲン化反応および固相反応の観点で、任意の粒子径および形状を適宜選択しうる。例えば、第1組成物を構成する各成分の粒子径が小さいほど、第1ハロゲン化物への変換温度を低下させることができる。

[0032] なお、第1組成物を構成する各成分の平均粒子径は、各成分のメジアン径であり、レーザー回折散乱法によって体積基準で測定された粒度分布から求められる、体積累積50％に相当する粒径（d₅₀）を意味する。本明細書において特定される、第2組成物を構成する各成分、第1ハロゲン含有物、および第2ハロゲン含有物の平均粒子径についても同様である。

[0033] <第2組成物>

第2組成物は、Li、M、およびOを含む。

[0034] 第2組成物を構成する成分として、LiまたはMを含有する金属酸化物、水酸化物、および炭酸塩が使用されうる。第2組成物は、例えば、酸化リチウム（例えば、 Li_2O ）およびMの酸化物を含む。第2組成物は、例えば、LiおよびAlを含む複合酸化物のような、LiおよびMを含む複合酸化物を含んでいてもよい。

[0035] Mは、Al、Y、Ga、Dy、Ho、Er、Tm、およびYb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。Mは、AlおよびY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。Mが上記元素を含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0036] Mは、Alを含んでいてもよい。MがAlを含むことにより、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。Mは、Alであってもよい。

[0037] 第2組成物は、例えば、LiおよびMを含有する複合フッ化物が生成される組成にするとよい。第2組成物を構成する成分について、例えば、LiとMのモル比が所望の比率となるように、金属酸化物、水酸化物、または炭酸塩等の組成比を調整してもよい。例えば、MがAlである場合、第2組成物は、例えば、LiおよびAlを含有する複合フッ化物が生成されるように、組成比を調整してもよい。一例として、 $\text{Li}:\text{Al}=3:1$ （モル比）を満たすような組成比としてもよい。例えば、第2組成物が、 $3\text{LiO}_{1/2}+\text{AlO}_{3/2}$ （ $\text{Li}:\text{Al}=3:1$ （モル比））の組成を有する場合、ハロゲン化処理によって、例えば Li_3AlF_6 で表される第2ハロゲン化物に変換されうる。これにより、蒸発および潮解の問題を招きやすいハロゲン化チタン（たとえば、 TiX_4 ）などの不安定な析出相が、ハロゲン化物固体電解質内に生成することを抑制できる。よって、イオン導電性と安定性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0038] Li_2O および Al_2O_3 のような、第2組成物を構成する各成分の形状は、特に限定されない。第2組成物を構成する各成分は、例えば粒子状であってもよい。これにより、第2組成物を構成する成分の粒子表面からのハロゲン化（すなわち、ハロゲン元素と酸素元素との置換）と、第2組成物を構成する成分における固相反応とが、同時に生じやすくなる。したがって、短時間で、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質な第2ハロゲン化物が合成されうる。また、第2組成物を構成する各成分が粒子状である場合、ハロゲン化性および固相反応性等の反応性が良いので、優れた生産性も実現できる。

[0039] 第2組成物を構成する各成分は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有していてもよい。ただし、第2組成物を構成する各成分の平均粒子径は、上記の範囲に限定されず、ハロゲン化反応および固相反応の観点で、任意の粒子径および形状を適宜選択しうる。例えば、第2組成物を構成する各成分の粒子径が小さいほど、第2ハロゲン化物への変換温度を低下させることができる。

[0040] <第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物>

第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物は、熱分解性を有する。例えば、第1ハロゲン化物がハロゲン元素X1としてFを含む場合、第1ハロゲン含有物としてフッ素源となるフッ素含有物が用いられる。第2ハロゲン化物がハロゲン元素X2としてFを含む場合、第2ハロゲン含有物としてフッ素源となるフッ素含有物が用いられる。

[0041] 以下、第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物を総称して、単に「ハロゲン含有物」という場合がある。また、ハロゲン元素X1およびハロゲン元素X2を総称して、単に「ハロゲン元素X」という場合がある。

[0042] 使用するハロゲン含有物の熱分解開始温度は、例えば、 100°C 以上かつ 600°C 以下であってもよい。ハロゲン含有物が上記の温度範囲内に熱分解開始温度を有することにより、ハロゲン含有物は、保管および混合等のハンドリングにおける安定性を有し、かつ得られるハロゲン化物固体電解質が硬くなりすぎることを防ぐことができる。

- [0043] ハロゲン元素Xは、Fを含んでいてもよく、Fであってもよい。これにより、安定性に優れた（例えば、電気化学的な安定性および耐熱性に優れた）、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。
- [0044] ハロゲン含有物は、例えば粒子状であってもよい。これにより、ハロゲン含有物が熱分解しやすくなる。したがって、粒子状のハロゲン含有物を用いることにより、効率良く第1組成物および第2組成物を構成する成分をハロゲン化することができ、かつ最終的に得られるハロゲン化物固体電解質にハロゲン含有物に残留させにくい。また、粒子状のハロゲン含有物を用いることにより、ハロゲン量の精密な制御が可能となる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質の合成がより容易になる。また、第1組成物および第2組成物を構成する成分のハロゲン化に必要な量だけハロゲン含有物を使用することができるので、余分なハロゲンガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。
- [0045] ハロゲン含有物は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $500\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有していてもよく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $150\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有していてもよく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有していてもよい。複合酸化物および酸化物原料と同様に、ハロゲン含有物も、任意の粒子径および形状を有していてもよい。
- [0046] ハロゲン含有物の平均粒子径は、第1組成物および第2組成物を構成する成分の平均粒子径よりも大きいてもよい。これにより、第1組成物および第2組成物を構成する成分の表面積の方がハロゲン含有物よりも大きい状態、すなわち第1組成物および第2組成物を構成する成分の表面露出面積（すなわち暴露面積）が大きい状態となる。よって、第1組成物および第2組成物を構成する成分の粒子表面からハロゲン化が進行しやすくなるため、均質なハロゲン化物を得ることができる。ハロゲン含有物の平均粒子径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよいし、 $5\ \mu\text{m}$ 以上かつ $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよいし、 $50\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ハロゲン化の温度または反応性を考慮して、ハロゲン含有物の平均粒子径を適宜調

整できる。例えば、ハロゲン含有物の平均粒子径を大きくすることで、ハロゲン化処理のための熱処理温度が高くなる。

[0047] ハロゲン含有物は、アンモニウム塩を含んでいてもよい。アンモニウム塩は比較的低温度（例えば、約150℃）から熱分解を開始する。したがって、アンモニウム塩は、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温度で熱分解して、第1組成物および第2組成物を構成する成分をハロゲン化することができる。よって、ハロゲン含有物としてアンモニウム塩を用いることにより、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に、ハロゲン含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。さらに、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温度での合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニングコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。ハロゲン含有物として、アンモニウム塩のみが用いられてもよい。

[0048] アンモニウム塩は、 NH_4F を含んでいてもよい。 NH_4F は、分解性の高いフッ素源であり、第1組成物および第2組成物を構成する成分のハロゲン化に有効に作用する。したがって、 NH_4F が、低温度（例えば、約150℃）および速い分解速度で熱分解しながら、固体電解質へ残留することなく第1組成物および第2組成物を構成する成分をフッ素化できる。なお、 NH_4Cl および NH_4Br など、他のハロゲン元素のアンモニウム塩も熱分解性を有するので、ハロゲン源として同様に使用できる。

[0049] ハロゲン含有物は、樹脂を含んでいてもよい。ハロゲン含有物として樹脂を含むことにより、ハロゲン含有物は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、第1組成物および第2組成物を構成する成分をハロゲン化できる。したがって、ハロゲン含有物として樹脂を含む方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0050] ハロゲン含有物として用いられる樹脂の例は、フッ素樹脂である。例えば

、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を用いることができる。PTFEのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、第1組成物および第2組成物を構成する成分をハロゲン化できる。したがって、ハロゲン含有物としてフッ素樹脂を含む方法は、ハロゲン化および固相反応を比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で実行したい場合に適している。

[0051] ハロゲン含有物は、例えば、上記（A）における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、製造されるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質を含んでいてもよい。ハロゲン化処理に用いられるハロゲン含有物には、ハロゲン元素は第1組成物および第2組成物を構成する成分の酸素元素と置換しながら、他の成分は熱処理によって熱分解して最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。ハロゲン含有物として、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、ハロゲン化物固体電解質への無機残渣の混入を抑制し、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。ここで、本明細書において、「ハロゲン含有物が無機成分を実質的に含有しない」とは、ハロゲン含有物全体における無機成分の含有割合が0.5質量%以下であることをいう。

[0052] ハロゲン含有物は、複数種のハロゲン含有化合物を含んでいてもよい。例えば、アンモニウム塩とフッ素樹脂との両方をハロゲン含有物として用いることができる。これにより、ハロゲン含有物のハロゲン源として作用する温度範囲を広く制御できるので、第1組成物および第2組成物を構成する成分のハロゲン化物への変換および固相反応温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることが容易となる。

[0053] 使用されるハロゲン含有物の量は、ハロゲン化対象の化合物の全量をハロゲン化するのに十分な量であればよく、特には限定されない。例えば、ハロ

ゲン含有物の量は、ハロゲン化対象の化合物をハロゲン化する反応において、化学量論的に当該化合物の全てをハロゲン化するためのハロゲン含有物のモル量（すなわち、化学量論的に当量のモル量、換言すると、ハロゲン化対象の化合物のアニオンをF等のハロゲンアニオンで完全置換するために必要なモル量）を100%とした場合、例えば103%以上かつ150%以下であってもよく、103%以上かつ130%以下であってもよく、103%以上かつ110%以下であってもよい。

[0054] < (A-1) について >

(A-1) では、第1組成物と第1ハロゲン含有物とを混合する。例えば、第1組成物を構成する成分と第1ハロゲン含有物とを均一に混合する。

[0055] このように、ハロゲン化処理の前に、予備工程として、第1組成物と第1ハロゲン含有物とを均一に混合する工程を実施することにより、第1組成物から第1ハロゲン化物への変換を均一に生じさせることができる。これにより、均質な第1ハロゲン化物固体電解質を合成できる。

[0056] 例えば、第1組成物を構成する成分および第1ハロゲン含有物の粉体を、所望の比率で混合する。例えば、乾式で、これらの粉体が均一になるように混合できればよい。例えば、スパチュラで繰り返し混ぜて均一に混合したり、乳鉢と乳棒、擂潰機、またはVブレンダーなどの乾式混合機器などを用いて混合したりしてもよい。また、ジルコニアボールなどの媒体を使用して混合してもよい。これらの粉体を均一に混合することができれば、いずれの混合手段を利用してよい。均一性の評価は、たとえば、エネルギー分散型X線分光法（EDS）または電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）などを用いて行うことができる。たとえば、組成マッピング像を観察することにより、均一性を確認することができる。

[0057] < (A-2) について >

(A-2) では、上記(A-1)において得られた第1組成物と第1ハロゲン含有物とを含む第1混合物を熱処理することによって、前記第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換する。

- [0058] 熱処理には、一般的な電気炉を使用してもよい。必要に応じて熱処理の雰囲気を選択してもよく、大気中、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素ガスまたはアルゴンガス）、還元性ガス（例えば、水素または二酸化炭素）で熱処理してよい。合成されたハロゲン化合物は、通常は粉体として得られるが、融点以上で熱処理した場合は、溶融体、焼結体、あるいは粉体が固着してしまったブロック状の塊として得られる場合もある。
- [0059] 熱処理では、例えば、アルミナ製耐熱性容器（サヤ）に、上述の均一に混合した混合物を入れて、任意の雰囲気中で焼成炉を用いて混合物を焼成する。例えば、炉内へ窒素ガス等の不活性ガスをフローし、ハロゲン化に伴い発生したガス（例えば、アンモニウム、塩化水素、二酸化炭素等）を排出しながら、例えば150℃以上かつ600℃以下の温度で、例えば1時間以上かつ40時間以下の時間、雰囲気炉で熱処理し、ハロゲン化合物固体電解質を合成する。このように、ガスを焼成炉内へ導入して排出することにより、不要な反応ガス成分等を、炉内、即ちハロゲン化合物固体電解質に残留させないようにする。
- [0060] 不活性ガスの炉内への導入は、不活性ガスが、混合物を収めたサヤに直接当たらないようにするのがよい。不活性ガスの代わりに、大気を炉内に導入してもよい。ガス導入口とサヤとの間に、ガス導入口より大きい板を設置する。板の厚みはガスの流れまたはハンドリングで破損しなければよい。例えばアルミナ板などの板を立てかける程度で部分的に遮蔽するとよりよい。このように、ガス導入口とサヤの間とを遮蔽することにより、ガスは遮蔽用の板を回り込んでからサヤに接触することとなる。このように迂回させてガスを間接的にサヤに接触させることにより、ガスが直接的にあたる部位で温度が低くなり、サヤ内の温度分布が大きくなる問題が低減される。これにより、第1組成物のハロゲン化反応および固相反応によるハロゲン化合物固体電解質の合成反応について、進行状態の分布が不均一化すること（すなわち、進行状態のバラツキ）が抑制される。
- [0061] ガス導入口は、炉の底側に設置し、排気口は上側（例えば天井側または側

壁の上側)に設けるのがよい。これにより、炉内の対流(下から上)の流れにのせて、反応ガスを炉外へスムーズに排出できるため、不要な残留成分がハロゲン化物固体電解質に混入することを低減できる。

[0062] 導入ガスを加温させてから炉内へ導入してもよい。これにより、サヤ内の温度分布が不均一化するのを抑制できる。このため、第1ハロゲン化物の合成反応が均一に行われることとなり、その結果、より均質なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0063] 熱処理温度は、上記のように例えば150℃以上かつ600℃以下であり、250℃以上かつ600℃以下でもよく、250℃以上かつ550℃以下でもよい。熱処理時間は、上記のように例えば1時間以上かつ40時間以下である。熱処理温度を低く処理した方が、焼結が進行しないため、柔らかい粒子のハロゲン化物を得ることが出来る。このため、緻密な圧粉体(イオン導電性のよい固体電解質)を得ることが出来る。熱処理温度および熱処理時間は、ハロゲン化物固体電解質の合成に必要な温度、合成に必要な時間、および反応ガスの排出時間等を考慮して、任意に決定することができる。

[0064] 熱処理に使う炉としては、公知の焼成炉(例えば、電気炉)または雰囲気焼成炉を使用できる。なお、サヤ内深くの粒子間の大気および水分を取り除き、不活性ガスへ完全に置き換えるために、真空置換してから不活性ガスをフローしてもよい。これにより、大気中に含まれる反応成分および水分などの影響を低減できる。真空置換は、繰り返し行ってもよい。

[0065] 熱処理時のサヤ内の温度分布は、一般的に用いられる焼成炉の温度分布幅、例えば30℃以内でよい。なお、ここでいうサヤ内の温度分布とは、サヤ内の最高温度と最低温度との差である。

[0066] なお、ハロゲン化チタンなど、蒸発しやすい材料を反応させるための熱処理ではないため、密閉して熱処理する必要はない。第1組成物と第1ハロゲン含有物との混合物をサヤへ収めて、必要に応じて、ゴミおよび異物の落下防止のフタ(例えば、アルミナ製のフタ)を載置して、熱処理してよい。したがって、密閉型の熱処理治具のように、サイズによって処理量が限定され

るような、ハロゲン化物を原料とする従来の製造方法での熱処理（すなわち、ハロゲン化物原料を固相反応させるための熱処理）とは異なり、第1実施形態による製造方法における熱処理は、生産性および作業性はきわめて良好であり、きわめて工業的な利用価値は大きい。第1実施形態による製造方法によれば、このように生産性に優れる製造方法により、イオン導電性および安定性（例えば、電気化学的な安定性および耐熱性）に優れた、ハロゲン化物固体電解質を得ることができる。なお、不純物として、微量のハロゲン化チタン（たとえば、 TiF_4 ）が生成したとしても、熱処理が開放雰囲気で行われることにより、微量なハロゲン化チタンは蒸発して消失する。したがって、このような場合でも、ハロゲン化チタンを含まない、特性および信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0067] なお、サヤの材質は、アルミナでなくてもよい。サヤには、アルミナ製の他に、ムライト製、 SiC 製など、種々の緻密（例えば、相対密度98%以上）な材質で形成された耐熱性容器が使用できる。サヤに収容される第1組成物、第1ハロゲン含有物、および第1ハロゲン化物とサヤとの反応の観点から、サヤに適する材質を選択してもよい。上述のサヤの材質以外にも、緻密質であって、耐熱性を有し、かつ熱容量の小さいものを、サヤの材質として用いることができる。サヤの形状には、円筒状、角柱状、瓢箪状など、各種の形状が使用できる。

[0068] なお、ここでは、熱処理にサヤを用いる例について説明したが、これに限定されない。例えば、ロータリーキルン等の回転式の炉が用いられてもよいし、スプレードライ等のように混合粉体を噴霧して熱処理してもよい。

[0069] なお、第1実施形態による製造方法の一例として、上記（A-1）および上記（A-2）が実施される方法について詳しく説明したが、第1組成物を第1ハロゲン化物に変換する処理の前に第1組成物と第1ハロゲン含有物とを予め均一に混合する工程は、必ずしも実施されなくてもよい。例えば、第1組成物に第1ハロゲン含有物を添加し、十分に混合することなく熱処理を行ってもよい。また、効率的なハロゲン化処理のためには熱処理を行うこと

が望ましいが、例えば、第1組成物にハロゲン含有物を添加した後、室温で長時間置いておくことによって、第1組成物の第1ハロゲン化物への変換を行ってもよい。

[0070] 第1実施形態による製造方法において、第1組成物を第1ハロゲン化物に変換するハロゲン化処理の前に、第1組成物に必要な応じて添加剤が添加されてもよい。例えば、第1組成物のハロゲン化反応を促進させるための添加剤、第1組成物の固相反応を促進させる添加剤、等が添加されてもよい。このような添加剤の例として、K、Fe、Nb、Ga、Zn、Mg、P、Na、Ca、Si、およびCuからなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む酸化物が挙げられる。例えば、K酸化物およびFe酸化物は、第1組成物に微量に添加された場合、ハロゲン化反応および固相反応の反応温度を、例えば約10℃から20℃程度低下させることができる。これにより、第1組成物のハロゲン化反応および固相反応が促進される。K酸化物およびFe酸化物は、共添加されてもよいし、いずれか一方のみが添加されてもよい。添加剤の添加量は、添加する化合物およびその目的等に応じて適宜選択されればよい。特に限定されない。例えば、K酸化物およびFe酸化物が、第1組成物のハロゲン化反応および固相反応の促進を目的として添加される場合、K酸化物およびFe酸化物の添加量の合計は、例えば、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に含まれるKおよびFeの含有割合の合計が、例えば0.0003at.%以上かつ0.10at.%以下の範囲となるように、調整されてもよい。

[0071] K酸化物およびFe酸化物等の添加剤は、例えば粒子状であってもよい。添加剤の粒子形態および第1組成物に対する分散状態によって、添加剤の作用効果は変わる場合がある。K酸化物およびFe酸化物等については、一般に、粒子サイズが小さいほど、反応促進効果等の添加剤の効果が得られる。例えば、添加剤の粒子径を、第1組成物を構成している成分の粒子よりも小さくしてもよい。一例として、添加剤は、粒子径が0.1μm以下、BET比表面積が100m²/g以上の微細粒子であってもよい。なお、K酸化物お

よびF e酸化物は、粗大な粒子を使用したり、過剰に添加したりすると、固体電解質以外の余分な析出相を生成し、イオン導電性を低下させる場合がある。そのため、適切な粒子サイズおよび適切な添加量に調整することが望ましい。例えば、K酸化物およびF e酸化物は、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質のX線回折測定において、NbおよびGaが組成物相として検出されない粒子サイズおよび添加量とすることが望ましい。これにより、反応促進効果を得ながら、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を合成できる。

[0072] < (A-3) について >

(A-3) では、第2組成物と第2ハロゲン含有物とを混合する。例えば、第2組成物を構成する成分と第2ハロゲン含有物とを均一に混合する。

[0073] このように、ハロゲン化処理の前に、予備工程として、第2組成物と第2ハロゲン含有物とを均一に混合する工程を実施することにより、第2組成物から第2ハロゲン化物への変換を均一に生じさせることができる。これにより、均質な第2ハロゲン化物固体電解質を合成できる。

[0074] (A-3) で実施される具体的な工程についての説明は、上述の(A-1)における説明と同じあるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0075] < (A-4) について >

(A-4) では、上記(A-4)において得られた第2組成物と第2ハロゲン含有物とを含む第2混合物を熱処理することによって、第1組成物を第2ハロゲン化物に変換する。

[0076] (A-4) で実施される熱処理について、さらに添加剤についての説明は、上述の(A-2)における説明と同じあるので、ここでは詳細な説明を省略する。

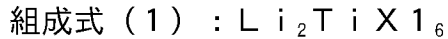
[0077] < (B) について >

(B) では、上記(A) (例えば、(A-1) から(A-4)) において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物

固体電解質を合成する。

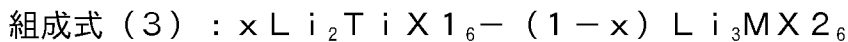
- [0078] (B) では、例えば、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを混合することを含む。この方法によれば、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物との含有比率を制御し、その上でこれらを混合して均質化できる。したがって、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。
- [0079] 例えば、第1ハロゲン化物としての Li_2TiF_6 と、第2ハロゲン化物としての Li_3AlF_6 とを混合することにより、高いイオン導電率と安定性の固体電解質を得ることができる。たとえば、 Li_3AlF_6 に Li_2TiF_6 を60mol%程度まで含有させてもよい。異なる特性の粒子の集合体（すなわち、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物との集合体）にすることにより、局所的な応力集中が複合組織によって分散、吸収されるため、機械的特性（例えば、耐ベンディング、耐熱衝撃）が向上する。
- [0080] 第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物の混合は、それぞれを所定量秤量し、たとえば上述の(A-1)または(A-3)で説明したような混合方法でよく、乾式で均一になるように混合してよい。
- [0081] (B) では、前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを熱処理することを含んでもよい。この方法によれば、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを所望の含有比率に制御して反応させて、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。
- [0082] 上記の熱処理により、たとえば、 Li_2AlF_6 結晶のAlの一部をTiで置換することができ、さらに高いイオン導電率が得られる。AlのTiによる置換は、粉末XRDを用いたリートベルト解析により、Ti置換量を評価することで確認できる。上記の熱処理は、上述の(A-2)または(A-4)の熱処理と同じサヤや焼成炉を使用し、第1ハロゲン化物と、第2ハロゲン化物との反応を、温度、時間および雰囲気によって制御して処理することができる。
- [0083] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は

、Li、Ti、M、およびXを含む固体電解質である。第1ハロゲン化物が Li_2TiX_6 を含み、第2ハロゲン化物が Li_3MX_2 を含む場合、得られるハロゲン化物固体電解質は、例えば、以下の組成式(1)により表される第1結晶相と、以下の組成式(2)により表される第2結晶相とを含んでいてもよい。



[0084] 第1結晶相および第2結晶相を含むハロゲン化物固体電解質を製造する場合、蒸発しやすく不安定なハロゲン化物(例えば、ハロゲン化チタン)の生成が抑制される。したがって、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良いハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0085] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質が第1結晶相および第2結晶相を含む場合、当該ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(3)で表すことができる。



ここで、組成式(3)において、 x は $0 < x < 1$ を充足する。すなわち、 x は第1結晶相である Li_2TiX_6 の組成比を表し、 $(1-x)$ は第2結晶相である Li_3MX_2 の組成比を表す。イオン導電性を向上させるために、 x は、例えば、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ を充足してもよい。

[0086] 第1実施形態による製造方法において、添加剤としてK酸化物およびFe酸化物からなる群より選択される少なくとも1つが用いられる場合、得られるハロゲン化物固体電解質に、KおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つが含まれる。すなわち、この場合、第1実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質は、例えば、Li、Ti、Al、およびFを含み、かつKおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含むものとなる。この構成により、均質でイオン導電性に優れたハロゲン化物固体電解質が得られる。第1実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質は、実質的に、Li、Ti、Al、F、K、お

よびFeからなるものであってもよいし、Li、Ti、Al、F、K、およびFeのみからなるものであってもよい。「ハロゲン化物固体電解質が、実質的にLi、Ti、Al、F、K、およびFeからなる」とは、ハロゲン化物固体電解質を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、Ti、Al、F、K、およびFeの物質量の合計の比が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比は、95%以上であってもよい。

[0087] 第1実施形態による製造方法により得られるハロゲン化物固体電解質における不純物としての酸素量は、0.5質量%以下であってもよい。第1実施形態による製造方法によれば、酸素の混入が少ないハロゲン化物固体電解質を得ることができる。ハロゲン化物固体電解質における不純物としての酸素量は、例えば0.1質量%以上であってもよい。

[0088] 上述のとおり、K酸化物およびFe酸化物が、第1組成物および第2組成物の反応促進のための添加剤として添加される場合、X線回折測定において、KおよびFeが組成物相として検出されない場合がある。この場合でも、ハロゲン化物固体電解質にKおよびFeが含まれることは、電子線プローブマイクロアナライザ（EPMA）のような高感度の組成分析（面分析など）によって確認することができる。ハロゲン化物固体電解質に含まれるKおよびFeの含有割合の合計は、例えば0.0003at.%以上かつ0.10at.%以下であってもよい。KおよびFeの含有割合は、EPMA等によって求めることができる。

[0089] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質が、上記第1結晶相および上記第2結晶相を含み、かつ添加剤として用いられたK酸化物およびFe酸化物に由来するKおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む場合、例えば、Feは第1結晶相、すなわち Li_2TiX_6 に主に取り込まれ、Kは第2結晶相、すなわち Li_3MX_2 に主に取り込まれてもよい。すなわち、主に、Feは、 Li_2TiX_6 の合成反応に対して反応促進作用し、一方のKは、 Li_3MX_2 に対して主に反応促進作用しうると考えられる。したがって、製造目的のハロゲン化物固体電解

質が、第1結晶相および第2結晶相を含む固体電解質である場合は、K酸化物とFe酸化物との共添加が望ましい。

[0090] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン化物原料を用いて製造される固体電解質と同程度の高いイオン導電性を実現することができる。

[0091] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、実質的に TiF_4 を含まないことが望ましい。この構成により、 TiF_4 の蒸発および潮解に起因して生じるハロゲン化物固体電解質の特性および機械的性質等の経時変化を抑制することができるので、特性および信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質が実現できる。ここで、「ハロゲン化物固体電解質が、実質的に TiF_4 を含まない」とは、固体電解質における TiF_4 の含有割合が、例えば0.5質量%以下、望ましくは0.1質量%以下であることをいう。なお、ハロゲン化物固体電解質における TiF_4 の含有割合は、例えば、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体の断面または固体電解質の粒子表面について、エネルギー分散型X線分光法(EDS)または電子線プローブマイクロアナライザ(EPMA)による元素分析によって組成解析し、検出される TiF_4 部分の面積比から含有割合を求めることができる。なお、第1組成物のハロゲン化過程で微量の TiF_4 が生成した場合でも、ハロゲン化処理が開放されて実行されることにより、 TiF_4 を蒸発させて消失させることができる。このため、実質的に TiF_4 を含まない、特性や信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0092] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、例えば、Cu-K α 線を用いた上記ハロゲン化物固体電解質のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、以下の(1)、(2)、および(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つを満たすことが望ましい。

(1) TiF_4 由来のピークが存在しない。

(2) LiF由来のピークが存在しない。

(3) AlF_3 由来のピークが存在しない。

[0093] 上記構成により、第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質には、例えば TiF_4 、 LiF 、および/または AlF_3 の化合物が実質的に含まれないので、優れた特性および信頼性を有する。

[0094] ここで、本明細書において、X線回折パターンにおけるピークとは、 S/N 比（すなわち、バックグラウンドノイズ N に対する信号 S の比）の値が1.3以上で、かつ半値幅が 5° 以下である山状の部分と定義される。したがって、ピークが存在しないとは、上記のようにピークと認定される山状の部分の確認されないことである。

[0095] 例えば、第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質が上記(1)の構成を満たす場合、すなわちX線回折パターンにおいて TiF_4 由来のピークが存在しない場合は、例えば 24° 以上かつ 25° 以下の回折角 2θ の範囲内にピークが存在しない。

[0096] 第1実施形態による製造方法によって得られるハロゲン化物固体電解質は、粒子状であってよい。ハロゲン化物固体電解質は、比較的柔らかい性質を有する。したがって、この構成によれば、比較的柔らかい粒子状の固体電解質を実現できる。したがって、このようなハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。したがって、このような特性を有するハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。なお、ハロゲン化物固体電解質粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0097] 第1実施形態による製造方法と、特許文献1および特許文献2に記載の製造方法とを比較すると、下記の差異がある。

[0098] 特許文献1には、 Li 、 Ti 、 M 、および F を含む、ハロゲン化物系の固体電解質が開示されている。なお、特許文献1に記載された固体電解質における「 M 」は、 Al および Y からなる群より選択される少なくとも1つである。この固体電解質を製造する際の出発原料として、複合酸化物等の酸化物

は用いられておらず、すべてフッ化物が用いられ、そのなかで TiF_4 が用いられている。フッ化物は安定でないものが多く、上述のとおり、特にフッ化チタン (TiF_4) は、比較的低温 (例えば、 $50^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$) でも蒸発しやすく、また水分を含みやすい。そのため、組成変動およびフッ化物原料の変質を抑制するため、低露点 (例えば、 $-60^{\circ}C$ 以下) のアルゴン雰囲気中の密閉されたボールミリングによってハロゲン化物固体電解質が合成されていることが記載されている。これに対して、第1実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法では、高い環境安定性を有する原料 (Oを含む原料、例えば酸化物) と反応経路からハロゲン化物固体電解質が合成される点が異なる。特に、フッ化チタン等のハロゲン化チタンの生成を抑制する反応経路 (例えば、チタンを含む組成物を、安定なハロゲン物へ変換する経路) を含む製造方法と均質化により、不安定なTi成分の蒸発および吸湿が招く、組成変動の問題を解消できることとなる。よって、第1実施形態による製造方法は、優れた特性のハロゲン化物固体電解質を、量産性も備えて合成できる製造方法である。このため、第1実施形態による製造方法と異なり、特許文献1の固体電解質の製造方法では、Tiの蒸発、大気中での合成、生産性の点で課題を有していることは明らかである。

[0099] 特許文献2には、正極材料の一部として、Li、Ti、M1、およびFを含むハロゲン化物固体電解質の製造方法が開示されている。なお、特許文献2に記載された固体電解質における「M1」は、Ca、Mg、Al、Y、およびZrからなる群より選択される少なくとも1つである。しかしながら、特許文献1に記載された製造方法と同じく、出発原料として、 TiF_4 等のフッ化物が使用されている。したがって、特許文献1に記載された製造方法と同様に、合成プロセスにおける組成ズレ等の課題を有していると考えられる。これに対し、第1実施形態による製造方法は、上述のとおり、優れた特性のハロゲン化物固体電解質を、量産性も備えて合成できる製造方法である。

[0100] 以上のように、第1実施形態による製造方法は、環境 (温度および湿度) に対して安定な原料を用い、また、不安定なフッ化チタンなどを反応過程で

合成せずにすむ。したがって、第1実施形態による製造方法は、組成変動等が抑制されることにより優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質が得られ、かつ量産性にも優れているという点において、特許文献1および2に記載された製造方法よりも優れている。

[0101] [第2実施形態]

以下、第2実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0102] 第2実施形態による製造方法は、第1実施形態による製造方法における上記(B)が、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とをメカノケミカル処理することを含む。

[0103] 第2実施形態による製造方法によれば、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを反応させたり、合成されたハロゲン化物固体電解質の一部を非晶質化したりすることができる。したがって、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。また、合成されたハロゲン化物固体電解質を微粒子化できるため、電池の固体電解質層、活物質の被覆層等に有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。よって、性能と信頼性に優れた電池を実現できる。

[0104] 図2は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。ここでは、第1実施形態において説明した製造方法の一例である、上記(A)として上記(A-1)から(A-4)が実施される製造方法において、上記(B)がメカノケミカル処理を含む製造方法の例を説明する。

[0105] 図2に示すように、まず、上記(A-1)に相当する工程として第1組成物と第1ハロゲン含有物とを混合し(S21)、上記(A-3)に相当する工程として第2組成物と第2ハロゲン含有物とを混合する(S22)。次に、上記(A-2)に相当する工程として、上記(A-1)で得られた第1組成物と第1ハロゲン含有物とを含む第1混合物を熱処理することによって、第1組成物を第1ハロゲン化物へと変換する(S23)。また、上記(A-

4) に相当する工程として、上記 (A-3) で得られた第2組成物と第2ハロゲン含有物とを含む第2混合物を熱処理することによって、第2組成物を第2ハロゲン化物へと変換する (S24)。次に、上記 (B) に相当する工程として、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とに対してメカノケミカル処理を行い、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成する (S25)。

[0106] S21からS24は、それぞれ、第1実施形態で説明したS11からS14と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0107] 第1ハロゲン化物および第2ハロゲン化物は、例えば3 μm 以上かつ20 μm 以下程度の平均粒子径を有する。上記 (B) においては、第1ハロゲン化物および第2ハロゲン化物を、例えば、平均粒子径が0.1 μm 以上かつ2 μm 以下程度となるように粉砕処理する。

[0108] 粉砕処理は、ハロゲン化物を所望の粒子サイズへ細かく砕くことができればよく、乾式でも、水または溶剤 (例えば、エタノール、酢酸ブチルなど) を用いる湿式でもよい。例えば、ボールミル容器に、ジルコニア製のボール (例えば、直径1mmから30mmのボール) と、上記 (A) で得られたハロゲン化物固体電解質とを入れて、例えば約3時間から40時間粉砕する。ボールミル容器は、例えば、ポリエチレン製の容器、フッ素樹脂またはジルコニアで内張された容器等を用いることができる。

[0109] 上記 (B) におけるメカノケミカル処理は、例えば、ハロゲン化物の結晶に対して、歪んだ結晶または非晶質性を導入する。歪んだ結晶または非晶質性は、主に、ハロゲン化物の粒子の表層に導入される。具体的な手段は、上述した粉砕処理と同様でよく、例えばボールミルが用いられる。ただし、粉砕条件を強化したり、時間を延長したりしてもよい。メカノケミカル処理のために使用する装置および媒体などは、粉砕処理と同様でよく、一般に、粉砕とメカノケミカル処理は同時に進行する。一例として、乾式の場合、内張がジルコニア製のボールミル容器を用いて、その容積比10%から60%のジルコニアボールを入れて、粉砕とともに、メカノケミカルミリングする。

ジルコニアボールの直径は、特に限定されず、任意のサイズを使用することができる。通常は、上記のように、直径1 mmから30 mmの市販品のボールが使用されるが、これらよりも小さい直径を有するものであってもよいし、大きい直径を有するものであってもよい。目的とする粒子サイズまたは非晶質化の度合いに応じて、使用するボールの直径を任意に選択してもよい。また、ハロゲン化物がジルコニアボールまたはジルコニア容器の内壁に付着することを抑制するために、エタノールなどの、ハロゲン化物固体電解質の特性へ悪影響を与えない添加剤を適量添加してもよい。添加剤は、後で乾燥して除去できるものがよい。

[0110] ハロゲン化物に非晶質性が導入されたことは、X線回折測定によって得られるX線回折パターンで確認できる。X線回折パターンは、Cu-K α 線（波長1.5405 Å、および、1.5444 Å）をX線源として用いて、 θ -2 θ 法により測定され得る。具体的には、粉砕処理を行う前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンのピークに対し、粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンのピークが広がっていることによって確認できる。ピークが広がっているとは、すなわち、ピークがブロードになって半値幅が広がっていることを意味する。

[0111] ハロゲン化物固体電解質に歪んだ結晶が導入されたこと、すなわち結晶性の乱れた領域が存在することは、透過電子顕微鏡（TEM）によって、格子像の規則性の高い領域と、格子像の乱れた領域とによる像として観察することができる。

[0112] また、非晶質化による変形性の変化は、マイクロビッカースなどの評価法によって、評価することができる。

[0113] 以上のとおり、第2実施形態による製造方法はメカノケミカル処理を含むので、第2実施形態による製造方法によって得られたハロゲン化物固体電解質は、例えば、非晶質相を含む。この構成により、ハロゲン化物固体電解質の非晶質化した部分は、さらに柔らかくなり、より変形性に優れる。したがって、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびよ

り高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、非晶質相を含むハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。

[0114] 第2実施形態による製造方法の変形例として、上記(B)の粉碎処理の際に、メカノケミカル処理と同時に、ハロゲン化物固体電解質を塗工膜形成用にスラリー化してもよい。

[0115] 図3は、第2実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の変形例を示すフローチャートである。第2実施形態による製造方法の変形例についても、ここでは、第1実施形態において説明した製造方法の一例である、上記(A)として上記(A-1)から(A-4)が実施される製造方法において、上記(B)の粉碎処理の際に、メカノケミカル処理と同時に、ハロゲン化物固体電解質を塗工膜形成用にスラリー化が行われる方法が説明される。

[0116] 図3に示すように、まず、上記(A-1)に相当する工程として第1組成物と第1ハロゲン含有物とを混合し(S31)、上記(A-3)に相当する工程として第2組成物と第2ハロゲン含有物とを混合する(S32)。次に、上記(A-2)に相当する工程として、上記(A-1)で得られた第1組成物と第1ハロゲン含有物とを含む第1混合物を熱処理することによって、第1組成物を第1ハロゲン化物へと変換する(S33)。また、上記(A-4)に相当する工程として、上記(A-3)で得られた第2組成物と第2ハロゲン含有物とを含む第2混合物を熱処理することによって、第2組成物を第2ハロゲン化物へと変換する(S34)。次に、上記(B)に相当する工程として、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とに対してメカノケミカル処理を行うと同時にスラリー化が行われる(S35)。

[0117] S31からS34は、それぞれ、第1実施形態で説明したS11からS14と同じであるので、ここでは詳細な説明を省略する。

[0118] S35において、メカノケミカル処理は、第2実施形態の製造方法の一例として説明したS25の粉碎処理を同様である。第2実施形態の製造方法の変形例では、さらに、スラリー化処理が実施される。スラリー化処理は、例

えば、有機バインダおよび可塑剤などを、テトラリンなどの有機溶剤に分散させて含ませた状態で、粉碎処理と同時にハロゲン化物固体電解質に加えることによって行われる。有機バインダの例は、例えば、スチレンブタジエンブロック共重合体（SBS）である。可塑剤の例は、例えば、フタル酸ビスブチル（DBP）およびフタル酸ブチルベンジル（BBP）である。

[0119] 得られたハロゲン化物固体電解質のスラリーを用いて、印刷または塗工することができる。塗工膜の厚みは、例えば、 $10\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下でよく、これにより、例えば、粉碎されて非晶質部分を含むようなハロゲン化物固体電解質のスラリーを、直接塗工することができる。このように、粉碎処理において、有機バインダおよび可塑剤等を加えてハロゲン化物固体電解質のスラリーを作製し、そのスラリーを用いて塗工膜を形成してもよい。これにより、優れた特性のハロゲン化物固体電解質の塗工膜を形成できる。このような塗工膜は、例えば、塗工型セルの製造に利用されうる。

[0120] [第3実施形態]

以下、第3実施形態におけるハロゲン化物固体電解質の製造方法について説明する。

[0121] 第3実施形態による製造方法は、第1実施形態において説明した上記（A）において、第1ハロゲン含有物を熱処理することによって第1ハロゲンガスを発生させ、第1ハロゲンガスを第1組成物に接触させることによって、第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換する。また、上記（A）において、第2ハロゲン含有物を熱処理することによって第2ハロゲンガスを発生させ、第2ハロゲンガスを第2組成物に接触させることによって、第2組成物を第2ハロゲン化物に変換する。第3実施形態による製造方法において、上記（A）の後に、第2実施形態で説明された上記（B）のメカノケミカル処理が行われてもよい。

[0122] 図4は、第3実施形態によるハロゲン化物固体電解質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図4に示すように、第1組成物を所定の位置に配置して、第1ハロゲン含有物を熱処理して、発生したハロゲンガスを第1

組成物に接触させる（S 4 1）。これにより、第 1 組成物に対するハロゲン化処理が実施される。また、第 2 組成物を所定の位置に配置して、第 2 ハロゲン含有物を熱処理して、発生したハロゲンガスを第 2 組成物に接触させる（S 4 2）。その後、上記（B）に相当する工程として、S 4 1 および S 4 2 で得られた第 1 ハロゲン化物および第 2 ハロゲン化物を混合する（S 4 3）。

[0123] 第 3 実施形態による製造方法によれば、第 1 組成物を第 1 ハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって第 1 組成物をハロゲン化することができる。したがって、ハロゲン元素の他に無機成分を含むハロゲン含有物を用いても、製造されるハロゲン化物固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できる第 1 ハロゲン含有物の範囲を広げることができる。また、第 2 組成物を第 2 ハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって第 2 組成物をハロゲン化することができる。したがって、ハロゲン元素の他に無機成分を含むハロゲン含有物を用いても、製造されるハロゲン化物固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できる第 2 ハロゲン含有物の範囲を広げることができる。

[0124] 具体例として、第 1 組成物を例えば目の細かいニッケル網上に配置し、フッ化アンモニウムなどの第 1 ハロゲン含有物をニッケル網の下に配置する。このようにして、第 1 組成物とハロゲン含有物とを互いに接触させずに配置する。この状態において、第 1 ハロゲン含有物を熱処理することにより、フッ素ガスなどのハロゲンガスが発生し、そのガスがニッケル網を通過して、第 1 組成物と接触する。これにより、第 1 組成物が第 1 ハロゲン化物へと変換する。第 1 組成物およびハロゲン化物については、第 1 実施形態で説明したとおりである。なお、熱処理は大気中で行うことも可能であるが、ニッケル網が酸化しないように、窒素雰囲気または還元雰囲気での熱処理が望ましい。第 2 組成物のハロゲン化も同様に実施される。

[0125] [第 4 実施形態]

以下、第4実施形態が説明される。第1実施形態、第2実施形態、および第3実施形態において説明された事項は、適宜、省略される。

[0126] 第4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。

[0127] 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、Li、Ti、Al、およびFを含み、かつKおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含むハロゲン化物固体電解質を含む。当該ハロゲン化物固体電解質は、例えば、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態による製造方法によって製造されることができる。

[0128] 以下、第4実施形態による電池に含まれる、Li、Ti、Al、およびFを含み、かつKおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含むハロゲン化物固体電解質を、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質と記載する。

[0129] 第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態において、第1実施形態、第2実施形態、または第3実施形態による製造方法によって製造されるハロゲン化物固体電解質の一例として説明したように、実質的に、Li、Ti、Al、F、K、およびFeからなるものであってもよいし、Li、Ti、Al、F、K、およびFeのみからなるものであってもよい。第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、粒子状であってもよい。また、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第2実施形態において説明したように、非晶質相を含んでもよい。

[0130] 第4実施形態による電池は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有するため、優れた充放電特性を有する。

[0131] 図5は、第4実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0132] 第4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。

- [0133] 正極201は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含む正極材料を含んでいてもよい。正極201は、正極活物質204および固体電解質100を含有する。
- [0134] 電解質層202は、電解質材料を含有する。
- [0135] 負極203は、負極活物質205および固体電解質100を含有する。
- [0136] 固体電解質100は、例えば、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含む。固体電解質100は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を主たる成分として含む粒子であってもよい。第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質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4実施形態によるハロゲン化物固体電解質である粒子を意味する。固体電解質100は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質からなる粒子であってもよい。
- [0137] 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。
- [0138] 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。
- [0139] 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。
- [0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有していてもよい。固体電解質100が第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含有する場合、当該固体電解質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。

[0144] 上述のとおり、正極201が第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を含む正極材料を含む場合、当該正極材料は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を固体電解質100として含んでいてもよいし、正極活物質204を被覆する被覆材料として含んでいてもよい。

[0145] 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 μ m以上かつ500 μ m以下の厚みを有していてもよい。

[0146] 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、固体電解質である。当該固体電解質は、第4実施形態によるハロゲン化物固

体電解質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。

[0147] 電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を50質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を70質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質を90質量%以上含んでいてもよい。電解質層202は、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質のみからなってもよい。

[0148] 以下、第4実施形態によるハロゲン化物固体電解質は、第1固体電解質という。第1固体電解質とは異なる固体電解質は、第2固体電解質という。

[0149] 電解質層202は、第1固体電解質だけでなく、第2固体電解質を含有していてもよい。電解質層202において、第1固体電解質および第2固体電解質は、均一に分散していてもよい。第1固体電解質からなる層および第2固体電解質からなる層が、電池1000の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0150] 第4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は、第2電解質層に含まれる固体電解質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固体電解質を含有する場合、当該固体電解質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固体電解質を含んでいてもよい。第1固体電解質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。

[0151] 電解質層202は、第2固体電解質のみからなってもよい。

[0152] 電解質層202は、1 μ m以上かつ1000 μ 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。

[0153] 第2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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 負極活物質205は、負極203に含まれる固体電解質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固体電解質を含有する場合、負極活物質205は、リチウムに対して 0.27V 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。

[0158] 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20

5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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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固体電解質を含有していてもよい。

[0163] 第2固体電解質は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0164] 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。

[0165] 電解質層202が第1固体電解質を含有する場合、当該固体電解質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。

[0166] 第2固体電解質は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0167] 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。

[0168] 上述のように、第2固体電解質は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0169] 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。

[0170] 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。

- [0171] 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。
- [0172] 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。
- [0173] 第2固体電解質は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。
- [0174] 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。
- [0175] 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。
- [0176] リチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3F_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。
- [0177] 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、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。
- [0178] 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。
- [0179] 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、 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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) ピリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン、である。

- [0183] 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。
- [0184] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。
- [0185] 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。
- [0186] 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。
- [0187] 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。
- [0188] 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

ラック類、

(i i i) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、

(i v) フッ化カーボン、

(v) アルミニウムのような金属粉末類、

(v i) 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、

(v i i) 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。

[0189] なお、電解質層に代えて電解液を含浸させたセパレータを用いてもよく、正極、セパレータ部及び負極が収容される外装内を電解液で満たしていてもよい。電解液は、例えば、上述の非水電解液であってもよい。第4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。

[0190] 第4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。

[0191] [他の実施形態]

(付記)

以上の実施形態の記載により、下記の技術が開示される。

[0192] (技術1)

(A) Li、Ti、およびOを含む第1組成物を、Li、Ti、およびX1を含む第1ハロゲン化物へ変換することと、

(B) 前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成することと、を含む、ハロゲン化物固体電解質の製造方法。

ここで、

前記Mは、金属元素（ただし、Liを除く）および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、

前記X1は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、

前記X2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。

[0193] ハロゲン化チタン (TiX_4) は、蒸発しやすい、および、潮解性を有する等、比較的不安定な物質である。技術1の製造方法によれば、Ti源として、Li、Ti、およびOを含む第1組成物を用いることができる。したがって、技術1の製造方法によれば、Tiを含有するハロゲン化物固体電解質の合成において、上記のような不安定なハロゲン化チタンを原料として使用する必要がなく、また、合成過程においてもハロゲン化チタン生成させにくい。従来の製造方法では、Tiを含有するハロゲン化物固体電解質の合成のために、Ti源として、通常、ハロゲン化チタンが用いられていた。よって、ハロゲン化チタンの不安定性により、Tiを含有するハロゲン化物固体電解質の合成において、組成変動（すなわち、組成ズレ）および変質（例えば、水分などの含有）が生じやすく、ハロゲン化物固体電解質の特性が変動しやすかった。これに対し、技術1の製造方法によれば、そのような組成変動等が生じにくく、例えば、イオン導電性などの特性に優れたTi含有ハロゲン化物固体電解質を、再現良く安定的に合成できる。すなわち、技術1の製造方法によれば、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる。

[0194] （技術2）

前記(A)は、Li、M、およびOを含む第2組成物を、前記第2ハロゲン化物へ変換することを含み、

前記(B)において、前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを用いて、前記ハロゲン化物固体電解質を合成す

る、

技術 1 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0195] 技術 2 の製造方法によれば、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を安定的に合成できる。

[0196] (技術 3)

前記 (B) は、前記第 1 ハロゲン化物と前記第 2 ハロゲン化物とを混合することを含む、

技術 1 または 2 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0197] 技術 3 の製造方法によれば、第 1 ハロゲン化物と第 2 ハロゲン化物との含有比率を制御し、その上でこれらを混合して均質化できる。したがって、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0198] (技術 4)

前記 (B) は、前記第 1 ハロゲン化物と前記第 2 ハロゲン化物とを熱処理することを含む、

技術 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0199] 技術 4 の製造方法によれば、第 1 ハロゲン化物と第 2 ハロゲン化物とを所望の含有比率に制御して反応させて、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0200] (技術 5)

前記 (B) は、前記第 1 ハロゲン化物と前記第 2 ハロゲン化物とをメカノケミカル処理することを含む、

技術 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0201] 技術 5 の製造方法によれば、第 1 ハロゲン化物と第 2 ハロゲン化物とを反応させたり、合成されたハロゲン化物固体電解質の一部を非晶質化したりすることができる。したがって、イオン導電性および安定性に優れた、目的の組成を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。また、合成されたハロゲン化物固体電解質を微粒子化できるため、電池の固体電解質層、活

物質の被覆層等に有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。よって、性能と信頼性に優れた電池を実現できる。

[0202] (技術6)

前記第1ハロゲン化物は Li_2TiX_6 を含み、前記第2ハロゲン化物は Li_3MX_2 を含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式(1)により表される第1結晶相と、以下の組成式(2)により表される第2結晶相とを含む、
技術1から5のいずれか1項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

組成式(1) : Li_2TiX_6

組成式(2) : Li_3MX_2

[0203] 技術6の製造方法によれば、蒸発しやすく不安定なハロゲン化物(例えば、ハロゲン化チタン)の生成が抑制される。したがって、大気環境下で安定的に再現性良く、特性の良いハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0204] (技術7)

前記Mは、Alを含む、

技術1から6のいずれか1項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0205] 技術7の製造方法によれば、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0206] (技術8)

前記X1および前記X2からなる群より選択される少なくとも1つは、Fを含む、

技術1から7のいずれか1項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0207] 技術8の製造方法によれば、安定性に優れた(例えば、電気化学的な安定性および耐熱性に優れた)、高いイオン導電性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0208] (技術9)

前記(A)において、以下の(I)および(II)からなる群より選択される少なくとも1つが実施される、

技術 2 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

(I) 前記第 1 組成物の前記第 1 ハロゲン化物への変換は、熱分解性を有する第 1 ハロゲン含有物を熱処理することによって行われる。

(II) 前記第 2 組成物の前記第 2 ハロゲン化物への変換は、熱分解性を有する第 2 ハロゲン含有物を熱処理することによって行われる。

[0209] 技術 9 の製造方法によれば、第 1 組成物および第 2 組成物からなる群より選択される少なくとも 1 つのハロゲン化を効率良く短時間で行うことができる。さらに、短時間の熱処理でハロゲン化を実施できるため、酸化物などの反応残渣を低減しつつ、均質で優れた特性の固体電解質を得ることができる。また、熱分解性を有する第 1 ハロゲン含有物を熱処理することによって第 1 組成物を第 1 ハロゲン化物へと変換させるので、第 1 組成物の反応性（ハロゲン化性）が良く、生産性にも優れる。同様に、熱分解性を有する第 2 ハロゲン含有物を熱処理することによって第 2 組成物を第 1 ハロゲン化物へと変換させるので、第 2 組成物の反応性（ハロゲン化性）が良く、生産性にも優れる。さらに、例えば、第 1 ハロゲン含有物として選択する物質の熱分解温度に応じて、第 1 組成物のハロゲン化反応の温度およびその反応の進行を制御することもできる。同様に、例えば、第 2 ハロゲン含有物として選択する物質の熱分解温度に応じて、第 2 組成物のハロゲン化反応の温度およびその反応の進行を制御することもできる。このため、各種ハロゲン化物固体電解質に適した処理を実行できる。

[0210] (技術 10)

前記第 1 ハロゲン含有物および前記第 2 ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも 1 つは、は、粒子状である、
技術 9 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0211] 技術 10 の製造方法によれば、第 1 ハロゲン含有物および前記第 2 ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも 1 つが熱分解しやすくなり、第 1 ハロゲン含有物と第 1 組成物との接触面積、および／または、第 2 ハロゲン含有物と第 2 組成物との接触面積が増大する。よって、技術 10 の製造

方法によれば、効率良く第1組成物および／または第2組成物をハロゲン化することができ、かつ最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に第1ハロゲン含有物および／または第2ハロゲン含有物に残存させにくい。また、ハロゲン量の精密な制御が可能となる。よって、所望のハロゲン化物固体電解質の合成が可能になる。また、第1組成物のハロゲン化に必要な量だけ第1ハロゲン含有物を使用することができるので、余分なハロゲンガス排出を抑制できる。同様に、第2組成物のハロゲン化に必要な量だけ第2ハロゲン含有物を使用することができるので、余分なハロゲンガス排出を抑制できる。このため、環境への負荷が低減され、さらに炉材などの腐食への影響も低減される。

[0212] (技術11)

前記(A)において前記(I)が実施される場合、前記(A)は、

(A-1) 前記第1組成物と前記第1ハロゲン含有物とを混合することと

、
(A-2) 前記(A-1)において得られた前記第1組成物と前記第1ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換することと、

を含み、

前記(A)において前記(II)が実施される場合、前記(A)は、

(A-3) 前記第2組成物と前記第2ハロゲン含有物とを混合することと

、
(A-4) 前記(A-3)において得られた前記第2組成物と前記第2ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記第2組成物を前記第2ハロゲン化物に変換することと、

を含む、

技術9または10に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0213] 技術11の製造方法によれば、第1組成物と第1ハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施

できる。同様に、第2組成物と第2ハロゲン含有物とが混合された均質な状態の混合物に対して、ハロゲン化処理のための熱処理を実施できる。また、第1組成物と第1ハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。同様に、第2組成物と第2ハロゲン含有物との接触面積を増大することができる。したがって、技術11の製造方法によれば、第1組成物および／または第2組成物のハロゲン化を均質に促進できる。よって、均質で優れた特性を有するハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0214] (技術12)

前記(A)において前記(I)が実施される場合、前記(A)において、前記第1ハロゲン含有物を熱処理することによって第1ハロゲンガスを発生させ、前記第1ハロゲンガスを前記第1組成物に接触させることによって、前記第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換し、

前記(A)において前記(II)が実施される場合、前記(A)において、前記第2ハロゲン含有物を熱処理することによって第2ハロゲンガスを発生させ、前記第2ハロゲンガスを前記第2組成物に接触させることによって、前記第2組成物を前記第2ハロゲン化物に変換する、

技術9から11のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0215] 技術12の製造方法によれば、第1組成物を第1ハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって第1組成物をハロゲン化することができる。同様に、第2組成物を第2ハロゲン含有物に直接接触させることなく、発生させたハロゲンガスによって第2組成物をハロゲン化することができる。したがって、ハロゲン元素の他に無機成分を含むハロゲン含有物を用いても、製造されるハロゲン化物固体電解質への無機残渣を考慮しなくてもよい。よって、使用できる第1ハロゲン含有物および／または第2ハロゲン含有物の範囲を広げることができる。

[0216] (技術13)

前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選

択される少なくとも1つは、アンモニウム塩を含む、
技術9から12のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法
。

[0217] アンモニウム塩は比較的低温度（例えば、約150℃）から熱分解を開始する。したがって、アンモニウム塩は、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に不要な無機成分として残存しにくく、低温度で熱分解して、第1組成物および／または第2組成物をハロゲン化することができる。よって、技術13の製造方法によれば、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に、ハロゲン含有物由来の不要な無機成分が残存することを抑制できる。さらに、合成の省エネルギー化が図られ、昇降温時間も低減されるため、生産性も向上する。また、低温度での合成が可能であるため、炉材の耐久性もよくなり、合成部材のランニングコストおよび交換頻度も大幅に抑制される。

[0218] （技術14）

前記アンモニウム塩は、 NH_4F を含む、
技術13に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0219] 技術14の製造方法は、第1組成物および／または第2組成物を低温度（たとえば150℃から200℃）でハロゲン化することに有効である。これにより、第1ハロゲン化物の焼結が進行して硬くなりすぎるといった現象が生じにくいため、柔らかい第1ハロゲン化物を得ることができる。同様に、第2ハロゲン化物の焼結が進行して硬くなりすぎるといった現象が生じにくいため、柔らかい第2ハロゲン化物を得ることができる。したがって、技術14の製造方法によれば、電池の固体電解質層、活物質の被覆層等に有用なハロゲン化物固体電解質を得ることができる。よって、性能と信頼性に優れた電池を実現できる。また、 NH_4F は、分解性の高いフッ素源であり、第1組成物および／または第2組成物のハロゲン化に有効に作用する。したがって、技術14の製造方法によれば、 NH_4F が、低温度（例えば、約150℃から200℃）および速い分解速度で熱分解しながら、第1ハロゲン化物および／または第2ハロゲン化物に残留することなく第1組成物および／または

第2組成物をハロゲン化できる。

[0220] (技術15)

前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、樹脂を含む、
技術9から14のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0221] 技術15の製造方法によれば、第1ハロゲン含有物は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、第1組成物をハロゲン化できる。同様に、第2ハロゲン含有物は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、第2組成物をハロゲン化できる。

[0222] (技術16)

前記樹脂は、フッ素樹脂を含む、
技術15に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0223] PTFEのようなフッ素樹脂は、比較的高い温度（例えば、約450℃以上600℃以下）で熱分解しながら、第1組成物および／または第2組成物をハロゲン化できる。

[0224] (技術17)

前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、前記(A)における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、前記ハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質を含む、
技術9から16のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0225] 第1ハロゲン含有物には、上記(A)における熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素は酸化物混合体の酸素元素と置換しながら、他の成分は最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。同様に、第2ハロゲン含有物には、上記(A)に

おける熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素は酸化物混合体の酸素元素と置換しながら、他の成分は最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に無機残渣として混入しないことが求められる。第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つとして、熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質が用いられることにより、ハロゲン化物固体電解質への無機残渣の混入を抑制し、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることができる。なお、熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素を除く無機成分を、最終的に得られるハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませないハロゲン含有物とは、例えば、熱処理により熱分解することによって生じるハロゲン元素を除く無機成分が、ガスとなって排気される物質等が挙げられる。

[0226] (技術18)

前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、複数種のハロゲン含有化合物を含む、技術9から17のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[0227] 技術18の製造方法によれば、例えば、アンモニウム塩とフッ素樹脂との両方を第1ハロゲン含有物および／または第2ハロゲン含有物として用いることができる。これにより、第1ハロゲン含有物および／または第2ハロゲン含有物のハロゲン源として作用する温度範囲を広く制御できる。よって、第1組成物の第1ハロゲン化物への変換温度を広い範囲に渡って制御できる。同様に、第2組成物の第2ハロゲン化物への変換温度を広い範囲に渡って制御できる。よって、技術18の製造方法によれば、所望のハロゲン化物固体電解質を得ることが容易となる。

[0228] (技術19)

Li、Ti、Al、およびFを含み、かつ

KおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、

ハロゲン化物固体電解質。

[0229] この構成により、均質でイオン導電性に優れたハロゲン化物固体電解質が得られる。

[0230] (技術20)

実質的に TiF_4 を含まない、
技術19に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0231] この構成により、 TiF_4 の蒸発および潮解に起因して生じるハロゲン化物固体電解質の特性および機械的性質等の経時変化を抑制することができるので、特性および信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質が実現できる。なお、第1組成物のハロゲン化過程で微量の TiF_4 が生成した場合でも、ハロゲン化処理が開放されて実行されることにより、 TiF_4 を蒸発させて消失させることができる。このため、実質的に TiF_4 を含まない、特性や信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0232] (技術21)

前記ハロゲン化物固体電解質は、粒子状である、
技術19または20に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0233] ハロゲン化物固体電解質は、比較的柔らかい性質を有する。したがって、この構成によれば、比較的柔らかい粒子状の固体電解質を実現できる。したがって、技術21のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、高いイオン導電性を有し、安定性に優れ、かつ任意形状をとりうる。また、任意形状をとりうるので、技術21のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、変形性に優れる。よって、技術21のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。なお、粒子のサイズおよび形状は、用途に応じて適宜選択しうる。

[0234] (技術22)

前記ハロゲン化物固体電解質は、非晶質相を含む、
技術19から21のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質。

[0235] この構成により、ハロゲン化物固体電解質の非晶質化した部分は、さらに

柔らかくなり、より変形性に優れる。したがって、ハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、より高いイオン導電性およびより高い安定性を有する固体電解質層を、任意形状で構成できる。よって、技術 2 2 のハロゲン化物固体電解質の圧粉体は、優れた特性と高い信頼性を有する電池の固体電解質層を実現できる。

[0236] (技術 2 3)

Cu-K α 線を用いた前記ハロゲン化物固体電解質のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、以下の(1)、(2)、および(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つが満たされる、技術 1 9 から 2 2 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質。

(1) TiF₄由来のピークが存在しない。

(2) LiF由来のピークが存在しない。

(3) AlF₃由来のピークが存在しない。

[0237] この構成により、特性や信頼性に優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができる。

[0238] (技術 2 4)

技術 1 9 から 2 3 のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質を含む正極材料。

[0239] 技術 2 4 による正極材料によれば、優れた充放電特性を有する電池を実現することができる。

[0240] (技術 2 5)

技術 2 4 に記載の正極材料を含む正極を備える電池。

[0241] この構成により、優れた充放電特性を有する電池を提供できる。

[0242] (技術 2 6)

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、技術19から23のいずれか一項に記載のハロゲン化物固体電解質を含有する、
電池。

[0243] この構成により、優れた充放電特性を有する電池を提供できる。

[0244] 以上、本開示に係るハロゲン化物固体電解質の製造方法およびハロゲン化物固体電解質について、実施形態に基づいて説明したが、本開示は、これらの実施形態に限定されるものではない。本開示の主旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を実施の形態に施したものや、実施の形態における一部の構成要素を組み合わせて構築される別の形態も、本開示の範囲に含まれる。

[0245] また、上記の実施形態は、特許請求の範囲またはその均等の範囲において種々の変更、置き換え、付加、省略などを行うことができる。

実施例

[0246] 以下、実施例を参照しながら、本開示をより詳細に説明する。

[0247] <ハロゲン化物固体電解質の合成>

(実施例1)

出発原料として、第1組成物および第2組成物の構成成分としての Li_2O 粉末(平均粒子径:約 $1.5\mu\text{m}$)と、第1組成物の構成成分としての TiO_2 粉末(平均粒子径:約 $0.8\mu\text{m}$ 、アナターゼ型)と、第2組成物の構成成分としての Al_2O_3 粉末(平均粒子径: $0.4\mu\text{m}$)と、第1ハロゲン含有物および第2ハロゲン含有物である NH_4F 粉末(平均粒子径:約 $35\mu\text{m}$)と、添加物としての K_2O 粉末(平均粒子径:約 $0.7\mu\text{m}$)および Fe_2O_3 粉末(平均粒子径:約 $0.6\mu\text{m}$)と、を準備した。

[0248] 続いて、合成後のハロゲン化物固体電解質を組成式(3): $x\text{Li}_2\text{TiX}_{16}-(1-x)\text{Li}_3\text{MX}_2$ で表したときに、 $x=0.25$ となるように、 Li_2O 粉末、 TiO_2 粉末、および Al_2O_3 粉末を秤量した。なお、本実施例では、組成式(3)において、XはFであり、MはAlである。また、添加剤

については、 $[0.25\text{Li}_2\text{TiF}_6 - 0.75\text{Li}_3\text{AlF}_6]$ に対して、 KF が $0.3\text{mol}\%$ 、 FeF_3 が $0.01\text{mol}\%$ となるように、 K_2O 粉末および Fe_2O_3 粉末を秤量した。これらの出発原料の秤量は、大気雰囲気で行われた。なお、 K 、 Fe 成分は、上記含有量を、第1組成物と第2組成物に対して、それぞれ、 $25:75$ のモル比率で振り分けて含有させた。 NH_4F 粉末は、第1組成物および第2組成物のフッ化に必要な分量が添加された。具体的には、反応式上、第1組成物および第2組成物の全てをフッ化する量の NH_4F が用いられた。

[0249] 第1組成物は、 Li_2O 粉末および TiO_2 粉末で構成された。第2組成物は、 Li_2O 粉末および Al_2O_3 粉末で構成された。第1組成物および第1ハロゲン含有物 (NH_4F) に、 K_2O および Fe_2O_3 を上記のモル比率となるように含ませた。これを、アルミナ乳鉢を用いて、約10分間、乳棒で均一になるように混合した (上記 (A-1) に相当する工程)。また、第2組成物および第2ハロゲン含有物 (NH_4F) に、 K_2O および Fe_2O_3 を上記のモル比率となるように含ませた。これを、アルミナ乳鉢を用いて、約10分間、乳棒で均一になるように混合した (上記 (A-3) に相当する工程)。なお、出発原料の混合は、秤量時と同じく通常の大気中で行われた。これにより、第1組成物、ハロゲン含有物、および添加剤が混合された第1混合物と、第2組成物、ハロゲン含有物、および添加剤が混合された第2混合物とが得られた。

[0250] 次に、サヤを2つ準備した。サヤには、高純度 (SSA-H) アルミナ質のルツボ (直径 ϕ : 36 mm、高さ: 40 mm) を使用した。一方のルツボに第1混合物を3g入れ、他方のルツボに第2混合物を3g入れて、それぞれ熱処理した (上記 (A-2) および上記 (A-4) に相当する工程)。熱処理時に排出される反応ガス (主にアンモニア) が抜けやすくなるように、隙間を設けるため、サヤ上面外縁部にスペーサー (厚み 0.5 mm) を載置して、異物の落下防止用のアルミナの板状のフタを載せた。次いで、このようにフタが載置されたサヤを、焼成炉の中央部分に設置して、熱処理した。

焼成炉において、サヤは、ムライト製の気孔率約20%の熱容量の小さいツクの上へ載置された。長さ10mm、幅10mm、高さ10mmのツクを使用し、一つのサヤの下に3つツクを置き、炉底からサヤを浮かした。このようにして、サヤ底にもヒータ（輻射）熱および不活性ガスが回り込むようにした。炉の扉を閉めて密閉した後、不活性ガスとして、窒素ガスを炉底の導入口から2L/minで流し入れ、天井の上側の排気口から排出し、熱処理が終了するまでガスをフローし続けた。熱処理の温度は、300℃であった。

[0251] 本実施例では、酸化物で構成された第1組成物および第2組成物をフッ化することにより、それぞれの酸素がフッ素へ置換されながら固相反応し、第1ハロゲン化物および第2ハロゲン化物が合成された。本実施例では、出発原料に酸化物を使用したため、すなわち原料にハロゲン化チタンが含有されなかった。さらに、本実施例の方法では、合成過程においてもハロゲン化チタンが生成しにくかった。したがって、ハロゲン化チタンのような蒸発成分が含まれないため、本実施例では、密閉容器での反応は不要となり、一般的な酸化物セラミックスと同様の方法で熱処理することができた。例えば、フッ化チタンを本実施例と同様に密閉せずに熱処理すると、50℃から100℃周辺で蒸発ははじめ、200℃では大半（約70%）が消失してしまうこととなる。このため、通常の固相合成におけるハロゲン化物は、大きな組成変動を有することとなる。本実施例のように、第1組成物および第2組成物に分けて、それぞれをハロゲン化することが、組成変動を抑制するためにはきわめて有効である。

[0252] 次に、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを、25：75（モル比）で混合し、乳鉢で約10分乾式混合して均一化した後に、粉砕処理を行った（上記（B）に相当する工程）。粉砕処理は、メカノケミカル処理を含むものであった。具体的には、内張がジルコニア製のボールミル（容積：1L）に、ジルコニア製のボール（直径：15mm）と、第1ハロゲン化物および第2ハロゲン化物とを入れて、20h粉砕した。これにより、実施例1のハ

ロゲン化物固体電解質が得られた。

[0253] (比較例1)

特許文献1に記載された実施例の固体電解質材料と同様の方法にて、ハロゲン化物固体電解質が合成された。すなわち、出発原料としてフッ化物が用いられ、メカノケミカル合成によって比較例1のハロゲン化物固体電解質が作製された。具体的には、 LiF 、 TiF_4 、および AlF_3 が、 $\text{LiF}:\text{TiF}_4:\text{AlF}_3=2.75:0.25:0.75$ のモル比となるように用意された。これらの材料は乳鉢中で粉砕され、混合された。得られた混合物は、遊星型ボールミルを用い、12時間、500rpmでミリング処理された。このようにして、比較例1のハロゲン化物固体電解質が合成された。

[0254] <ハロゲン化物固体電解質の評価>

以上のように合成された実施例1のハロゲン化物固体電解質について、結晶相、イオン導電率、電子導電率、平均粒子径、およびBET比表面積を評価した。なお、結晶相、イオン導電率、平均粒子径、およびBET比表面積については、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを混合して均一化した後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方のハロゲン化物固体電解質について評価した。また、結晶相については、比較例1のハロゲン化物固体電解質も評価した。また、実施例1のハロゲン化物固体電解質について、微量成分の分析も行った。

[0255] (結晶相)

結晶相は、粉末X線回折測定により、熱処理後でかつ粉砕処理前と、粉砕処理後との両方で確認した。測定には、X線回折装置(RIGAKU社製、MiniFlex600)が用いられた。X線源として、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線(波長 1.5405 \AA および 1.5444 \AA)が使用された。

[0256] 図6Aは、実施例1の製造方法において、第1ハロゲン化物と第2ハロゲン化物とを混合して均一化した後でかつ粉砕処理前のハロゲン化物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。図6Bは、実施例1で得られた粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質および比較例1で得られたハロゲン化

物固体電解質のX線回折パターンを示すグラフである。図6Aに示されているように、実施例1で合成されたハロゲン化物固体電解質には、第1結晶相に相当する Li_2TiF_6 と、第2結晶相に相当する Li_3AlF_6 とが確認された。図6Bに示されているように、実施例1で得られた粉砕処理後のハロゲン化物固体電解質は、フッ化物を出発原料として用いてメカノケミカル合成によって得られた比較例1のハロゲン化物固体電解質と、同程度の結晶品質であることが確認できる。また、実施例1のハロゲン化物固体電解質には、余分な析出相も見られなかった。

[0257] (イオン導電率)

イオン導電率は、直径10mmの金型にハロゲン化物固体電解質の粉末を入れ、1軸油圧プレスを使用して、約3t/cmの圧力を印加して得られた圧粉体試料における、面積、厚み、および室温のインピーダンス特性から、イオン導電率を算出した。インピーダンスの測定は、圧力を印加したまま、常温で行った。なお、インピーダンス測定は、測定周波数10Hzから10MHz、測定電圧1Vrms、無DCバイアス下で行われた。ケーブルおよび測定治具の電気長のズレは、オフセットして評価した。実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉砕処理前のイオン導電率は $0.81\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、粉砕処理後のイオン導電率は $5.7\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0258] (電子導電率)

電子導電率は、DC電圧と電流特性から算出した。実施例1のハロゲン化物固体電解質の電子導電率は、 $<1.0 \times 10^{-9}\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、電子的な伝導性を有しないと判断できる値であった。

[0259] (平均粒子径)

平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置によって測定された体積粒度分布から得られたメジアン径D50の値である。具体的には、0.01wt%のヘキサメタリン酸Na水溶液に、ハロゲン化物固体電解質の粉末をホモジナイザーで分散し、次いでレーザー回折散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック製、商品名：MT3100II）でハロゲン化物固

体電解質の粒度分布を測定した。測定された粒度分布のD50（すなわち、累積50%粒子径）の値を平均粒径とみなした。実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉碎処理前の平均粒子径は0.88 μm であり、粉碎処理後の平均粒子径は0.65 μm であった。

[0260] (BET比表面積)

BET比表面積は、窒素ガス吸着法の装置を用いて、BET多点法により求められた。

実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉碎処理前のBET比表面積は2.63 m^2/g であり、粉碎処理後のBET比表面積は3.65 m^2/g であった。

[0261] (微量成分の分析)

EPMAにより、ハロゲン化物固体電解質に含まれる微量成分を分析した。具体的には、次のように分析された。ハロゲン化物固体電解質の試料（粉末）を、導電性テープに付着させて固定（5mm \times 5mmの範囲に試料を固着させて固体）し、点分析の組成分析により、組成（定量）を調べた。X線回折測定では確認されなかったが、実施例1のハロゲン化物固体電解質にNbおよびGaが含まれていることが確認された。Kの含有割合は0.03at.%、Feの含有割合は0.003at.%であった。

[0262] 実施例1で得られたハロゲン化物固体電解質の評価結果から、本開示の製造方法によれば、酸化物から均質なハロゲン化物へ変換させることができ、その結果として、5.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の高いイオン導電率が得られた。このイオン導電性は、フッ化物原料からの合成と同等以上の導電性レベルであり、本開示の製造方法によれば、特性の優れたハロゲン化物固体電解質を得ることができた。なお、電子伝導性は、 $<1.0 \times 10^{-9} \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、電子的な伝導性を有さない（すなわち、無視できるレベルの電子伝導性である）、イオン導電性固体電解質であることを確認した。

[0263] 図6Aおよび図6Bに示されたX線回折パターンから、実施例1の方法によれば、第1結晶相に相当する Li_2TiF_6 と、第2結晶相に相当する Li_3A

IF₆とを含むハロゲン化物固体電解質を得ることができていることが確認された。また、これらのX線回折パターンから、実施例1で得られたハロゲン化物固体電解質は、従来の方法で合成された比較例1のハロゲン化物固体電解質と同程度の結晶品質を有し、かつ比較例1のハロゲン化物固体電解質と比べて組成変動が抑制されていることが確認された。また、実施例1のハロゲン化物固体電解質について、粉碎処理後のX線回折パターンは、粉碎処理前のX線回折パターンよりもブロードなピークへ変化し、非晶質化の進行が確認された。ただし、粉碎処理による新たな析出相は現れなかった。粉碎処理前後のイオン導電率、平均粒子径、およびBET比表面積の変化は、各評価項目についての説明箇所に記載したとおりである。これらの結果から、粉碎処理は、ハロゲン化物固体電解質の用途等に応じて実施してもしなくてもよく、粉碎処理の有無にかかわらずハロゲン化物固体電解質の組成および結晶相はほぼ変動しないので、優れた特性が維持されることがわかる。

[0264] また、実施例1のハロゲン化物固体電解質における不純物としての酸素量は、0.10質量%であり、酸化物中の酸素はフッ素へ変換されていることが確認できた。酸素量は、溶融抽出方式の装置を用い、ハロゲン化物固体電解質の試料（粉体）を溶融して発生したガス（CO₂、CO）を検出器で測定し、その測定結果に基づいて評価した。実施例1のハロゲン化物固体電解質の酸素量は、フッ化物を出発原料とする合成方法によって得られるハロゲン化物固体電解質よりもむしろ少ないレベルである。なお、フッ化物を出発原料とする合成方法によって得られるハロゲン化物固体電解質の酸素量は、通常、0.5質量%を超え、かつ1.0質量%以下程度である。この理由として、保管またはハンドリングなどの合成過程で不安定なフッ化物原料に取り込まれた水分または酸素などが、合成後にも残留することに起因していると考えられる。なお、フッ化物原料を混合して、本開示の製造方法と同様に、密閉ジグを使用することなく固相反応させた場合、開放されているためにTi成分がフッ化チタンとして蒸発してハロゲン化物から消失してしまう。このため、組成が変動して、実施例1よりも小さいイオン導電率を有するもの

しか得られない。また、この場合、合成のための熱処理温度も500℃から600℃の高温が必要になる。

[0265] 以上のように、本開示の製造方法によれば、Li、Ti、M、およびXを含むハロゲン化物固体電解質を、通常の合成プロセスで（すなわち、密閉などすることなく、また、大気中の合成環境で）、組成変動等が少なく、従来の製造方法と同程度の高いイオン導電性を有するものを製造することができる。また、ハロゲン化物原料は極めて高コストであるのに対し、本開示の製造方法では安価な酸化物原料が用いられるので、ハロゲン化物固体電解質の製造コストを低減することができる。

産業上の利用可能性

[0266] 本開示に係るハロゲン化物固体電解質の製造方法は、例えば、各種の電子機器又は自動車などに用いられる全固体電池などの二次電池用の固体電解質の製造方法として利用されうる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) Li、Ti、およびOを含む第1組成物を、Li、Ti、およびX1を含む第1ハロゲン化物へ変換することと、
- (B) 前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と、Li、M、およびX2を含む第2ハロゲン化物とを用いて、Li、Ti、M、X1、およびX2を含むハロゲン化物固体電解質を合成することと、
- を含む、ハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- ここで、
- 前記Mは、金属元素(ただし、Liを除く)および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素であり、
- 前記X1は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、
- 前記X2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。
- [請求項2] 前記(A)は、Li、M、およびOを含む第2組成物を、前記第2ハロゲン化物へ変換することを含み、
- 前記(B)において、前記(A)において得られた前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを用いて、前記ハロゲン化物固体電解質を合成する、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項3] 前記(B)は、前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを混合することを含む、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項4] 前記(B)は、前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを熱処理することを含む、
- 請求項1に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 前記(B)は、前記第1ハロゲン化物と前記第2ハロゲン化物とを

メカノケミカル処理することを含む、

請求項 1 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項6] 前記第 1 ハロゲン化物は Li_2TiX_6 を含み、前記第 2 ハロゲン化物は Li_3MX_6 を含み、

前記ハロゲン化物固体電解質は、以下の組成式 (1) により表される第 1 結晶相と、以下の組成式 (2) により表される第 2 結晶相とを含む、

請求項 1 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

組成式 (1) : Li_2TiX_6

組成式 (2) : Li_3MX_6

[請求項7] 前記 M は、Al を含む、

請求項 1 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項8] 前記 X 1 および前記 X 2 からなる群より選択される少なくとも 1 つは、F を含む、

請求項 1 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項9] 前記 (A) において、以下の (I) および (II) からなる群より選択される少なくとも 1 つが実施される、

請求項 2 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

(I) 前記第 1 組成物の前記第 1 ハロゲン化物への変換は、熱分解性を有する第 1 ハロゲン含有物を熱処理することによって行われる。

(II) 前記第 2 組成物の前記第 2 ハロゲン化物への変換は、熱分解性を有する第 2 ハロゲン含有物を熱処理することによって行われる。

[請求項10] 前記第 1 ハロゲン含有物および前記第 2 ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも 1 つは、粒子状である、

請求項 9 に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項11] 前記 (A) において前記 (I) が実施される場合、前記 (A) は、

(A-1) 前記第 1 組成物と前記第 1 ハロゲン含有物とを混合することと、

(A-2) 前記(A-1)において得られた前記第1組成物と前記第1ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換することと、

を含み、

前記(A)において前記(II)が実施される場合、前記(A)は、

(A-3) 前記第2組成物と前記第2ハロゲン含有物とを混合することと、

(A-4) 前記(A-3)において得られた前記第2組成物と前記第2ハロゲン含有物とを含む混合物を熱処理することによって、前記第2組成物を前記第2ハロゲン化物に変換することと、

を含む、

請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項12]

前記(A)において前記(I)が実施される場合、前記(A)において、前記第1ハロゲン含有物を熱処理することによって第1ハロゲンガスを発生させ、前記第1ハロゲンガスを前記第1組成物に接触させることによって、前記第1組成物を前記第1ハロゲン化物に変換し、

前記(A)において前記(II)が実施される場合、前記(A)において、前記第2ハロゲン含有物を熱処理することによって第2ハロゲンガスを発生させ、前記第2ハロゲンガスを前記第2組成物に接触させることによって、前記第2組成物を前記第2ハロゲン化物に変換する、

請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項13]

前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、アンモニウム塩を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

[請求項14]

前記アンモニウム塩は、 NH_4F を含む、
請求項13に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。

- [請求項15] 前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、樹脂を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項16] 前記樹脂は、フッ素樹脂を含む、
請求項15に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項17] 前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、前記(A)における熱処理により熱分解することによって生じる無機成分を、ハロゲン元素を除き、前記ハロゲン化物固体電解質に実質的に含ませない物質を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項18] 前記第1ハロゲン含有物および前記第2ハロゲン含有物からなる群より選択される少なくとも1つは、複数種のハロゲン含有化合物を含む、
請求項9に記載のハロゲン化物固体電解質の製造方法。
- [請求項19] Li、Ti、Al、およびFを含み、かつ
KおよびFeからなる群より選択される少なくとも1つをさらに含む、
ハロゲン化物固体電解質。
- [請求項20] 実質的にTiF₄を含まない、
請求項19に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項21] 前記ハロゲン化物固体電解質は、粒子状である、
請求項19に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項22] 前記ハロゲン化物固体電解質は、非晶質相を含む、
請求項19に記載のハロゲン化物固体電解質。
- [請求項23] Cu-K α 線を用いた前記ハロゲン化物固体電解質のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、以下の(1)、(2)、および(3)からなる群より選ばれる少なくとも1つが満たされる、

請求項 19 に記載のハロゲン化物固体電解質。

- (1) TiF_4 由来のピークが存在しない。
- (2) LiF 由来のピークが存在しない。
- (3) AlF_3 由来のピークが存在しない。

[請求項24] 請求項 19 に記載のハロゲン化物固体電解質を含む正極材料。

[請求項25] 請求項 24 に記載の正極材料を含む正極を備える電池。

[請求項26] 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 19 に記載のハロゲン化物固体電解質を含有する、
電池。

[図1]

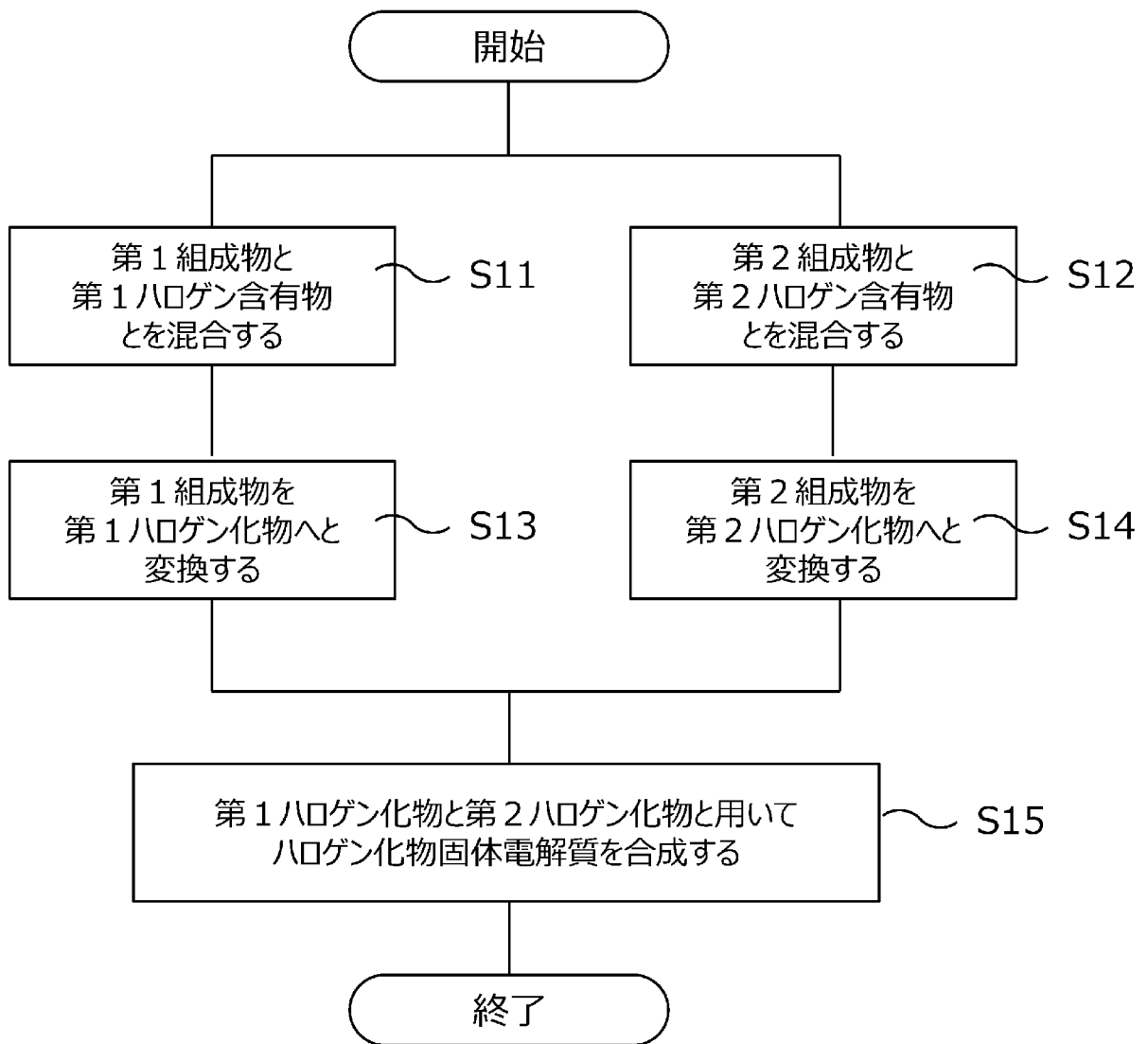


FIG. 1

[図2]

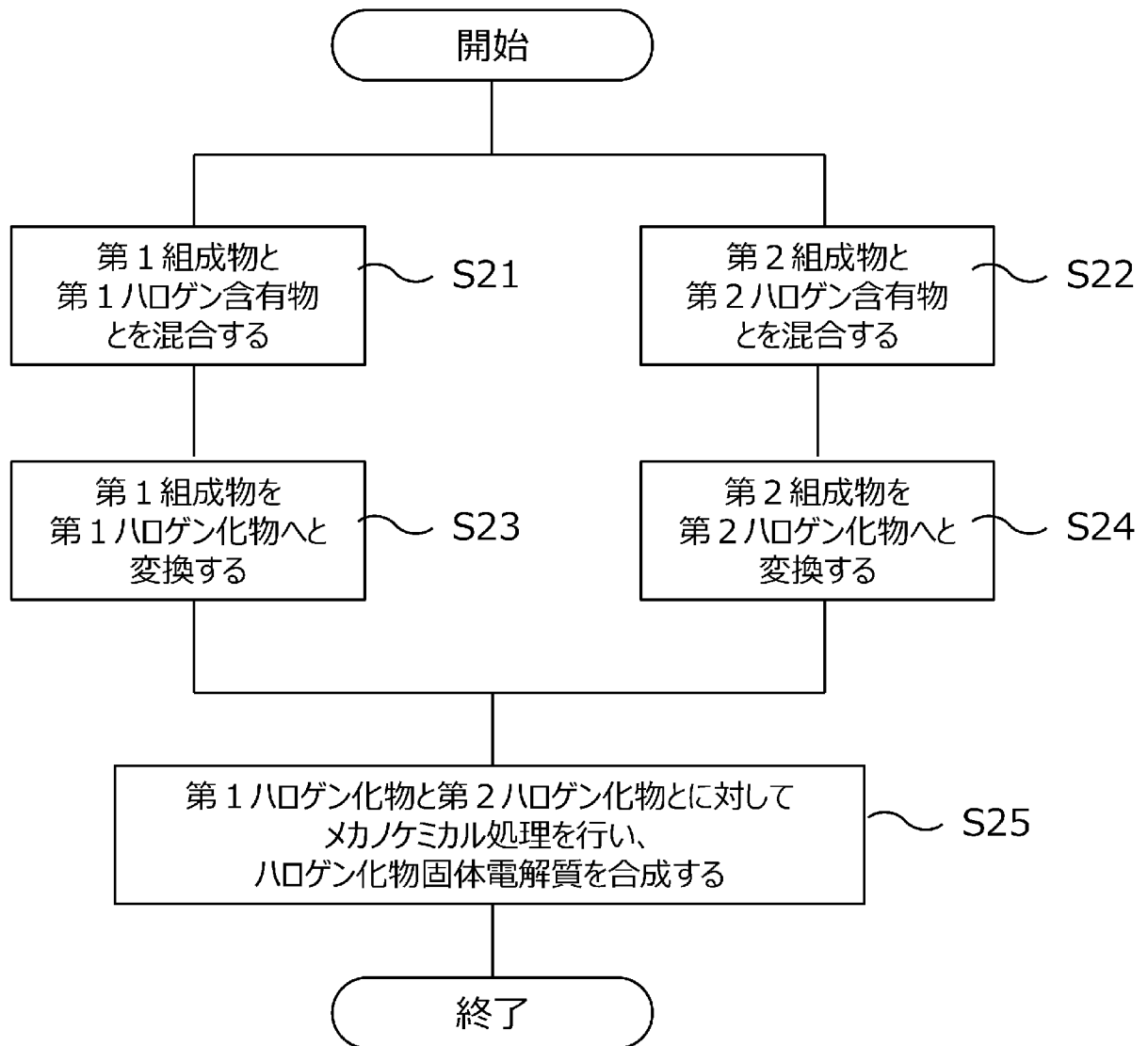


FIG. 2

[図3]

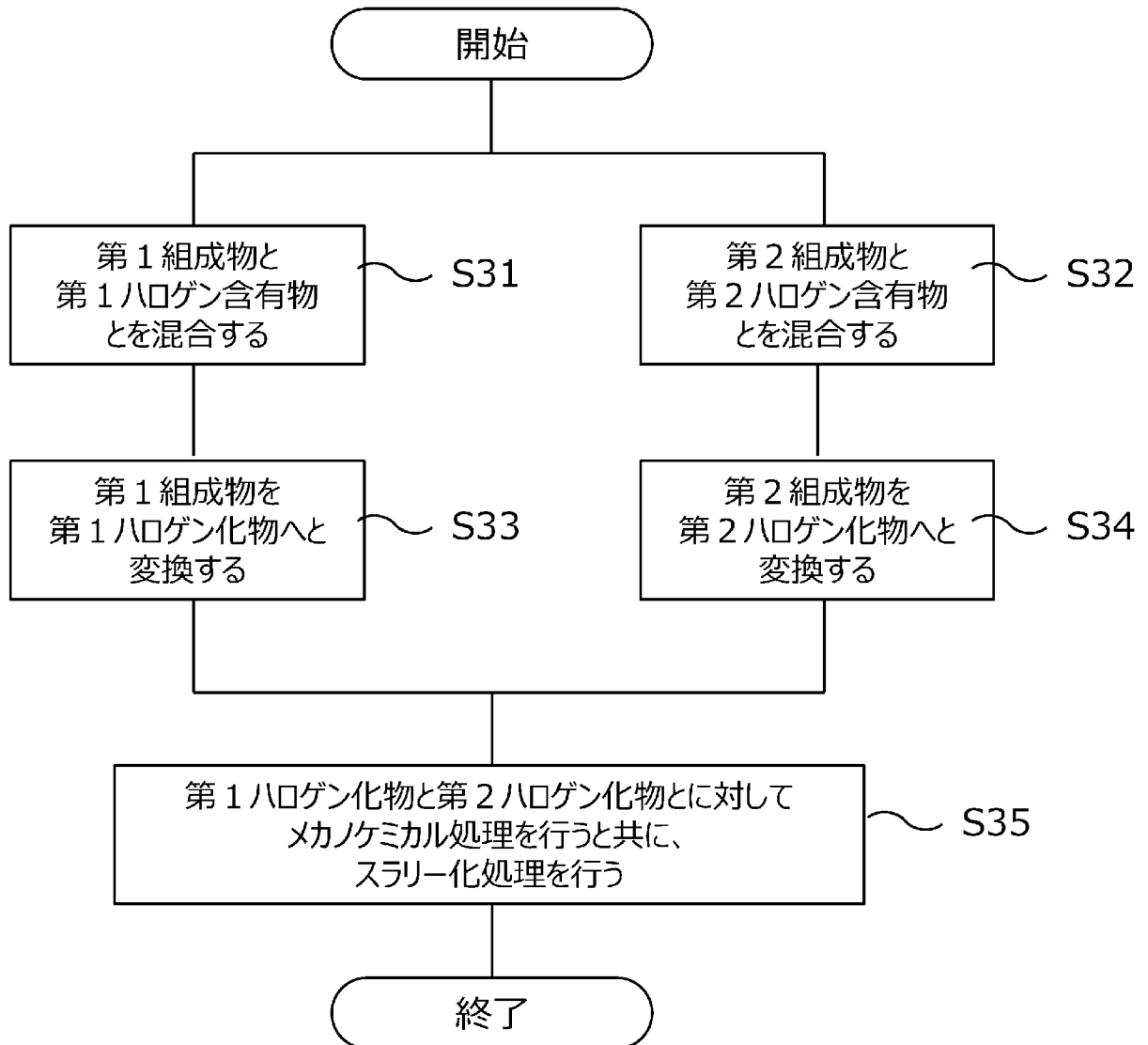


FIG. 3

[図4]

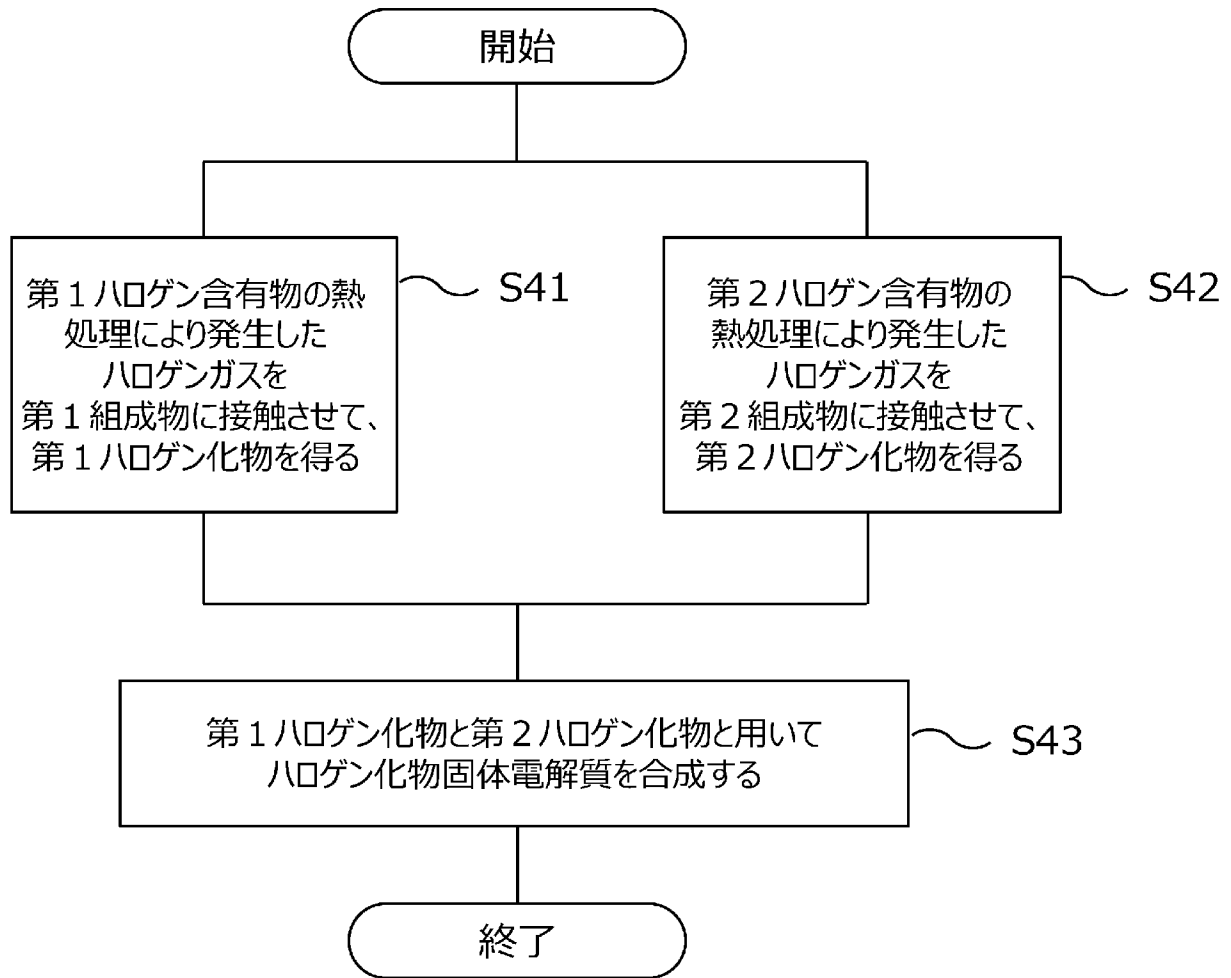


FIG. 4

[図5]

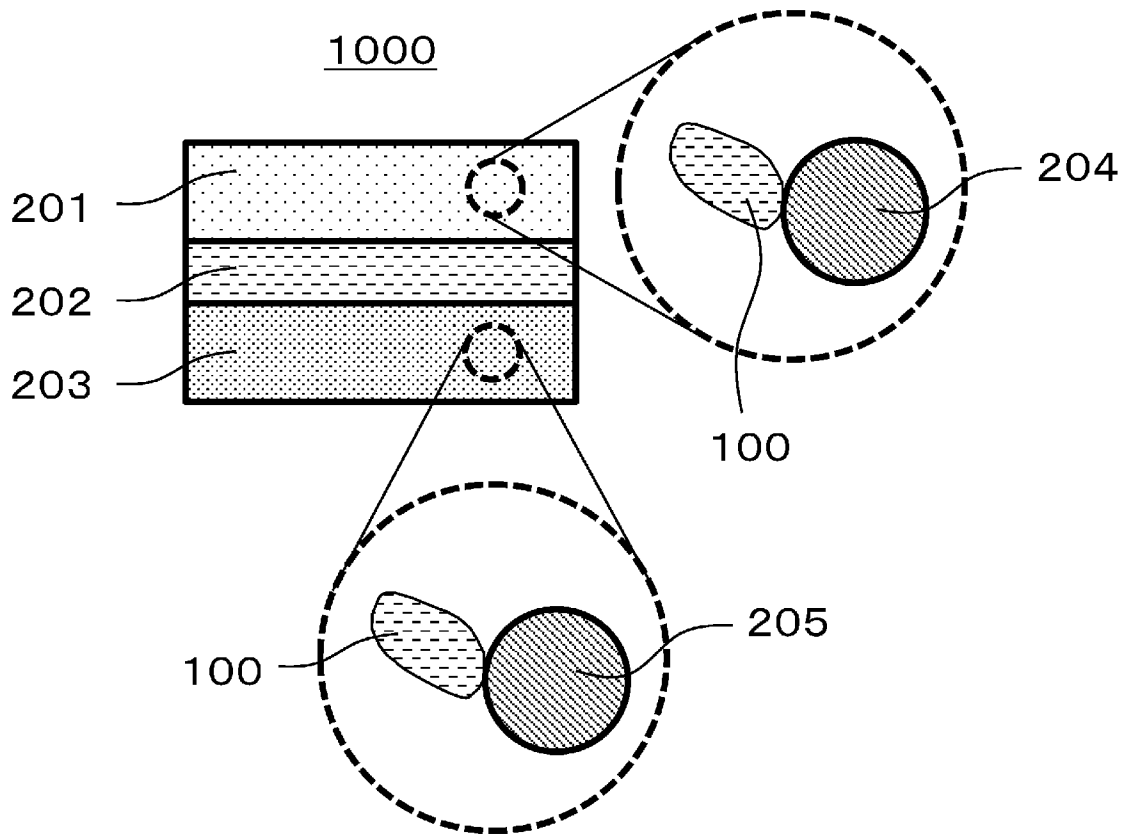


FIG. 5

[図6A]

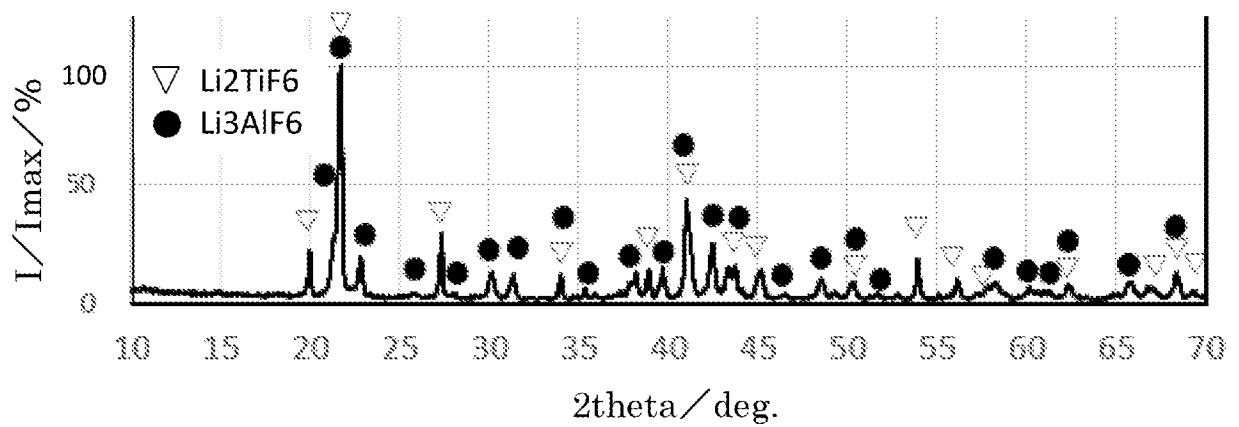


FIG. 6A

[図6B]

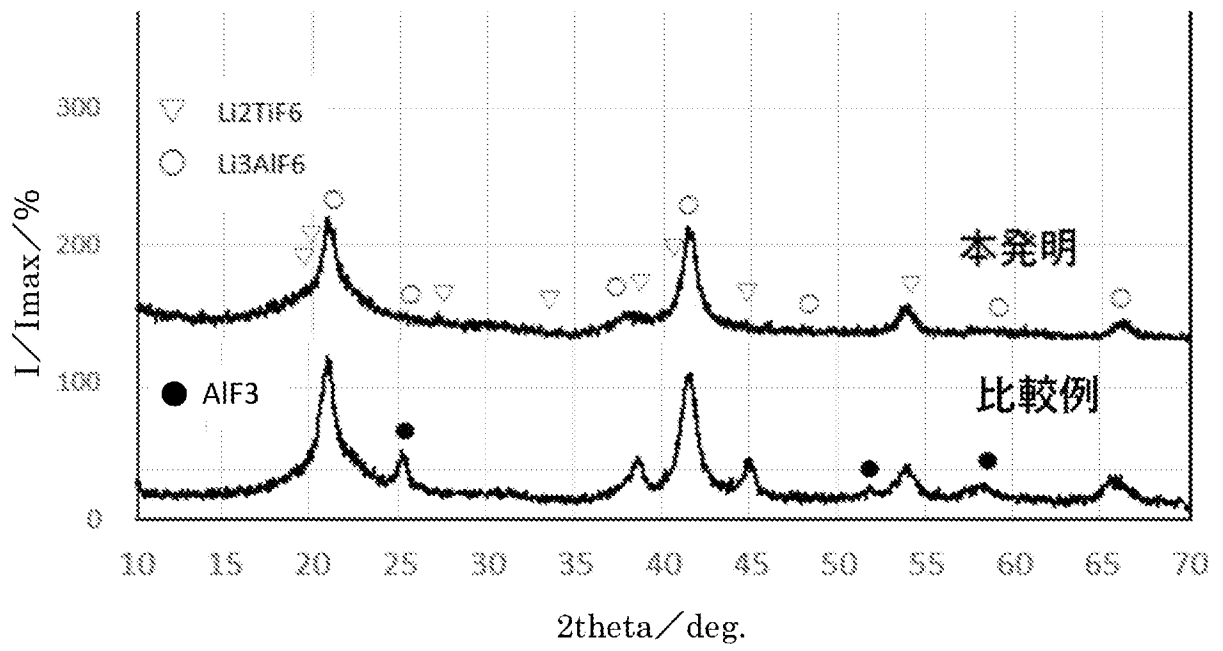


FIG. 6B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01B 13/00 (2006.01)i; H01B 1/06 (2006.01)i; H01B 1/08 (2006.01)i; H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A; H01B1/08		
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) H01B13/00; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 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.
A	WO 2023/042567 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 23 March 2023 (2023-03-23) entire text, all drawings	1-26
A	CN 103107327 A (NINGBO UNIVERSITY) 15 May 2013 (2013-05-15) entire text, all drawings	1-26
<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>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 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/JP2024/020791

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023/042567	A1	23 March 2023	CN	117916825	A	
CN	103107327	A	15 May 2013	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 13/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B13/00 Z; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A; H01B1/08		
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）） H01B13/00; H01B1/06; H01B1/08; H01M4/13; 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 - 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
A	WO 2023/042567 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 23.03.2023 (2023 - 03 - 23) 全文、全図	1-26
A	CN 103107327 A (NINGBO UNIVERSITY) 15.05.2013 (2013 - 05 - 15) 全文、全図	1-26
<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 “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 05.08.2024	国際調査報告の発送日 20.08.2024	
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） 北嶋 賢二 5G 3792 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/JP2024/020791

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/042567 A1	23.03.2023	CN 117916825 A	
CN 103107327 A	15.05.2013	(ファミリーなし)	