(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-500242
(P2025-500242A)
(43)公表日　令和7年1月9日(2025.1.9)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
H01M	*10/0562(2010.01)*	H01M	10/0562		5G301
H01B	*1/06 (2006.01)*	H01B	1/06	A	5H029
H01B	*1/10 (2006.01)*	H01B	1/10		5H050
H01M	*4/13 (2010.01)*	H01M	4/13		
H01M	*4/62 (2006.01)*	H01M	4/62	Z	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全29頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-535859(P2024-535859)
(86)(22)出願日　令和4年12月14日(2022.12.14)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月5日(2024.8.5)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/085960
(87)国際公開番号　WO2023/111083
(87)国際公開日　令和5年6月22日(2023.6.22)
(31)優先権主張番号　21306820.8
(32)優先日　令和3年12月17日(2021.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　523287012
スペシャルティ オペレーションズ フランス
フランス国 ６９００３ リヨン， イメブル シレックス ２ ソルヴェイ， リュデ キュイラシエ ９
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　エメリー， アントワーヌ
ベルギー国 １０００ ブリュッセル，リュ ドゥ ライーケン ５８
(72)発明者　ブライダ， マルク－ダヴィド
フランス国 ９４３６０ ブリ－シュール－マルヌ， リュ ドゥ リュテス， ２８
(72)発明者　ル メルシェ， ティエリー
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　Ｌｉ、Ｍｇ、Ｐ、Ｓ及びハロゲン元素を含有する固体材料

(57)【要約】
本発明は、以下の一般式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
に係る固体材料、及び当該固体材料の製造方法に関する。本開示はまた、特に電池等の電気化学デバイス用の固体電解質としてのこの固体材料の使用にも関する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の一般式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料。
【請求項２】
Ｘは、Ｃｌである、請求項１に記載の固体材料。
【請求項３】
・０．０１≦ｘ≦０．２５であり、
・１．３≦ｙ≦１．５である、
請求項１又は２記載の固体材料。
【請求項４】
下記式：$Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$；$Li_{5,375}Mg_{0,0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$
のいずれか１つに係る、請求項１～３のいずれか一項に記載の固体材料。
【請求項５】
インピーダンス分光法によって加圧（５００ＭＰａ）ペレットで測定したイオン伝導率が少なくとも３．３ｍＳ／ｃｍである、請求項１～４のいずれか一項に記載の固体材料。
【請求項６】
ｐ－キシレン中でレーザー回折法により測定した粒径分布として、
・５０μｍ未満のｄ５０値、
・０．０５μｍ超のｄ１０値、及び／又は
・１００μｍ未満のｄ９０値
を示す粒径分布を有する粉末状である、請求項１～５のいずれか一項に記載の固体材料。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項に記載の固体材料の製造プロセスであって、
ａ）原料を、任意選択的に１種以上の溶媒中で、混和することにより組成物を得るステップと、
ｂ）任意選択的に、前記ステップａ）で得られた組成物に機械的処理を施すステップと、
ｃ）任意選択的に、前記ステップｂ）で得られた組成物から１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去して固体残渣を得るステップと、
ｄ）任意選択的に、前記ステップｃ）からの前記固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｅ）前記ステップｃ）で得られた前記残渣を、例えばペレットの形態で、不活性雰囲気下、３５０℃～５８０℃の範囲の温度において、１時間～１２時間の範囲の時間加熱し、それによって前記固体材料を形成するステップと、
ｆ）任意選択的に、前記ステップｅ）で得られた前記固体材料を所望の粒度分布に処理することと、
を含むプロセス。
【請求項８】
前記ステップｂ）において、前記機械的処理が、湿式ミーリング又は乾式ミーリングによって行われる、請求項７に記載のプロセス。
【請求項９】
請求項１～６のいずれか一項に記載の固体材料の製造プロセスであって、
ａ’）１種類以上の溶媒に原料を混和して溶液を得るステップと、

ｂ’）前記ステップａ’）で得られる前記組成物から前記１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去することにより、固体残渣を得るステップと、
ｃ’）任意選択的に、前記ステップｂ’）からの固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｄ’）任意選択的に、前記ステップｂ’）で得られた前記残渣を、例えばペレットの形態で、不活性雰囲気下、３５０℃～５８０℃の範囲の温度において、１時間～１２時間の範囲の時間加熱し、それによって固体材料を形成するステップと、
ｅ’）任意選択的に、前記ステップｄ’）で得られた前記固体材料を所望の粒度分布に処理するステップと、
を含むプロセス。

【請求項１０】
原料が、少なくとも硫化リチウム（Li_2S）、硫化リン（P_2S_5）、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、並びに硫化マグネシウム（ＭｇＳ）、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）及びそれらの混合物から選択されるマグネシウム化合物である、請求項７～９のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項１１】
請求項７～１０のいずれか一項に記載のプロセスによって得ることが可能な固体材料。

【請求項１２】
固体電解質としての請求項１～６のいずれか一項に記載の前記固体材料の使用。

【請求項１３】
少なくとも請求項１～６のいずれか一項に記載の前記固体材料を含む固体電解質。

【請求項１４】
少なくとも
・金属基材と、
・前記金属基材に直接接着された少なくとも１つの層であって、
（ｉ）請求項１～６に記載の固体材料、
（ｉｉ）少なくとも１つの電気活性化合物（ＥＡＣ）、
（ｉｉｉ）任意選択的に、本発明の固体材料以外の少なくとも１つのリチウムイオン伝導性材料（ＬｉＣＭ）、
（ｉｖ）任意選択的に、少なくとも１つの導電性材料（ＥＣＭ）、
（ｖ）任意選択的に、リチウム塩（ＬＩＳ）、及び
（ｖｉ）任意選択的に、少なくとも１つのポリマー結合材料（Ｐ）を含む組成物から作製される少なくとも１つの層と、
を含む電極。

【請求項１５】
少なくとも
・請求項１～６に記載の固体材料と、
・任意選択的に少なくとも１つのポリマー系結合材料（Ｐ）と、
・任意選択的に少なくとも１つの金属塩、とりわけリチウム塩と、
・任意選択的に少なくとも１つの可塑剤と、
を含むセパレータ。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、２０２１年１２月１７日出願の欧州特許出願第２１３０６８２０．８号に対する優先権を主張するものであり、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【０００２】
本発明は、以下の一般式（Ｉ）に係る固体材料及び当該固体材料の製造方法に関する。

$$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y \quad (I)$$

（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
【０００３】
本開示はまた、特に電池等の電気化学デバイス用の固体電解質としてのこの固体材料の使用にも言及する。
【背景技術】
【０００４】
リチウム電池は、それらの高いエネルギー及び電力密度のため、携帯用電子機器及び電気自動車に電力を供給するために使用されている。従来のリチウム電池は、有機溶媒中に溶解したリチウム塩から構成される液体電解質を利用している。上述のシステムは、有機溶媒が可燃性であるので安全上の問題がある。リチウムデンドライトが生じ、液体電解質媒体を通過すると、短絡を引き起こし、熱を生成する可能性があり、最終的に重傷につながる事故をもたらし得る。電解質溶液は、引火性液体であるため、電池に使用される場合に漏洩、発火等の発生の懸念がある。そのような懸念を考慮して、次世代リチウム電池のための電解質としてより安全性の高い固体電解質の開発が期待される。
【０００５】
不燃性の無機固体電解質は、安全上の問題に対する解決策を提示する。さらに、それらの機械的安定性は、リチウムデンドライト形成を抑制し、自己放電及び加熱の問題を予防し、且つ電池の寿命を延ばすのに役立つ。
【０００６】
固体硫化物電解質は、それらの高いイオン伝導性及び機械的特性のため、リチウム電池用途にとって有利である。これらの電解質は、ペレット化し、コールドプレスによって電極材料に取り付けることができ、それにより高温組み立て工程の必要性が排除される。高温焼結工程をなくすことで、リチウム電池においてリチウム金属アノードを使用することに対する課題の１つが取り除かれる。全固体リチウム電池を広く普及させて使用するために、リチウムイオンに対して高い伝導率を有する固体状態電解質に対する増大する需要がある。そのような固体電解質の重要なクラスは、アルジロダイト構造を有する組成Li_6PS_5X（Ｘ＝Ｃｌ、Ｂｒ）の材料である。アルジロダイト結晶構造を有するLi_6PS_5X（Ｘ＝Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）等の硫化物系固体電解質は、高い電気化学的安定性とイオン伝導性を有する超イオン伝導体である。これらの興味深い特性のため、このような材料は多くの研究の対象となっており、その中にはドーパントの使用を伴うものもある。米国特許出願公開第２０２１／０４７１９５号明細書には、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｈｇ、及びＭｏ等の親チオ性金属を、アルジロダイトの構造を改質し、H_2Sの形成を防ぐために使用し、それにより材料を安定化させることが記載されている。
【０００７】
米国特許出願公開第２０２０／０１９４８２７号明細書には、イオン伝導性を向上させるためにアルカリ土類金属をドープした硫化物系固体電解質とその製造方法が記載されている。式$Li_{6-2x}Me_xPS_5Ha$（式中、Ｍｅはアルカリ希土類元素であり、Ｈａはハロゲン元素であり、０＜ｘ≦０．５である）で表される硫化物系固体電解質は、式Li_6PS_5Clの、ドープされていないアルジロダイトよりも高いイオン伝導率を示す。しかしながら、イオン伝導率の増加はかなり限定的である。
【０００８】
国際公開第２０２１１１７８６９号パンフレットには、そのイオン伝導性を維持しながら、耐湿性を向上させ、H_2Sの発生を低減するために複数の金属をドープした硫化物系固体電解質とその製造方法が記載されている。硫化物系固体電解質は、式$Li_aM_bPS_cX_d$で表され、式中、３．０≦ａ≦６．５、０＜ｂ≦２．０、３．５≦ｃ≦５．５、及び０．５≦ｄ≦３．０であり、Ｘはハロゲンであり、ＭはＭｇであってもよい。しかしな

がら、測定されたイオン伝導率も、例示されたＭｇ含有硫化物ではかなり限定的である。
【０００９】
しかしながら、化学的及び機械的安定性のような他の重要な特性を損なうことなく、より高いイオン伝導性及びより低い活性化エネルギー等の最適化された性能を有する新しい固体硫化物電解質が必要とされている。
【発明の概要】
【００１０】
驚くべきことに、以下に詳述するように、組成が明確に定義された新しい固体硫化物電解質ＬｉＭｇＰＳＸは、ｉ）通常のLi_6PS_5Cl材料及びｉｉ）従来技術で開示されているＬｉＭｇＰＳＸ固体材料と比較して、高いイオン伝導性と低い活性化エネルギーを有することが見出された。本発明のＬｉＭｇＰＳＸ固体材料は、それらの従来のリチウムアルジロダイトと同様の化学的及び機械的安定性、並びに加工性も少なくとも示す。本発明の固体材料は、改善された生産性で製造することもでき、また得られる生成物の形態の制御も可能にする。
【００１１】
本発明は、以下の一般式（Ｉ）に係る固体材料に関する。
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは、１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
【００１２】
本発明はまた、以下の一般式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは、１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
に係る固体材料の製造プロセスにも関し、上記製造プロセスは、
ａ）原料を、任意選択的に１種以上の溶媒中で、混和することにより組成物を得るステップと、
ｂ）任意選択的に、上記ステップａ）で得られた組成物に機械的処理を施すステップと、
ｃ）任意選択的に、上記ステップｂ）で得られた組成物から１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去して固体残渣を得るステップと、
ｄ）任意選択的に、上記ステップｃ）からの上記固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｅ）上記ステップｃ）で得られた上記残渣を、例えばペレットの形態で、３５０℃～５８０℃の範囲の温度において、１時間～１２時間の範囲の時間加熱し、それによって上記固体材料を形成するステップと、
ｆ）任意選択的に、上記ステップｅ）で得られた上記固体材料を所望の粒度分布に処理するステップと、
を含む。
【００１３】
本発明はまた、以下の一般式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、

・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは、１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
に係る固体材料の製造プロセスにも関し、上記製造プロセスは
ａ’）１種類以上の溶媒に原料を混和して溶液を得るステップと、
ｂ’）上記ステップａ’）で得られる上記組成物から上記１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去することにより、固体残渣を得るステップと、
ｃ’）任意選択的に、上記ステップｂ’）からの固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｄ’）任意選択的に、上記ステップｂ’）で得られた上記残渣を、例えばペレットの形態で、不活性雰囲気下、３５０℃～５８０℃の範囲の温度に、１時間～１２時間の範囲の時間加熱し、それによって上記固体材料を形成するステップと、
ｅ’）任意選択的に、ステップｄ’）で得られた固体材料を所望の粒度分布に処理するステップと、
を含む。

【００１４】

本発明はさらに、そのプロセスによって得ることが可能な固体材料に関する。

【００１５】

本発明は、以下の式（Ｉ）：

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）

（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは；１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料の、固体電解質としての使用にも関する。

【００１６】

本発明は、以下の式（Ｉ）：

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）

（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料の少なくとも１種を含む固体電解質にも関する。

【００１７】

本発明は、以下の式（Ｉ）：

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）

（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料の少なくとも１種を含む少なくとも１種の固体電解質を含む電気化学デバイスにも関する。

【００１８】

本発明は、以下の式（Ｉ）：

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）

（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、

・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料の少なくとも１種を含む少なくとも１種の固体電解質を含む固体電池にも関する。
【００１９】
本発明は、以下の式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料の少なくとも１つを含む少なくとも１つの固体電解質を含む少なくとも１種の固体電池を含む乗り物にも関する。
【００２０】
本発明はまた、
・金属基材と、
・上記金属基材に直接接着された少なくとも１つの層であって、
（ｉ）以下の式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは；１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料、
（ｉｉ）少なくとも１つの電気活性化合物（ＥＡＣ）、
（ｉｉｉ）任意選択的に、本発明の固体材料以外の少なくとも１つのリチウムイオン伝導性材料（ＬｉＣＭ）、
（ｉｖ）任意選択的に、少なくとも１つの導電性材料（ＥＣＭ）、
（ｖ）任意選択的に、リチウム塩（ＬＩＳ）、及び
（ｖｉ）任意選択的に、少なくとも１つのポリマー結合材料（Ｐ）を含む組成物から作製される少なくとも１つの層と、
を少なくとも含む電極にも関する。
【００２１】
本発明は、
・以下の式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$ （Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは；１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料と、
・任意選択的に、少なくとも１つのポリマー系結合材料（Ｐ）と、
・任意選択的に、少なくとも１つの金属塩、とりわけリチウム塩と、
・任意選択的に、少なくとも１つの可塑剤と、
を少なくとも含むセパレータにも関する。
【００２２】
定義

本明細書の全体にわたり、文脈上他の意味に解すべき場合を除いて、用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」若しくは「包含する（ｉｎｃｌｕｄｅ）」又は「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」、「含んでいる（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「包含する（ｉｎｃｌｕｄｅｓ）」、「包含している（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」等の変形は、述べられた要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の包含を意味するが、任意の他の要素若しくは方法工程又は要素若しくは方法工程の群の排除を意味しないと理解されるであろう。好ましい実施形態によれば、用語「含む」及び「包含する」並びにそれらの変形は、「のみからなる」を意味する。本明細書において用いる場合、単数形「１つの（ａ）」、「１つの（ａｎ）」及び「その（ｔｈｅ）」は、文脈がそうでないと明確に示さない限り、複数態様を包含する。用語「及び／又は」は、意味「及び」、「又は」及びまたこの用語と関係した要素の他の可能な組み合わせを全て包含する。

【００２３】

用語「～」は、上下限を含むと理解されるべきである。比、濃度、量及び他の数値データは、本明細書では、範囲形式で示され得る。そのような範囲形式は、単に便宜上及び簡潔さのために用いられること並びに範囲の上下限として明示的に列挙された数値を包含するのみならず、各数値及び部分範囲が明示的に列挙されるかのように、その範囲内に包含される個々の数値又は部分範囲を全て包含すると柔軟に解釈されるべきであることが理解されるべきである。例えば、約１２０℃～約１５０℃の温度範囲は、約１２０℃～約１５０℃の明示的に列挙された上下限のみならず、１２５℃～１４５℃、１３０℃～１５０℃等の部分範囲並びに例えば１２２．２℃、１４０．６℃及び１４１．３℃等の特定された範囲内の小数点数等の個々の量も包含すると解釈されるべきである。

【００２４】

用語「電解質」は、特に、それを通してイオン、例えばLi^+を移動させるが、それを通して電子を伝導させない材料を指す。電解質は、その電解質を通してイオン、例えばLi^+を伝導させる一方、電池のカソードとアノードとを電気的に絶縁するのに有用である。本発明に係る「固体電解質」は、特に、材料が固体状態にある間にイオン、例えばLi^+がその中で動き回ることができる任意の種類の材料を意味する。

【００２５】

本明細書で用いる場合、用語「アルジロダイト」又は「アルジロダイト結晶」は、結晶構造又は結晶結合配置を指す。この結晶構造又は結合配置は、化学式Ag_8GeS_6で特徴付けられる銀ゲルマニウム硫化物鉱物である天然鉱物、アルジロダイトについての結晶構造に基づく。この結晶構造の例としては、同形のアルジロダイト鉱物、Ag_8SnS_6も挙げられる。

【００２６】

本明細書で用いる場合、用語「結晶相」は、結晶特性、例えばＸ線回折（ＸＲＤ）によって測定されるような明確に定められたｘ線回折ピークを示す材料の分画の材料を指す。

【００２７】

本明細書で用いる場合、用語「ピーク」は、バックグラウンドよりも実質的に大きいピーク強度を有する、強度ｖ、度（２Θ）のＸＲＤ粉末パターンのｘ軸上の（２Θ）位置を指す。一連のＸＲＤ粉末パターンピークにおいて、主ピークは、分析中の化合物又は相に関係している最高強度のピークである。第２の主ピークは、第２の最高強度のピークである。第３の主ピークは、第３の最高強度のピークである。

【００２８】

用語「電気化学デバイス」は、特に、例えば電気化学的及び／又は静電的プロセスによって電気エネルギーを発生させ、且つ／又は貯蔵するデバイスを指す。電気化学デバイスには、電池、とりわけ固体電池等の電気化学セルが含まれ得る。電池は、一次（すなわち単一又は「使い捨て」使用のための）電池又は二次（すなわち再充電可能な）電池であってもよい。

【００２９】

本明細書で用いる場合、用語「カソード」及び「アノード」は、電池の電極を指す。Ｌ

ｉ二次電池における充電サイクル中、Ｌｉイオンは、カソードから離れ、電解質を通してアノードに移動する。充電サイクル中、電子は、カソードから離れ、外部回路を通してアノードに移動する。Ｌｉ二次電池における放電サイクル中、Ｌｉイオンは、電解質を通して及びアノードからカソードの方に移動する。放電サイクル中、電子は、アノードから離れ、外部回路を通してカソードに移動する。

【００３０】

用語「乗り物」若しくは「乗り物の」又は他の同様の用語は、本明細書で用いる場合、一般に、スポーツユーティリティビークル（ＳＵＶ）を含む乗用車、バス、トラック、様々な商用車、様々なボート及び船を含むウォータークラフト、航空機等のモータービークルを含み、ハイブリッド車、電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、水素自動車及び他の代替燃料車（例えば、石油以外の資源に由来する燃料）を含むことが理解される。本明細書で言及されるように、ハイブリッド車は、２つ以上の異なる動力源を有する車両、例えばガソリン動力及び電気動力で駆動する車である。

【発明を実施するための形態】

【００３１】

まず本発明は、一般式（Ｉ）

$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）

（式中、

・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、

・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、

・ｙは１．３≦ｙ≦１．６等の数である）

の固体材料に関する。

【００３２】

本発明の固体材料は、電荷的に中性である。式（Ｉ）は、元素分析によって決定される実験式（グロス式）であることが理解される。したがって、式（Ｉ）は、固体材料中に存在する全ての相にわたって平均化された組成を規定する。Ｘは好ましくはＣｌである。

【００３３】

一般的に０．０１≦ｘ≦０．３５であり、好ましくは０．０１≦ｘ≦０．２５であり、特に０．０１≦ｘ≦０．２である。一般的に１．３≦ｙ≦１．６、特に１．３≦ｙ≦１．５である。実施形態の一部においては、０．０１≦ｘ≦０．２５及び１．３≦ｙ≦１．５である。実施形態の他の一部においては、０．０１≦ｘ≦０．２及び１．３≦ｙ≦１．５である。

【００３４】

本発明の固体材料は、非晶質の（ガラス）、及び／又は結晶化された（ガラスセラミック）固体材料であってもよい。固体材料の一部のみが結晶化していてもよい。固体材料の結晶化部分は、唯一の結晶構造のみを含んでいてもよく、又は複数の結晶構造を含んでいてもよい。固体材料の結晶化度（イオン伝導率が非晶体のイオン伝導率よりも高い結晶構造の結晶化度）は、好ましくは、８０％～１００％に含まれる。本発明の固体材料は、好ましくは、結晶相からなる分画を含み、上記結晶相の１つは、アルジロダイト構造を有する。好ましくは、アルジロダイト相を有する上記結晶相は、結晶相からなる分画の総重量の９０～１００％を構成する。そのような分画は、全ディフラクトグラムのリートベルト改良を用いるＸ線回折によって測定され得る。この改良は、多段階改良オプションを用いることによってＦｕｌｌＰｒｏｆソフトウェアで行うことができる。

【００３５】

本発明の固体材料は、構造単位PS_4^{3-}及び構造単位PO_4^{3-}を含んでもよく、好ましくは、構造単位PS_4^{3-}の量と構造単位PO_4^{3-}の量との間の比は、１０００：１～９：１の範囲である。

【００３６】

本発明の固体材料は、２５℃でＣｕＫα線を用いるＸ線回折によって分析されるとき、

少なくとも１５．６５°±０．５°、２５．５３°±０．５°、３０．１６°±０．５°及び３１．５２°±０．５°（２θ）の位置にピークを含み得る。本発明の固体材料の結晶学的空間群は、空間群２２６（Ｆ４３ｍ）であることが好ましい。この空間群において、本発明の固体材料の格子パラメータは、２５℃でＣｕＫα線を用いるＸ線回折によって測定され、更にリートベルト法やＬｅ　Ｂａｉｌ法等による改良等の改良法を用いて、Ｆｕｌｌｐｒｏｆソフトウェア等の専用のソフトウェアで計算されるように、９，６８０Å～９，８６０Åの範囲であってもよい。

【００３７】

実施形態の一部においては、本発明に係る式（Ｉ）の固体材料は、以下のようなものであってもよい。

【００３８】

【表１】

x	y		Li	Mg	P	S	Cl
0.01	1.3		5.68	0.01	1	4.7	1.3
0.05	1.3		5.6	0.05	1	4.7	1.3
0,0625	1,3		5,575	0,0625	1	4,7	1,3
0.075	1.3		5.55	0.075	1	4.7	1.3
0.1	1.3		5.5	0.1	1	4.7	1.3
0.125	1.3		5.45	0.125	1	4.7	1.3
0.15	1.3		5.4	0.15	1	4.7	1.3
0.2	1.3		5.3	0.2	1	4.7	1.3
0.25	1.3		5.2	0.25	1	4.7	1.3
0.01	1.325		5.655	0.01	1	4.675	1.325
0.05	1.325		5.575	0.05	1	4.675	1.325
0,0625	1,325		5,55	0,0625	1	4,675	1,325
0.075	1.325		5.525	0.075	1	4.675	1.325
0.1	1.325		5.475	0.1	1	4.675	1.325
0.125	1.325		5.425	0.125	1	4.675	1.325
0.15	1.325		5.375	0.15	1	4.675	1.325
0.2	1.325		5.275	0.2	1	4.675	1.325
0.25	1.325		5.175	0.25	1	4.675	1.325
0.01	1.35		5.63	0.01	1	4.65	1.35
0.05	1.35		5.55	0.05	1	4.65	1.35
0,0625	1,35		5,525	0,0625	1	4,65	1,35
0.075	1.35		5.5	0.075	1	4.65	1.35
0.1	1.35		5.45	0.1	1	4.65	1.35
0.125	1.35		5.4	0.125	1	4.65	1.35
0.15	1.35		5.35	0.15	1	4.65	1.35
0.2	1.35		5.25	0.2	1	4.65	1.35
0.25	1.35		5.15	0.25	1	4.65	1.35
0.01	1.375		5.605	0.01	1	4.625	1.375
0.05	1.375		5.525	0.05	1	4.625	1.375

【００３９】

【表２】

0,0625	1,375		5,5	0,0625	1	4,625	1,375
0.075	1.375		5.475	0.075	1	4.625	1.375
0.1	1.375		5.425	0.1	1	4.625	1.375
0.125	1.375		5.375	0.125	1	4.625	1.375
0.15	1.375		5.325	0.15	1	4.625	1.375
0.2	1.375		5.225	0.2	1	4.625	1.375
0.25	1.375		5.125	0.25	1	4.625	1.375
0.01	1.4		5.58	0.01	1	4.6	1.4
0.05	1.4		5.5	0.05	1	4.6	1.4
0,0625	1,4		5,475	0,0625	1	4,6	1,4
0.075	1.4		5.45	0.075	1	4.6	1.4
0.1	1.4		5.4	0.1	1	4.6	1.4
0.125	1.4		5.35	0.125	1	4.6	1.4
0.15	1.4		5.3	0.15	1	4.6	1.4
0.2	1.4		5.2	0.2	1	4.6	1.4
0.25	1.4		5.1	0.25	1	4.6	1.4
0.01	1.425		5.555	0.01	1	4.575	1.425
0.05	1.425		5.475	0.05	1	4.575	1.425
0,0625	1,425		5,45	0,0625	1	4,575	1,425
0.075	1.425		5.425	0.075	1	4.575	1.425
0.1	1.425		5.375	0.1	1	4.575	1.425
0.125	1.425		5.325	0.125	1	4.575	1.425
0.15	1.425		5.275	0.15	1	4.575	1.425
0.2	1.425		5.175	0.2	1	4.575	1.425
0.25	1.425		5.075	0.25	1	4.575	1.425
0.01	1.45		5.53	0.01	1	4.55	1.45
0.05	1.45		5.45	0.05	1	4.55	1.45
0,0625	1,45		5,425	0,0625	1	4,55	1,45
0.075	1.45		5.4	0.075	1	4.55	1.45
0.1	1.45		5.35	0.1	1	4.55	1.45

【００４０】

【表３】

0.125	1.45		5.3	0.125	1	4.55	1.45
0.15	1.45		5.25	0.15	1	4.55	1.45
0.2	1.45		5.15	0.2	1	4.55	1.45
0.25	1.45		5.05	0.25	1	4.55	1.45
0,01	1,5		5,48	0,01	1	4,5	1,5
0,05	1,5		5,4	0,05	1	4,5	1,5
0,0625	1,5		5,375	0,0625	1	4,5	1,5
0,075	1,5		5,35	0,075	1	4,5	1,5
0,1	1,5		5,3	0,1	1	4,5	1,5
0,125	1,5		5,25	0,125	1	4,5	1,5
0,15	1,5		5,2	0,15	1	4,5	1,5
0,2	1,5		5,1	0,2	1	4,5	1,5
0,25	1,5		5	0,25	1	4,5	1,5

【００４１】
式（Ｉ）の化合物の組成は、とりわけ、例えばＸ線回折（ＸＲＤ）及び誘導結合プラズマ－質量分析法（ＩＰＣ－ＭＳ）等、当業者に周知の技法を用いる化学分析によって決定され得る。本発明の固体材料は粉末状であってもよい。粉末は、そのサイズ又は粒度分布（ＰＳＤ）によって特徴付けられることができる。粉末の粒径は、ｐ－キシレン中でのレーザー回折によって測定した場合に、
・５０μｍ未満、例えば、４０μｍ未満、３０μｍ未満、又は２０μｍ未満のｄ５０値、
・０．０５μｍ超のｄ１０値、及び／又は
・１００μｍ未満、例えば９０μｍ未満、８０μｍ未満、又は７０μｍ未満のｄ９０値、
を示すものであってもよい。
【００４２】
粉末は、凝集している粒子から構成されてもよい。
【００４３】
粒度分布（ＰＳＤ）、例えば、ｄ５０値、ｄ１０値、及びｄ９０値は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を使用して、多数の粒子（少なくとも１５０個）について測定してもよい。或いは、ｐ－キシレン中でのレーザー回折によって測定が行われてもよい。ｄ５０値は、粒度分布の分野で用いられる通常の意味を有する。ｄｎ値は、粒子のｎ％がｄｎ未満の直径を持つ粒子の直径に対応する。ｄ５０（中央値）は、５０％での累積分布に対応するサイズ値として定義される。これらのパラメータは、通常、機器組み込みソフトウェアによってあらかじめ定められた標準的な手順を用いて、レーザー回折計で得られる、溶液中の固体材料の粒子の分散系の直径の容積での分布から決定される。レーザー回折計は、レーザー回折の技法を用いて、分散した微粒子サンプル内をレーザー光線が通過する際に散乱される光の強度を測定することにより、粒径を測定する。レーザー回折計は、例えば、Ｍａｌｖｅｒｎによって製造されるＭａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００であってもよい。
【００４４】
Ｄ５０は、とりわけ、超音波下での処理後に測定されてもよい。超音波下での処理は、溶液中の固体材料の分散系中に超音波プローブを挿入することと、分散系を超音波処理に

かけることとを含んでもよい。
【００４５】
粉末の粒子は、球状の形状であってもよい。
【００４６】
粉末の粒子は、０．８～１．０、より具体的には０．８５～１．０、更により具体的には０．９０～１．０の球形度ＳＲを示し得る。ＳＲは、好ましくは０．９０～１．０又は０．９５～１．０であってもよい。粒子の球形度は、測定された外周Ｐ及び粒子の投影面積Ａの測定値から次式を用いて算出される。
$SR = 4\pi A / P^2$。
【００４７】
理想的な球の場合、ＳＲは１．０であり、球状粒子の場合、ＳＲは１．０未満である。ＳＲは、動的画像分析（ＤＩＡ）によって決定されてもよい。ＤＩＡを実施するために使用することができる装置の例は、ＲｅｔｓｃｈのＣＡＭＳＩＺＥＲ（登録商標）Ｐ４又はＳｙｍｐａｔｅｃのＱｉｃＰｉｃ（登録商標）である。球形度は、より具体的には、ＩＳＯ　１３３２２－２（２００６）に従って測定することができる。ＤＩＡは、統計学的に意味のある多数の粒子（例えば少なくとも５００又は更に少なくとも１０００）の分析を一般的に必要とする。
【００４８】
本発明の粉末はまた、所定の条件下でH_2Sの放出が少ないことによって特徴付けられる。この特徴は、粉末を湿った雰囲気に曝露し、粉末がその雰囲気と接触している最初の５０分間に放出されるH_2Sの量を測定することにより測定できる。
【００４９】
固体材料は、有利には、インピーダンス分光法によって加圧（５００ＭＰａ）ペレットについて測定した場合、少なくとも３．３ｍＳ／ｃｍ、例えば少なくとも３．４ｍＳ／ｃｍ、例えば３．５～１５．０ｍＳ／ｃｍ、又は３．８～１０．０ｍＳ／ｃｍのイオン伝導率を示し得る。
【００５０】
イオン伝導率の測定は、加圧ペレットに対して行われる。典型的には、加圧ペレットは、一軸圧力又は平衡圧を用いて製造する。一軸圧力を適用してペレットを形成する場合、１００ＭＰａ超、有利には３００ＭＰａ超の圧力を、少なくとも３０秒の継続時間の間加える。測定は、典型的には２ＭＰａ～２００ＭＰａの一軸圧力下で行う。
【００５１】
本発明は、一般式（Ｉ）に従った固体材料を製造する方法であって、少なくとも硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物を任意選択的に１種以上の溶媒中に持ち込むステップを少なくとも含む方法にも言及する。１種以上の硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物が使用されてもよい。
【００５２】
とりわけ、本発明は、一般式（Ｉ）に係る固体材料を製造する方法であって、少なくとも硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物を、任意選択的に１種以上の溶媒中で、反応させるステップを少なくとも含む方法にも関する。１種以上の硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物が使用されてもよい。
【００５３】
本発明の固体材料は、例えば、溶融押出法、完全溶液法、機械ミーリング法又は（任意選択的に原材料が１種以上の溶媒中で）原料が反応されるスラリー法等、硫化物ベースのガラス固体電解質を製造するために公知の先行技術で用いられた任意の方法によって製造されてもよい。
【００５４】
また、本発明は、一般式（Ｉ）に係る固体材料の製造プロセスであって、
ａ）原料を、任意選択的に１種以上の溶媒中で、混和することにより組成物を得るステップと、

ｂ）任意選択的に、ステップａ）で得られた組成物に機械的処理を施すステップと、
ｃ）任意選択的に、ステップｂ）で得られた組成物から１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去して固体残渣を得るステップと、
ｄ）任意選択的に、上記ステップｃ）からの上記固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｅ）上記ステップｃ）で得られた上記残渣を、例えばペレットの形態で、不活性雰囲気下、３５０℃～５８０℃の範囲の温度に、１時間～１２時間の範囲の時間加熱し、それによって上記固体材料を形成するステップと、
ｆ）任意選択的に、上記ステップｅ）で得られた上記固体材料を所望の粒度分布に処理するステップと、
を含むプロセスである。

【００５５】

実施形態の一部においては、ステップａ）は不活性雰囲気下で行われる。ステップａ）において使用される不活性雰囲気とは、不活性ガス、すなわち反応の条件下で悪影響を及ぼす化学反応を受けないガスの使用をいう。不活性ガスは、一般に、空気中の酸素及び水分との酸化反応及び加水分解反応等、望ましくない化学反応が起こることを回避するために使用される。そのため、不活性ガスとは、特定の化学反応において、存在する他の試薬と化学反応しないガスを意味する。本開示に関連して、用語「不活性ガス」は、固体材料前駆体と反応しないガスを意味する。「不活性ガス」の例としては、１０００ｐｐｍ未満の液体及び浮遊形態の水（凝縮されたものを含む）を伴う、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、ネオン、キセノン、H_2S、O_2が挙げられるが、それらに限定されない。ガスは、加圧することもできる。

【００５６】

原材料が窒素又はアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で互いに接触されるときに撹拌が行われることが好ましい。不活性ガスの露点は、好ましくは、－２０℃以下、特に好ましくは－４０℃以下である。圧力は、０．０００１Ｐａ～１００ＭＰａ、好ましくは０．００１Ｐａ～２０ＭＰａ、好ましくは０．０１Ｐａ～０．５ＭＰａであってもよい。

【００５７】

好ましくはステップａ）において、不活性雰囲気は、H_2S、乾燥N_2、乾燥アルゴン又は乾燥空気等の不活性ガスを含む（乾燥は、凝縮されたものを含めて、８００ｐｐｍ未満の液体及び浮遊形態の水を有するガスを指すことがある）。
各元素の組成比は、固体材料が製造されるときに原材料化合物の量を調整することによって制御することができる。原料及びそれらのモル比は、目標化学量論に従って選択される。標的化学量論は、副反応及び他の損失なしの完全転化の条件下で前駆体の適用量から得られる、元素Ｌｉ、Ｍｇ、Ｐ、Ｓ及びＸ間の比を定める。

【００５８】

硫化リチウムとは、１つ以上の硫黄原子及び１つ以上のリチウム原子又は代わりに１つ以上の硫黄含有イオン基及び１つ以上のリチウム含有イオン基を含む化合物をいう。特定の好ましい態様において、硫化リチウムは、硫黄原子とリチウム原子とから構成されてもよい。好ましくは、硫化リチウムは、Li_2Sである。

【００５９】

硫化リンとは、１つ以上の硫黄原子及び１つ以上のリン原子、或いは１つ以上の硫黄含有イオン基及び１つ以上のリン含有イオン基を含む化合物をいう。特定の好ましい態様において、硫化リンは、硫黄原子とリン原子とから構成されてもよい。非限定的な例示の硫化リンとしては、P_2S_5、P_4S_3、P_4S_{10}、P_4S_4、P_4S_5、P_4S_6、P_4S_7、P_4S_8及びP_4S_9が挙げられるが、それらに限定されない。

【００６０】

ハロゲン化合物とは、化合物を構成する他の原子への化学結合（例えば、イオン結合又は共有結合）を介してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ又はＩ等の１つ以上のハロゲン原子を含む化合物をいう。特定の好ましい態様において、ハロゲン化合物には、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉの１つ以

上又はそれらの組合せと、１つ以上の金属原子とを含まれる。別の好ましい態様において、ハロゲン化合物には、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉの１つ以上又はそれらの組合せと、１つ以上の非金属原子とを含まれる。非限定的な例としては、好適には、ＬｉＦ、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、ＮａＦ、ＮａＢｒ、ＮａＣｌ、ＮａＩ、ＫａＦ、ＫＢｒ、ＫＣｌ、ＫＩ等の金属ハロゲン化物が挙げられる。特定の好ましい態様において、全固体Ｌｉイオン電池の固体電解質での使用に好適なハロゲン化合物は、１つ以上のハロゲン原子とＬｉとを含んでもよい。好ましくは、ハロゲン化合物は、臭化リチウム（ＬｉＢｒ）、塩化リチウム（ＬｉＣｌ）、ヨウ化リチウム（ＬｉＩ）及びそれらの組合せからなる群から選択されてもよい。

【００６１】

マグネシウム化合物とは、化合物を構成する他の原子と化学結合（例えば、イオン結合又は共有結合）を介して、Ｍｇ原子を１つ以上含む化合物をいう。別の態様では、マグネシウム化合物は、金属マグネシウムであってもよい。特定の好ましい態様において、マグネシウム化合物は、１つ以上のＭｇ原子と、１つ以上の非金属原子、例えばＳ、Ｃｌ又はＢｒを含んでもよい。マグネシウム化合物は、好ましくは、ＭｇＳ、$MgCl_2$及びその混合物から選択される。本発明のマグネシウム化合物はまた、金属マグネシウム及び元素硫黄のブレンドであってもよい。

【００６２】

実施形態の一部において、硫化リチウムはLi_2Sであり、硫化リンはP_2S_5であり、ハロゲン化合物はＬｉＣｌであり、マグネシウム化合物はＭｇＳ、$MgCl_2$及びそれらの混合物から選択される。

【００６３】

好ましくは、本発明の固体材料は、少なくとも以下のような原料を用いて作成される。Li_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌ、並びにＭｇＳ、$MgCl_2$、及びそれらの混合物から選択されるマグネシウム化合物。実施形態の一部においては、本発明の固体材料は、以下のような原料を用いて作成される。Li_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌ及びＭｇＳ。実施形態の一部においては、本発明の固体材料は、以下のような原料を用いて作成される。Li_2S、P_2S_5、ＬｉＣｌ及び$MgCl_2$。

【００６４】

好ましくは、硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物は、０．５μｍ～４００μｍの平均粒径を有する粉末の形態である。粒径は、ＳＥＭ画像解析又はレーザー回折解析で評価することができる。

【００６５】

溶媒は、好適には、硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物から選択される少なくとも１つの化合物を実質的に溶解し得る極性又は非極性溶媒の１つ以上から選択され得る。上記溶媒は、上記の成分、例えば硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物を実質的に懸濁、溶解又はさもなければ混和するものであってもよい。

【００６６】

次に、本発明の溶媒は、ステップａ）において、上記成分の１つ以上の分散系で連続相を構成する。

成分及び溶媒に応じて、上記成分のうち一部は、むしろ溶解しているか、部分的に溶解しているか又はスラリーの形態下にある（すなわち、成分は、溶解しておらず、その結果、溶媒と共にスラリーを形成している）。

【００６７】

特定の好ましい態様において、溶媒は、好適には、極性溶媒である。溶媒は、好ましくは、メタノール、エタノール、プロパノール、及びブタノール等の、特に１～６個の炭素原子を有するアルカノール類、炭酸ジメチル等の炭酸塩類、酢酸エチル等の酢酸塩類、ジメチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル等の有機ニトリル類、ヘキサン、ペンタン、２－エチルヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、並び

にテトラヒドロフラン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素、からなる群において選択される極性溶媒である。
本明細書において「溶媒」に言及した場合には、１つ以上の混合溶媒を含むことが理解される。
【００６８】
粉末混合物と溶媒の総重量を基準として約１重量％～８０重量％の量の粉末混合物と、約２０重量％～９９重量％の量の溶媒とが混合されてもよい。好ましくは、粉末混合物と溶媒の総重量を基準として約２５重量％～７５重量％の量の粉末混合物と、２５重量％～７５重量％の量の溶媒とが混合されてもよい。特に、粉末混合物と溶媒との総重量を基準として約４０重量％～６０重量％の量の粉末混合物と、約４０重量％～６０重量％の量の溶媒とが混合されてもよい。
【００６９】
溶媒の存在下でのステップａ）の温度は、好ましくは、溶媒と混和された化合物との間の望ましくない反応性が見出されない温度において、選択された溶媒の溶融温度と、選択された溶媒の沸騰温度との間である。好ましくは、ステップａ）は、－２０℃～４０℃、より好ましくは１５℃～４０℃で行われる。溶媒の不在下では、ステップａ）は、－２０℃～２００℃、好ましくは１５℃～４０℃の温度で行われる。
【００７０】
ステップａ）の継続時間は、好ましくは、１分～１時間である。
【００７１】
ステップｂ）における組成物への機械的処理は、湿式又は乾式ミーリングによって行ってもよく、とりわけ粉末混合物を溶媒に添加し、次いで約１００ｒｐｍ～１０００ｒｐｍで、とりわけ１０分～８０時間、より好ましくは約４時間～４０時間の継続時間にわたり、ミーリングすることによって行ってもよい。
【００７２】
上記ミーリングは、リチウムアルジロダイトの従来の合成では反応性ミーリングとしても知られている。
【００７３】
機械的ミーリング法は、ガラス混合物の生成と同時に粉砕が起こるという利点も有する。機械的ミーリング法では、回転ボールミル、タンブリングボールミル、振動ボールミル及び遊星ボールミル等の様々な方法を用いることができる。機械的ミーリングは、ZrO_2等のボールを用いて又は用いずに行うことができる。
【００７４】
そのような条件において、硫化リチウム、硫化リン、ハロゲン化合物及びマグネシウム化合物は、所定の期間（任意選択的には溶媒中で）反応される。
【００７５】
溶媒の存在下でのステップｂ）の温度は、溶媒と化合物との間の望ましくない反応性が見出されない温度において、選択された溶媒の溶融温度と、選択された溶媒の沸騰温度との間である。好ましくは、ステップｂ）は、－２０℃～８０℃、より好ましくは１５℃～４０℃の温度で行われる。溶媒の不在下では、ステップａ）は、－２０℃～２００℃、好ましくは１５℃～４０℃で行われる。
【００７６】
ステップｂ）における組成物への機械的処理は、撹拌することにより、とりわけ標準的な粉体ミキサー又はスラリーミキサーを用いることによる等、当技術分野において周知の技法を用いることによっても行うことができる。
【００７７】
通常、ペースト、又はペーストと液体溶媒とのブレンドをステップｂ）の終わりに得ることができる。
【００７８】
ステップｃ）において、溶媒の少なくとも一部は、とりわけ、使用された溶媒の総重量

の少なくとも約３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％、９５％若しくは１００％又はこれらの値の間に含まれる任意の範囲を除去するための手段で除去される。溶媒除去は、デカンテーション、濾過、遠心分離、乾燥又はそれらの組合せ等、当技術分野において用いられる公知の方法によって実施され得る。

【００７９】

ステップｃ）における温度は、溶媒の除去を可能にするために選択される。好ましくは、乾燥が溶媒除去の方法として選択される場合、温度は、選択された溶媒の沸騰温度未満で且つ選択された溶媒の蒸気分圧の関数として選択される。

【００８０】

ステップｃ）の継続時間は、１秒～１００時間、好ましくは１時間～２０時間である。そのような短い継続時間は、例えば、噴霧乾燥による等、フラッシュ蒸発を用いることによって得ることができる。

【００８１】

ステップｃ）は、窒素又はアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガスの露点は、好ましくは、－２０℃以下、特に好ましくは－４０℃以下である。圧力は、０．０００１Ｐａ～１００ＭＰａ、好ましくは０．００１Ｐａ～２０ＭＰａ、好ましくは０．０１Ｐａ～２０ＭＰａであってもよい。とりわけ、圧力は、とりわけ超真空技術を用いることによって０．０００１Ｐａ～０．００１Ｐａの範囲であってもよい。とりわけ、圧力は、プライマリー真空技術を用いることによって０．０１Ｐａ～０．１ＭＰａの範囲であってもよい。

【００８２】

ステップｄ）では、ステップｃ）からの固形残渣をプレスしてペレットにすることができる。例えば、上記固形残渣を金型でプレスしてペレットを形成してもよい。成形は、当業者に公知の装置で行なうことができる。例として、一軸プレス又は単式打錠機を用いて成形することができる。

【００８３】

ステップｅ）において、ステップｃ）で得られた残渣（例えばペレットの形態）の加熱又は熱処理により、とりわけ、上で得られた非晶化粉末混合物（ガラス）が結晶質の固体材料又はガラスと結晶質との混合物（ガラスセラミックス）に転化され得る。

【００８４】

熱処理は、３５０℃～５８０℃、例えば３７０℃～５５０℃、又は３９０℃～５３０℃の範囲の温度で、とりわけ１分～１２時間、好ましくは２時間～１０時間又は３時間～７時間の持続時間にわたって行われる。熱処理は、直ちに高温で開始することもでき、また１℃／分～２０℃／分に含まれる速度での昇温によるものであってもよい。熱処理は、空気急冷、又は加熱温度からの自然冷却、又は１℃／分～２０℃／分に含まれる速度での制御された降温によって完了させてもよい。

【００８５】

好ましくはステップｅ）において、不活性雰囲気は、乾燥N_2又は乾燥アルゴン等の不活性ガスを含む（「乾燥」は、凝縮されたものを含めて、８００ｐｐｍ未満の液体及び浮遊形態の水を含むガスを指すことがある）。好ましくは、ステップｅ）において、不活性雰囲気は、酸素及び水分の接近を最小限にする、好ましくは排除するために使用される保護ガス雰囲気である。

【００８６】

加熱時の圧力は、標準圧又は減圧下であってもよい。雰囲気は、窒素及びアルゴン等の不活性ガスであってもよい。不活性ガスの露点は、好ましくは、－２０℃以下であり、－４０℃以下が特に好ましい。圧力は、０．０００１Ｐａ～１００ＭＰａ、好ましくは０．００１Ｐａ～２０ＭＰａ、好ましくは０．０１Ｐａ～２０ＭＰａであってもよい。とりわけ、圧力は、とりわけ超真空技術を用いることによって０．０００１Ｐａ～０．００１Ｐａの範囲であってもよい。とりわけ、圧力は、プライマリー真空技術を用いることによって０．０１Ｐａ～０．１ＭＰａの範囲であってもよい。

【００８７】
ステップｆ）において、固体材料を所望の粒度分布まで処理することが可能である。必要に応じて、上記のように本発明に係るプロセスによって得られた固体材料は、粉末にすり潰される（例えば、ミーリングされる）。好ましくは、上記粉末は、動的光散乱又は画像解析によって測定されるような、５０μｍ未満、より好ましくは１０μｍ未満、さらにより好ましくは５μｍ未満の粒度分布のＤ５０値を有する。
【００８８】
好ましくは、上記粉末は、動的光散乱又は画像解析によって測定されるような、１００μｍ未満、より好ましくは１０μｍ未満、さらにより好ましくは５μｍ未満の粒度分布のＤ９０値を有する。とりわけ、上記粉末は、１μｍ～１００に含まれる粒度分布のＤ９０値を有する。
【００８９】
次に、本発明は一般式（Ｉ）に係る固体材料の製造プロセスであって、
ａ’）不活性雰囲気下、１種類以上の溶媒に原料を混和して溶液を得るステップと、
ｂ’）ステップａ’）で得られるような上記組成物から上記１種以上の溶媒の少なくとも一部を除去することにより、固体残渣を得るステップと、
ｃ’）任意選択的に、ステップｂ’）からの固体残渣をプレスしてペレットにするステップと、
ｄ’）任意選択的に、ステップｂ’）で得られる固体残渣を、不活性雰囲気下、３５０℃～５８０℃の範囲の温度で加熱し、それによって固体材料を形成するステップと、
ｅ’）任意選択的に、ステップｄ’）で得られた固体材料を所望の粒度分布に処理するステップと、
を含むプロセスでもある。
【００９０】
ステップａ’）の様々な特徴は、基本的には、例えば前駆体及び溶媒に関して等、ステップａ）のものと同様である。好ましくは、ステップａ’）における温度は、－２００℃～１００℃、好ましくは－２００℃～１０℃の範囲である。
【００９１】
ステップｂ’）において述べられるような溶媒の除去における特徴は、ステップｃ）において示されたようなものと同様のものであってもよい。好ましくはステップｂ’）において、温度は、不活性雰囲気下及び好ましくは０．０００１Ｐａ～１００ＭＰａの圧力下で３０℃～２００℃の範囲である。
【００９２】
ステップｃ’）では、ステップｂ’）からの固形残渣を、ステップｄ）で表されるようにプレスしてペレットにすることができる。
【００９３】
ステップｄ’）の加熱は、ステップｅ）において示されたような特徴を有して実施することができる。好ましくは、不活性雰囲気下及び好ましくは０．０００１Ｐａ～１００ＭＰａの圧力下で３５０℃～５８０℃の範囲の温度において加熱が行われる。
【００９４】
ステップｅ’）において述べられるような固体材料の処理の特徴は、ステップｆ）において示されたようなものと同様のものであってもよい。
【００９５】
本発明は、固体電解質としての式（Ｉ）の固体材料、及び式（Ｉ）の固体材料を少なくとも含む固体電解質にも言及する。
【００９６】
このとき、上記固体電解質は、少なくとも式（Ｉ）の固体材料と、任意選択的に、本発明の固体材料以外の少なくとも１種のリチウムイオン伝導性物質（ＬｉＣＭ）、例えばリチウムアルジロダイト、ガラス又はガラスセラミックス等のリチウムチオホスフェート、Li_3PS_4、Li_7PS_{11}及びリチウム充填ガーネット$Li_7La_3Zr_2O_{12}$（Ｌ

ＬＺＯ）等のリチウム伝導性酸化物（ＬＬＺＯ）を含む。
【００９７】
上記固体電解質は、任意選択的に、スチレンブタジエンゴム等のポリマー、SiO_2等の有機若しくは無機安定剤又は分散剤も含んでもよい。
【００９８】
本発明は、式（Ｉ）の固体材料を少なくとも含む固体電解質を含む電気化学デバイスにも関する。
【００９９】
好ましくは、電気化学デバイス、特に再充電可能な電気化学デバイスにおいて、固体電解質は、カソード、アノード及びセパレータからなる群から選択される電気化学デバイスのための固体構造の構成要素である。
【０１００】
本発明のさらなる態様は、電池、より好ましくはアルカリ金属電池に関し、特に本発明の電気化学デバイスを少なくとも１つ、例えば２つ以上含むリチウム電池に言及する。電気化学デバイスは、本発明のアルカリ金属電池において互いに、例えば直列接続又は並列接続で組み合わせることができる。
【０１０１】
本発明は、式（Ｉ）の固体材料を少なくとも含む固体電解質を含む固体電池にも関する。
【０１０２】
典型的には、リチウム固体電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、正極活物質層と負極活物質層との間に形成された固体電解質層とを含む。正極活物質層、負極活物質層、及び固体電解質層の少なくとも１つは、上で定義されたような固体電解質を含む。
【０１０３】
全固体電気化学デバイスのカソードは、通常、カソード活物質に加えて更なる構成要素として固体電解質を含む。また、全固体電気化学デバイスのアノードは、通常、アノード活物質に加えて更なる構成要素として固体電解質を含む。
【０１０４】
電気化学デバイスのための、特に全固体リチウム電池のための固体構造の形態は、特に、製造される電気化学デバイスそれ自体の形態に依存する。本発明は、電気化学デバイスのための固体構造であって、カソード、アノード及びセパレータからなる群から選択される固体構造をさらに提供し、ここで、電気化学デバイスのための固体構造は、本発明に係る固体材料を含む。
【０１０５】
複数の電気化学セルは、固体電極及び固体電解質を共に有する、全固体電池に組み合わせることができる。
【０１０６】
上で開示された固体材料は、電極の製造に使用することができる。電極は、正極又は負極であってもよい。
【０１０７】
電極は典型的には、
・金属基材と、
・上記金属基材に直接接着された少なくとも１つの層であって、
（ｉ）以下の式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、

・ｙは、１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料、
（ｉｉ）少なくとも１つの電気活性化合物（ＥＡＣ）、
（ｉｉｉ）任意選択的に、本発明の固体材料以外の少なくとも１つのリチウムイオン伝導性材料（ＬｉＣＭ）、
（ｉｖ）任意選択的に、少なくとも１つの導電性材料（ＥＣＭ）、
（ｖ）任意選択的に、リチウム塩（ＬＩＳ）、及び
（ｖｉ）任意選択的に、少なくとも１つのポリマー結合材料（Ｐ）を含む組成物から作製される少なくとも１つの層と、
を含む。

【０１０８】

数値ｘとｙは上述の範囲に属し得る。

【０１０９】

電気活性化合物（ＥＡＣ）は、電気化学デバイスの充電段階及び放電段階中にリチウムイオンをその構造中に組み入れるか又は挿入すること及び放出することができる化合物を意味する。ＥＡＣは、リチウムイオンをその構造中にインターカレート及びデインターカレートすることができる化合物であってもよい。正極（カソード）について、ＥＡＣは、式$LiMeQ_2$（式中：
・Ｍｅは、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ａｌ及びＶからなる群において選択される少なくとも１つの金属であり；
・Ｑは、Ｏ又はＳ等のカルコゲンである）
の複合金属カルコゲナイドであってもよい。

【０１１０】

ＥＡＣは、より特に、式$LiMeO_2$のものであってもよい。ＥＡＣの好ましい例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiNi_xCo_{1-x}O_2$（$0<x<1$）、$LiNi_xCo_yMn_zO_2$（$0<x$、y、$z<1$及び$x+y+z=1$）、例えば$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$、$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、$Li(Ni_xCo_yAl_z)O_2$（$x+y+z=1$）並びにスピネル構造化$LiMn_2O_4$及び$Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O_4$が挙げられる。
ＥＡＣは、式$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$（式中、
・M_1は、M_1の２０％未満を表す別のアルカリ金属によって部分的に置換されてもよいリチウムであり、
・M_2は、＋１～＋５の酸化レベルでの、且つ０を含めて、M_2金属の３５％未満を表す１つ以上の追加の金属によって部分的に置換されてもよい、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ又はそれらの混合物から選択される＋２の酸化レベルでの遷移金属であり、
・JO_4は、ＪがＰ、Ｓ、Ｖ、Ｓｉ、Ｎｂ、Ｍｏ又はそれらの組合せのいずれかである任意のオキシアニオンであり、
・Ｅは、フッ化物アニオン、水酸化物アニオン又は塩化物アニオンであり、
・ｆは、一般に、０．７５～１に含まれるJO_4オキシアニオンのモル分率である）
のリチウム化又は部分リチウム化遷移金属オキシアニオン系電気活物質であってもよい。

【０１１１】

上で定義されたような$M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$電気活物質は、好ましくは、ホスフェート系である。それは、規則的構造又は変性カンラン石構造を示す場合がある。

【０１１２】

正極について、ＥＡＣはまた、硫黄又はLi_2Sであってもよい。

【０１１３】

正極について、ＥＡＣは、FeS_2、又はFeF_2、又はFeF_3等の変換型材料であってもよい。

【０１１４】

負極について、ＥＡＣは、リチウムをインターカレートできる黒鉛炭素からなる群において選択されてもよい。このタイプのＥＡＣに関するさらなる詳細は、Ｃａｒｂｏｎ ２０００，３８，１０３１－１０４１に見い出すことができる。このタイプのＥＡＣは、典型的には、粉末、フレーク、繊維又は球体（例えば、メソカーボンマイクロビーズ）の形態で存在する。

【０１１５】

ＥＡＣはまた、リチウム金属；リチウム合金組成物（例えば、米国特許第６，２０３，９４４号明細書及び国際公開第００／０３４４４号パンフレットに記載されているもの）；一般に、式$Li_4Ti_5O_{12}$で表されるチタン酸リチウム（これらの化合物は、一般に、可動イオン、すなわちLi^+を取り込むと低レベルで物理的に膨張する「ゼロ歪み」挿入材料と見なされる）；高いＬｉ／Ｓｉ比のケイ化リチウムとして一般に知られるリチウム－ケイ素合金、特に式$Li_{4.4}Si$のケイ化リチウム；及び式$Li_{4.4}Ge$の結晶相を含むリチウム－ゲルマニウム合金でもあってもよい。ＥＡＣはまた、ケイ素及び／又は酸化ケイ素入り炭素質材料、とりわけ黒鉛炭素／ケイ素及び黒鉛／酸化ケイ素に基づく複合材料であってもよく、ここで、黒鉛炭素は、リチウムをインターカレートできる１つ又は幾つかの炭素から構成される。

【０１１６】

ＥＣＭは、典型的には、導電性炭素質材料及び金属粉末又は繊維からなる群において選択される。導電性炭素質材料は、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、黒鉛、グラフェン及び黒鉛繊維並びにそれらの組合せからなる群において選択され得る。カーボンブラックの例としては、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックが挙げられる。金属粉末又は繊維には、ニッケル及びアルミニウム粉末又は繊維が含まれる。

【０１１７】

リチウム塩（ＬＩＳ）は、$LiPF_6$、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、$LiB(C_2O_4)_2$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAlO_4$、$LiNO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiN(SO_3CF_3)_2$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、ＬｉＦ、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、ＬｉＯＨ及びリチウム２－トリフルオロメチル－４，５－ジシアノイミダゾールからなる群において選択されてもよい。

【０１１８】

ポリマー系結合材料（Ｐ）の機能は、組成物の成分を結び付けることである。ポリマー系結合材料は、通常、不活性である。それは、好ましくは、また化学的に安定であり、且つ電子的及びイオン的輸送を容易にする。ポリマー系結合材料は、当技術分野において周知である。ポリマー材料（Ｐ）の非限定的な例としては、とりわけ：（１）とりわけコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトコポリマーの形態のＶＤＦ又はＴＦＥ系ポリマー；（２）ポリイソブチレン（ＰＩＢ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、（水素化）アクリロニトリルブタジエンゴム（（ｈ）ＮＢＲ）、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン（ＳＥＢＳ）等のとりわけブロックコポリマー及びグラフトポリマーの形態の水素化又は非水素化ジエン系ゴム重合体；（３）ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリブチルアクリレート（ＢＡ）、スチレン－ブチルアクリレート（ＳＴ－ＢＡ）、スチレンメチルアクリレート（ＳＴ－ＭＡ）、ブチルアクリレート－アクリロニトリル（ＢＡ－ＣＮ）等のとりわけコポリマー、ブロックコポリマー及びグラフトコポリマーの形態の少なくとも１つのアルキル（メタ）アクリレートを含むポリマー；（４）カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、グアーガム等の多糖系ポリマー、コポリマー、ブロックコポリマー及びグラフトコポリマー；（５）ポリ（アクリロニトリル）（ＰＡＮ）、アクリロニトリル－メチルアクリレート（ＰＡＮ－ＭＡ）、スチレン－アクリロニトリル（ＳＡＮ）アクリロニトリル－スチレン－アクリレート（ＡＳＡ）等のとりわけコポリマーブロックコポリマー及びグラフトポリマーの形態のアクリロニトリルをベースとしたポリマー；（６）ポリアミドイミド（ＰＡＩ）ポリマー、コポリマー、ブロックコポリマー及びグラフ

トポリマーが挙げられる。
【０１１９】
ポリマー材料（Ｐ）は、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）系（コ）ポリマーからなるリストの中で選択することができる。ポリマー材料（Ｐ）はより詳しくは、ＶＤＦ及びヘキサフロオロプロピレン（ＨＦＰ）の単位を含むか又はＶＤＦ及びヘキサフロオロプロピレン（ＨＦＰ）の単位からなるコポリマーであってもよい。
【０１２０】
ポリマー材料（Ｐ）は、スチレンをベースとした、任意選択的に水素化された熱可塑性エラストマーからなるリストの中で選択することができる。ポリマー材料（Ｐ）はより詳しくは、ブタジエンスチレンゴム（ＳＢＲ）又はスチレン－エチレン－ブチレン－スチレン（ＳＥＢＳ）であってもよい。
【０１２１】
ポリマー材料（Ｐ）は、アクリロニトリルの単位を含むポリマーからなるリストの中で選択することができる。ポリマー材料（Ｐ）はより詳しくは、アクリロニトリル、ブタジエン及び／又はブチルアクリレートのコポリマーであってもよい。
【０１２２】
組成物中の本発明の固体材料の割合は、組成物の総重量を基準として０．１重量％～８０重量％であってもよい。特に、この割合は、１．０重量％～６０重量％、より特に５重量％～３０重量％であってもよい。電極の厚さは、特に制限されず、用途において必要とされるエネルギー及び電力に関して調整されるべきである。例えば、電極の厚さは、０．０１ｍｍ～１．０００ｍｍであってもよい。
【０１２３】
本発明の固体材料もセパレータの製造に使用することができる。セパレータは、電池のアノードとカソードとの間に配置されるイオン透過性の膜である。その機能は、電子を遮断し、且つ電極間の物理的分離を確実にしながら、リチウムイオンを透過させることである。
【０１２４】
本発明のセパレータは、典型的には、少なくとも
・以下の式（Ｉ）：
$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$　（Ｉ）
（式中、
・Ｘは、Ｆ、Ｃｌ、Ｉ、及びＢｒ、又はその組み合わせからなる群から選択されるハロゲンであり、
・ｘは０．０１≦ｘ≦０．３５等の数であり、
・ｙは、１．３≦ｙ≦１．６等の数である）
の固体材料と、
・任意選択的に、少なくとも１つのポリマー系結合材料（Ｐ）と、
・任意選択的に、少なくとも１つの金属塩、とりわけリチウム塩と、
・任意選択的に、少なくとも１つの可塑剤と、
を含む。
【０１２５】
数値ｘとｙは上述の範囲に属し得る。
【０１２６】
電極及びセパレータは、当業者に周知の方法を用いて製造することができる。これは、通常、適切な溶媒中で成分を混合し、溶媒を除去することを含む。例えば、電極は、
・組成物の成分と少なくとも１つの溶媒とを含むスラリーを金属基材上に塗布するステップと、
・溶媒が除去されるステップと、
を含むプロセスによって製造することができる。
【０１２７】

当業者に公知の通常の技術は、以下のもの：コーティング及びカレンダー加工、乾式及び湿式押出、３Ｄ印刷、多孔質フォームの焼結、引き続く含浸である。電極の、及びセパレータの通常の製造技術は、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｗｅｒ Ｓｏｕｒｃｅｓ，２０１８ ３８２，１６０－１７５に提供されている。他の技術、例えば押出、ペースト押出、（電気）吹付け、混練、その後にカレンダリングを用いてもよい。

【０１２８】

電気化学デバイス、とりわけ本明細書で記載される固体電池等の電池は、自動車、コンピュータ，携帯端末、携帯電話、時計、カムコーダー、デジタルカメラ、温度計、計算機、ラップトップＢＩＯＳ、通信設備又はリモートカーロック、及びパワープラントのためのエネルギー貯蔵デバイス等の定置型応用品を製造する又は運転するために使用することができる。

【０１２９】

電気化学デバイス、とりわけ本明細書で記載される固体電池等の電池は、とりわけ、動力車、電動機によって運転される二輪車、ロボット、航空機（例えば、ドローン等の無人航空機）、船又は定置型エネルギー貯蔵所に使用することができる。乗り物、例えば自動車、自転車、航空機、又はボート若しくは船等の水上車両等のモバイルデバイスが好ましい。モバイルデバイスの他の例は、携帯可能であるもの、例えばコンピュータ、特にラップトップ、電話機又は、例えば建設部門からの電動工具、特にドリル、電池駆動スクリュードライバー若しくは電池駆動鋲打ち機である。

【０１３０】

参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【実施例】

【０１３１】

Ｘ線回折

試料のＸ線回折は、Ｍａｌｖｅｒｎ Ｐａｎａｌｙｔｉｃａｌ社のＡｅｒｉｓ Ｒｅｓｅａｒｃｈ回折計（Ｃｕ、６００Ｗ、４０ｋＶ、１５ｍＡ、ＳｏｌｌｅｒスリットＯ．０２°）で収集した。回折は、１０°～９０°の範囲で２時間にわたって収集した。格子パラメータは、Ｆｕｌｌ－Ｐｒｏｆ Ｓｕｉｔｅを使用する回折プロファイルのフィッティングによって判定した。プロファイルフィッティングは、アルジロダイトのＦ－４３Ｍ空間群を用いて行った。

【０１３２】

導電率及び電気化学インピーダンス分光法（ＥＩＳ）

インピーダンススペクトロスコピーを行うため、粉末を乾燥前の２枚のカーボン紙電極（Ｐａｐｙｅｘ ｓｏｆｔ ｇｒａｐｈｉｔｅ、厚さ０．２ｍｍ、Ｍｅｒｓｅｎ社製）で挟み、６ｍｍの金型に５００ＭＰａで冷間プレスした（一軸手動プレスＭＳ１５－ＭＤＤ、Ｅｕｒｏｌａｂｏ社製）。次に、得られたペレットを気密測定セル（ＭＴＩ製ＥＱ－ＰＳＣ）に装填した。測定は全て４０ＭＰａの圧力下で行われた。

【０１３３】

交流インピーダンススペクトルはＢｉｏｌｏｇｉｃ ＶＭＰ３を用いて収集し、試料の温度はバインダー恒温槽で制御した。セルをガルバノスタット－ポテンショスタットに接続し、１ＭＨｚ～１０ｋＨｚのＯＣＶ付近で２０ｍＶの正弦波摂動を加え、ＰＥＩＳスペクトルを記録する。このとき、１０ディケード（ｄｅｃａｄｅ）あたり２５点が記録され、各点は５０回の測定から平均化される。モデル回路を使って曲線をフィットさせ、イオン抵抗を抽出した。温度試験は各温度で２時間のステップで行われ、最後にスペクトルが記録される。温度は－２０℃～６０℃に設定され、３０℃に戻る。

【０１３４】

電子伝導率は、２ボルトでの直流測定により測定され、漸近法により１時間後に決定される。

【０１３５】
ＥＩＳ測定は、先行技術に係るＬｉＰＳＭｇＸ材料の伝導度及び活性化エネルギーと比較して、本発明に係るＬｉＰＳＭｇＸ固体材料が改善されたイオン伝導性及びより低い活性化エネルギーを有することを示している。
【０１３６】
参照により本明細書に援用される任意の特許、特許出願、及び刊行物の開示が、ある用語を不明確にし得る程度にまで本出願の記載と矛盾する場合は、本記載が優先するものとする。
【０１３７】
例
比較例１：Li_6PS_5Clの合成
Ａｒ充満グローブボックス中で、Li_2S（Ｌｏｒａｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）、ＬｉＣｌ（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）及びP_2S_5（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を秤量し、化学量論的割合で混合して４ｇの所望の組成の$Li_6Na_5PS_5Cl$を得た。次いで、混合物を、５ｍｍジルコニア（ＹＳＺ）ボールで充填されている４５ｍＬのZrO_2ジャーへ移した。ボール対粉末比を１６．５に固定した。ジャーを密封し、グローブボックスから取り出し、Ｆｒｉｔｓｃｈ　Ｐｌａｎｅｔａｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｍｉｌｌ　Ｐｕｌｖｅｒｉｓｅｔｔｅ　７中に入れた。混合物を、３０分のミーリング毎に１５分の中断をしながら５００ＲＰＭの回転速度で２時間ボールミルにかけた。粉末をＡｒ充満グローブボックス（＜１ｐｐｍ　H_2O、＜１ｐｐｍ　O_2）中で回収した。得られた粉末を密閉したＳｉＣ坩堝に移した。坩堝を、N_2雰囲気下のチューブ炉中で５℃／分の加熱速度で５００℃まで加熱し、この温度で１２時間保った。その後、サンプルを室温まで冷却した。それを、Ａｒ充満グローブボックス中で回収し、すり鉢中で解砕した。アルジロダイト相が同定され、格子パラメータは９．８５１９Åで純粋相であった。３０℃でのイオン伝導率は、３．２ｍＳ／ｃｍであり、０．３８ｅＶの活性化エネルギーと関連していた。３０℃での導電率は4×10^{-9}Ｓ／ｃｍであった。
【０１３８】
比較例２：$Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$の合成
Ａｒ充満グローブボックス中で、Li_2S（Ｌｏｒａｄ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）、ＬｉＣｌ（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）、$MgCl_2$（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）及びP_2S_5（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ）を秤量し、化学量論的割合で混合して４ｇの所望の組成の$Li_{5.25}Mg_{0.25}PS_{4.75}Cl_{1.25}$を得た。次いで、混合物を、５ｍｍジルコニア（ＹＳＺ）ボールで充填されている４５ｍＬのZrO_2ジャーへ移した。ボール対粉末比を１６．５に固定した。ジャーを密封し、グローブボックスから取り出し、Ｆｒｉｔｓｃｈ　Ｐｌａｎｅｔａｒｙ　Ｍｉｃｒｏ　Ｍｉｌｌ　Ｐｕｌｖｅｒｉｓｅｔｔｅ　７中に入れた。混合物を、３０分のミーリング毎に１５分の中断をしながら５００ＲＰＭの回転速度で２時間ボールミルにかけた。粉末をＡｒ充満グローブボックス（＜１ｐｐｍ　H_2O、＜１ｐｐｍ　O_2）中で回収した。得られた粉末を密閉したＳｉＣ坩堝に移した。
【０１３９】
坩堝を、N_2雰囲気下のチューブ炉中で５℃／分の加熱速度で５００℃まで加熱し、この温度で１２時間保った。その後、サンプルを室温まで冷却した。それを、Ａｒ充満グローブボックス中で回収し、すり鉢中で解砕した。アルジロダイト相が同定され、準純粋相であった。ＭｇＳの痕跡も一部観察された。アルジロダイトの格子パラメータは９．８１８８Åであった。３０℃でのイオン伝導率は、２．６ｍＳ／ｃｍであり、０．３８ｅＶの活性化エネルギーと関連していた。３０℃での導電率は2×10^{-9}Ｓ／ｃｍであった。
【０１４０】
比較例３：$Li_{5,8}Mg_{0.1}PS_5Cl$の合成
比較例３は、比較例２と同様に、適合する割合で実施することにより、４ｇの所望の組成の$Li_{5,8}Mg_{0.1}PS_5Cl$を得た。アルジロダイト相が同定され、格子パラメ

ータは９．８４５７Åで純粋相であった。３０℃でのイオン伝導率は、１．６ｍＳ／ｃｍであり、０．３８ｅＶの活性化エネルギーと関連していた。３０℃での導電率は３．１０$^{-9}$Ｓ／ｃｍであった。

【０１４１】

実施例１：$Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$の合成

実施例１を比較例２と同様に、適合する割合で実施することにより、４ｇの所望の組成の$Li_{5.375}Mg_{0.125}PS_{4.625}Cl_{1.375}$を得た。アルジロダイト相が同定され、格子パラメータは９．８１３１Åで純粋相であった。３０℃でのイオン伝導率は、５．４ｍＳ／ｃｍであり、０．３８ｅＶの活性化エネルギーと関連していた。３０℃での導電率は１×１０$^{-8}$Ｓ／ｃｍであった。

【０１４２】

実施例２：$Li_{5,375}Mg_{0,0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$の合成

実施例２を比較例２と同様に、適合する割合で実施することにより、４ｇの所望の組成の$Li_{5,375}Mg_{0.0625}PS_{4.5}Cl_{1.5}$を得た。アルジロダイト相が同定され、格子パラメータは９．８０６７Åで純粋相であった。３０℃でのイオン伝導率は、５．８ｍＳ／ｃｍであり、０．３６ｅＶの活性化エネルギーと関連していた。３０℃での導電率は４．１０$^{-9}$Ｓ／ｃｍであった。

【０１４３】

実施例から明らかなように、本発明に係る組成範囲、すなわち０．０１≦ｘ≦０．３５及び１．３≦ｙ≦１．６で定義される範囲内の一般式$Li_{7-2x-y}Mg_xPS_{6-y}X_y$（Ｉ）に係る固体材料は、非常に高いイオン伝導性及び低い活性化エネルギー、並びに低い電子伝導度を有する。

【０１４４】

比較例は、純粋なアルジロダイト相が本発明に係る組成範囲外で得られるという事実にもかかわらず、得られた固体材料はイオン伝導性がはるかに低いことを示している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/085960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/62 C01B25/14 H01M4/66 H01M10/052 H01M10/0562
H01M50/431
ADD.
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)
H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2021/094824 A1 (LEE SEOKSOO [KR] ET AL) 1 April 2021 (2021-04-01) claim 9 paragraphs [0005], [0047], [0048], [0050]	1-15
A	US 2020/194827 A1 (SEONG JU YEONG [KR] ET AL) 18 June 2020 (2020-06-18) claims 1, 2, 5	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April 2023	20/04/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregori, Giuliano

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/085960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2021094824 A1	01-04-2021	CN 112575380 A	30-03-2021
		EP 3798184 A1	31-03-2021
		JP 2021057342 A	08-04-2021
		US 2021094824 A1	01-04-2021
US 2020194827 A1	18-06-2020	CN 111342118 A	26-06-2020
		DE 102019129554 A1	18-06-2020
		KR 20200075250 A	26-06-2020
		US 2020194827 A1	18-06-2020

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類	ＦＩ	テーマコード（参考）
Ｃ０１Ｂ　25/14　(2006.01)	Ｃ０１Ｂ　25/14	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

フランス国 ９３１１０ ロニー－スー－ボア， リュ デュ ラアン， １２

(72)発明者　マルザリ， ニコラ

スイス国 １００５ ヴォー ローザンヌ， アヴェニュー デ ムスキンヌ １３

(72)発明者　ムイ， ソクセイハ

スイス国 １００４ ヴォー ローザンヌ， リュ デュ ヴァロンタン ３５

(72)発明者　エルコレ， ロリス

スイス国 １０２５ ヴォー サン－シュルピス， シュマン デュ ボシェ ２３

Ｆターム（参考）　5G301　CA05 CA08 CA16 CA19 CA30 CD01 CE02

5H029　AJ06 AM12 CJ02 CJ03 CJ06 CJ08 HJ02 HJ05 HJ14 HJ20

5H050　AA12 BA15 DA11 DA13 EA01 EA23 GA02 GA03 GA08 GA10 HA05 HA14 HA17