

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-503453

(P2025-503453A)

(43)公表日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 1/06 (2006.01)	H 0 1 B 1/06 A	4 G 0 7 2
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	5 G 3 0 1
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 2 9
C 0 1 B 33/06 (2006.01)	C 0 1 B 33/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全29頁)

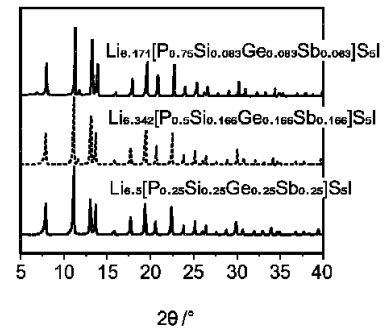
(21)出願番号	特願2024-536223(P2024-536223)	(71)出願人	508020155
(86)(22)出願日	令和4年12月15日(2022.12.15)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85)翻訳文提出日	令和6年7月31日(2024.7.31)		B A S F S E
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/086072		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウィヒスハーフェン・アム・ライン カール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開番号	WO2023/111138		Carl - Bosch - Strasse 3 8 , 6 7 0 5 6 Ludwigshafen am Rhein , Germany
(87)国際公開日	令和5年6月22日(2023.6.22)	(71)出願人	516141989
(31)優先権主張番号	21215717.6		カールスルーエ インスティテュート フューア テクノロジー
(32)優先日	令和3年12月17日(2021.12.17)		ドイツ連邦共和国 7 6 1 3 1 カールス
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		最終頁に続く
(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

(54)【発明の名称】 リチウムイオン伝導性固体材料

(57)【要約】

リチウムイオンに関するイオン伝導性を有する固体材料、前記固体材料の製造方法、前記固体材料を電気化学セル用の固体電解質として使用する方法、固体材料を含む電気化学セル用のカソード、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体、及びこのような固体構造体を含む電気化学セルを記載する。

FIG.1a



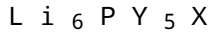
10

20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

親組成



(式中、Xは、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上であり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上であり、

式中、Pの10～90原子%が、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択されるカチオンによって置換されており、

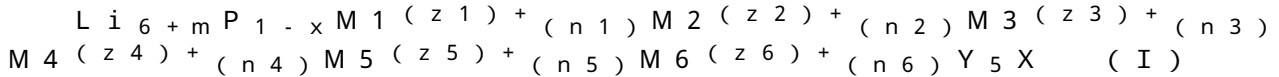
前記基の少なくとも3個且つ6個以下の異なるカチオンが存在する)

に由来する組成を有する、固体材料。

10

## 【請求項 2】

一般式 (I)



(式中、

Xは、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上、好ましくはF、Cl、Br及びIのうちの1つであり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上、好ましくはO、S、Se及びTeのうちの1つであり、

$M_1(z_1)^{+} \sim M_6(z_6)^{+}$ は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択され、

20

$(n_1) \sim (n_3)$ のそれぞれは、0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_4)$ は、0又は0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_5)$ は、0又は0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_6)$ は、0又は0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_1)$ 、 $(n_2)$ 、 $(n_3)$ 、 $(n_4)$ 、 $(n_5)$ 及び $(n_6)$ は、 $x = (n_1) + (n_2) + (n_3) + (n_4) + (n_5) + (n_6)$  (0.1 ≤ x ≤ 0.9である)という条件で、互いに独立して選択され、

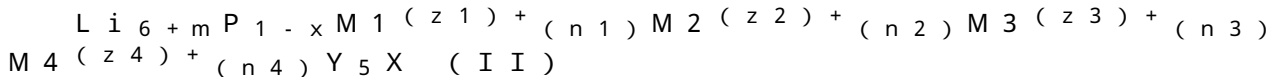
そして、 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z_1 * n_1) + (z_2 * n_2) + (z_3 * n_3) + (z_4 * n_4) + (z_5 * n_5) + (z_6 * n_6)]$ である)

30

による組成を有する、請求項1に記載の固体材料。

## 【請求項 3】

一般式 (II)



(式中、

Xは、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上、好ましくはF、Cl、Br及びIのうちの1つであり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上、好ましくはO、S、Se及びTeのうちの1つであり、

$M_1(z_1)^{+} \sim M_4(z_4)^{+}$ は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択され、

40

$(n_1) \sim (n_3)$ のそれぞれは、0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_4)$ は、0又は0.05～0.3の範囲の数であり、

$(n_1)$ 、 $(n_2)$ 、 $(n_3)$ 及び $(n_4)$ は、 $x = (n_1) + (n_2) + (n_3) + (n_4)$  (0.1 ≤ x ≤ 0.9である)という条件で、互いに独立して選択され、

そして、 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z_1 * n_1) + (z_2 * n_2) + (z_3 * n_3) + (z_4 * n_4)]$ である)

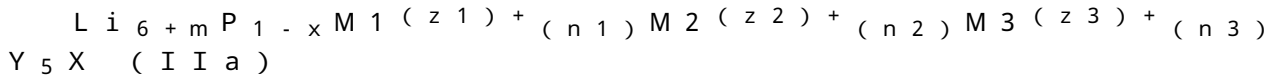
による組成を有する、請求項1又は2に記載の固体材料。

## 【請求項 4】

50

請求項 3 に記載の固体材料であって、

式 ( I I a )



( 式中、

X は、 F 、 C l 、 B r 及び I から選択され、好ましくは I であり、

Y は、 O 、 S 、 S e 及び T e から選択され、好ましくは S であり、

$M _ { 1 } ( z _ { 1 } ) ^ { + } \sim M _ { 3 } ( z _ { 3 } ) ^ { + }$  は、  $S i ^ { 4 + }$  、  $G e ^ { 4 + }$  、  $S n ^ { 4 + }$  及び  $S b ^ { 5 + }$  からなる群から選択され、

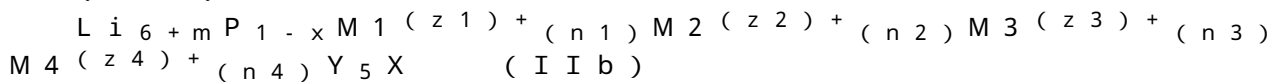
$( n _ { 1 } ) \sim ( n _ { 3 } )$  のそれぞれは、  $0 . 0 5 \sim 0 . 3$  の範囲の数であり、  $( n _ { 1 } )$  、  $( n _ { 2 } )$  及び  $( n _ { 3 } )$  は、  $x = ( n _ { 1 } ) + ( n _ { 2 } ) + ( n _ { 3 } ) ( 0 . 1 \leq x \leq 0 . 9$  である) という条件で、互いに独立して選択され、

そして  $m = 5 - [ 5 * ( 1 - x ) + ( z _ { 1 } * n _ { 1 } ) + ( z _ { 2 } * n _ { 2 } ) + ( z _ { 3 } * n _ { 3 } ) ]$  である)

による組成を有する固体材料、

及び

式 ( I I b )



( 式中、

X は、 F 、 C l 、 B r 及び I から選択され、好ましくは I であり、

Y は、 O 、 S 、 S e 及び T e から選択され、好ましくは S であり、

$M _ { 1 } ( z _ { 1 } ) ^ { + } \sim M _ { 4 } ( z _ { 4 } ) ^ { + }$  は、  $S i ^ { 4 + }$  、  $G e ^ { 4 + }$  、  $S n ^ { 4 + }$  及び  $S b ^ { 5 + }$  であり、  $( n _ { 1 } ) \sim ( n _ { 4 } )$  のそれぞれは、  $0 . 0 5 \sim 0 . 3$  の範囲の数であり、  $( n _ { 1 } )$  、  $( n _ { 2 } )$  、  $( n _ { 3 } )$  及び  $( n _ { 4 } )$  は、  $x = ( n _ { 1 } ) + ( n _ { 2 } ) + ( n _ { 3 } ) + ( n _ { 4 } ) ( 0 . 1 \leq x \leq 0 . 9$  である) という条件で、互いに独立して選択され、

そして、  $m = 5 - [ ( 5 * ( 1 - x ) + ( z _ { 1 } * n _ { 1 } ) + ( z _ { 2 } * n _ { 2 } ) + ( z _ { 3 } * n _ { 3 } ) + ( z _ { 4 } * n _ { 4 } ) ]$  である)

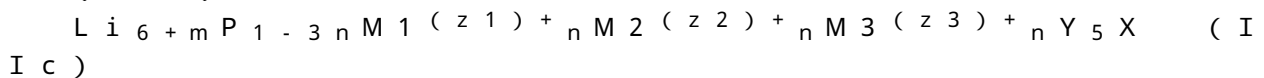
による固体材料

からなる群から選択される、固体材料。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の固体材料であって、

式 ( I I c )



( 式中、

X は、 F 、 C l 、 B r 及び I から選択され、好ましくは I であり、

Y は、 O 、 S 、 S e 及び T e から選択され、好ましくは S であり、

$M _ { 1 } ( z _ { 1 } ) ^ { + } \sim M _ { 3 } ( z _ { 3 } ) ^ { + }$  は、  $S i ^ { 4 + }$  、  $G e ^ { 4 + }$  、  $S n ^ { 4 + }$  及び  $S b ^ { 5 + }$  からなる群から選択され、

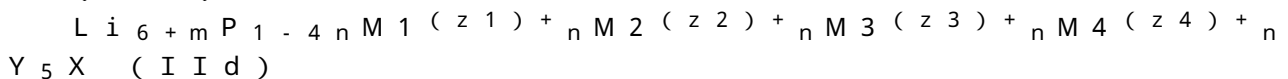
n は、  $0 . 0 5 \sim 0 . 3$  、好ましくは  $0 . 2 \sim 0 . 2 8$  の範囲の数であり、

そして  $m = 5 - [ 5 * ( 1 - x ) + n * ( z _ { 1 } + z _ { 2 } + z _ { 3 } ) ]$  である)

による組成を有する固体材料、

及び

式 ( I I d )



( 式中、

X は、 C l 、 B r 及び I から選択され、好ましくは I であり、

Y は、 O 、 S 、 S e 及び T e から選択され、好ましくは S であり、

$M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$  は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$  及び  $Sb^{5+}$  であり、  
 $n$  は、 $0.05 \sim 0.22$ 、好ましくは  $0.15 \sim 0.21$  の範囲の数であり、  
 そして、 $m = 5 - [(5 * (1 - x)) + n * (z_1 + z_2 + z_3 + z_4)]$  である)

による固体材料

からなる群から選択される、固体材料。

【請求項 6】

前記材料がアルジロダイト構造を有する結晶相を含む、請求項 1 又は 2 に記載の固体材料。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の固体材料の製造方法であって、以下の工程：

10

(a) 以下の前駆体

(1) リチウムの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうちの一つ以上、

(2) リンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうちの一つ以上、

(3) 一つ以上の化合物  $LiX$  (式中、 $X$  は  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択される)、

(4)  $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  から

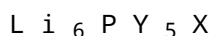
なる群から選択される少なくとも 3 個且つ 6 個以下のカチオンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物からなる群から選択される化合物、

(5) 任意に、元素の形態の  $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  の一つ以上

を含む反応混合物を提供する工程であって、

前記反応混合物において、あらゆる元素のモル比が、親組成

20



(式中、 $X$  は、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択される一つ以上であり、そして  $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  から選択される一つ以上であり、

式中、 $P$  の  $10 \sim 90$  原子%は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群からのカチオンによって置換されている)

に由来する組成と一致するように選択される、工程、

(b) 前駆体を反応させて、親組成



(式中、 $X$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択される一つ以上であり、そして  $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  から選択される一つ以上であり、

30

式中、 $P$  の  $10 \sim 90$  原子%は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群からのカチオンによって置換されており、

前記基の少なくとも 3 個且つ 6 個以下の異なるカチオンが存在する)

に由来する組成を有する固体材料を得る工程

を含む、方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法であって、工程 (a) において

前記反応混合物中の元素のモル比が、一般式 (I)、好ましくは一般式 (II)、最も好ましくは一般式 (IIa)、(IIb)、(IIc) 及び (IId) の一つと一致する

40

方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の方法であって、工程 (a) において

前記前駆体 (1) が  $Li_2S$  であり、及び / 又は

前記前駆体 (2) が  $P_2S_5$  であり、及び / 又は

前記前駆体 (3) が  $LiI$  であり、及び / 又は

前記前駆体 (4) が  $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$  及び  $Sb_2S_3$  からなる群から選択され、及び / 又は

前記前駆体 (5) が元素状硫黄であるか、又は存在しない、

方法。

50

## 【請求項 10】

請求項 7 に記載の方法であって、以下の工程、

(a) 請求項 7 で定義されている前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、

(b1) 前記反応混合物を 200 ~ 600 の温度範囲で合計 1 ~ 48 時間以上の間熱処理して反応生成物を形成し、そして前記反応生成物を冷却して一般式 (I) による組成を有する固体材料を得る工程を含む方法。

## 【請求項 11】

請求項 7 に記載の方法であって、以下の工程、

(a) 請求項 7 で定義されている前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、

(b2) 前記固体反応混合物をメカノケミカル処理して一般式 (I) による組成を有する固体材料を得る工程を含む方法。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法であって、以下の工程、

(c) メカノケミカル処理によって得た前記固体材料を、200 ~ 600 の温度範囲で合計 1 ~ 48 時間の間アニーリングし、そしてアニーリングした固体材料を冷却する工程

をさらに含む方法。

## 【請求項 13】

電気化学セル用の固体構造体であって、該固体構造体がかソード、アノード及びセパレータからなる群から選択され、請求項 1 又は 2 に記載の固体材料を含む、電気化学セル用の固体構造体。

## 【請求項 14】

請求項 1 に記載の固体材料を含む電気化学セル。

## 【請求項 15】

請求項 14 に記載の電気化学セルであって、請求項 1 に記載の固体材料が請求項 13 に定義された固体構造体の構成要素である、電気化学セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

リチウムイオンに関するイオン伝導性を有する固体材料、前記固体材料の製造方法、前記固体材料を電気化学セル用の固体電解質として使用する方法、固体材料を含む電気化学セル用のカソード、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体、及びこのような固体構造体を含む電気化学セルを記載する。

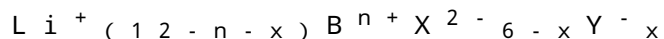
## 【背景技術】

## 【0002】

固体リチウム電池の広範囲の使用により、リチウムイオンに関する高い伝導性を有する固体状態の電解質の需要が増大している。このような固体電解質の重要なクラスは、リチウムアルジロダイトである。

## 【0003】

US 2010 / 290969 A 1 は、一般式：



のリチウムアルジロダイトを開示しており、

式中、

B は、群 P、As、Ge、Ga、Sb、Si、Sn、Al、In、Ti、V、Nb 及び Ta から選択され、

X は、群 S、Se 及び Te から選択され、

10

20

30

40

50

Yは、群Cl、Br、I、F、CN、OCN、SCN、N<sub>3</sub>から選択され、  
 そして0 < x < 2である。

【0004】

次の特定の材料のみが開示されている：Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I、Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br、Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl、Li<sub>7</sub>PS<sub>5</sub>Se。

【0005】

US10,483,587B2は、リチウムと、リンと、硫黄と、ハロゲン元素から選択される元素Xの2つ以上とを含有する硫化物固体電解質を開示しており、この硫化物固体電解質は、アルジロダイト型の結晶構造を有し、硫黄対リンのモル比「b(S/P)」及び元素X対リンのモル比「c(X/P)」が、式 $0.23 < c/b < 0.57$ を満たす。 10

【0006】

以下も関連技術である。

【0007】

Oh Saneyuki et al., Chem. Mater., 2019年、31, 4936-4944

Zhou et al., J. Am. Chem. Soc., 2019年、141, 19002-19013

【0008】

固体リチウム電池における固体電解質としての用途に好適なイオン伝導性を示す固体のリチウムイオン伝導体が、継続的に必要とされている。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】US2010/290969A1

【特許文献2】US10,483,587B2

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Oh Saneyuki et al., Chem. Mater., 2019年、31, 4936-4944 30

【非特許文献2】Zhou et al., J. Am. Chem. Soc., 2019年、141, 19002-19013

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

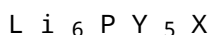
【0011】

本開示の目的は、電気化学セル用の固体リチウムイオン伝導性電解質として使用できる固体材料を提供することである。さらに、前記固体材料の製造方法、前記固体材料を電気化学セル用の固体電解質として使用する方法、固体材料を含む電気化学セル用のカソード、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体、及びこのような固体構造体を含む電気化学セルであって、前記固体構造体が前記固体材料を含む、電気化学セルを提供する。 40

【課題を解決するための手段】

【0012】

第1の態様によれば、親組成



(式中、Xは、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上であり、そしてYは、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上であり、

式中、Pの10~90原子%が、Zn<sup>2+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>、Sb<sup>5+</sup>及びW<sup>6+</sup>からなる群から選択されるカチオンによって置換されており、

前記基の少なくとも3個且つ6個以下の異なるカチオンが存在する) 50

に由来する組成を有する固体材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1 aは、3つの異なる材料の単相XRDパターンを示し、図1 bは反射の漸進的なシフトを示す。

【図2】図2は、工程(c)あり及びなしの場合の試料のXRDパターンの比較を示す。

【図3】図3は、2つの試料のXRDパターンを示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

親組成  $Li_6PY_5X$  の固体材料は当技術分野で知られており、例えば、US 2010 / 290969 A1 に開示されている固体材料  $Li_6PS_5I$ 、 $Li_6PS_5Cl$  及び  $Li_6PS_5Br$  を参照されたい。典型的には、親組成  $Li_6PY_5X$  の固体材料は、アルジロダイト構造を有する。上記で定義した親組成  $Li_6PY_5X$  を有する固体材料は、本発明による固体材料ではないことが理解される。

【0015】

前記親組成に由来する組成を有する本発明による固体材料において、リンの10~90原子%が、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群から選択されるカチオンによって置換されている。本発明による固体材料において、リンを置換する前記カチオンの少なくとも3個且つ6個以下が存在する。本明細書において使用する、上記カチオンによるリンの置換とは、格子部位の分率が、親材料においてはリンによって占められ、本発明による材料においては上記のカチオンによって占められることを意味する。よって、本発明による固体材料のリン含有量は親組成におけるものよりも低く、即ち、親組成のリン含有量の10~90原子%である。

【0016】

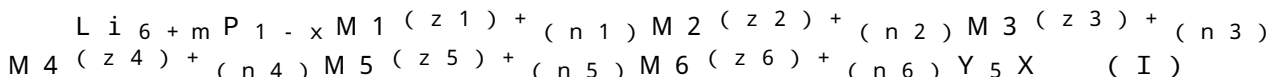
リンを置換するカチオンは、リンとは異なる化学価数(イオン電荷)を有してよい。よって電気的中性を達成するために、リチウム含有量は親組成よりも低くても高くてもよい。

【0017】

いかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、現在のところ、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群から選択される少なくとも3個且つ6個以下の異なる外来カチオンによってリンを部分的に置換することによる親組成の変化は、外来カチオンの導入に起因して、アルジロダイト構造内の構成エントロピー(すなわち、組成の乱れ)を増大させると想定される。より詳細には、親組成のリンの10~90原子%を置換する  $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群から選択される3~6個の異なる外来カチオンの導入に起因して、アルジロダイト材料の構成エントロピー及び/又は振動エントロピーが増大すると想定される。これにより、リチウムイオンの移動が増加し、イオン伝導性が向上すると想定される。

【0018】

本発明の第1の態様による好ましい固体材料は、一般式(I)



(式中、

Xは、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上、好ましくはF、Cl、Br及びIのうちの1つであり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上、好ましくはO、S、Se及びTeのうちの1つであり、

$M_1^{(z_1)+} \sim M_6^{(z_6)+}$  は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群から選択され、

$(n_1) \sim (n_3)$  のそれぞれは、0.05~0.3の範囲の数であり、

10

20

30

40

50

(n 4) は、0 又は 0.05 ~ 0.3 の範囲の数であり、  
 (n 5) は、0 又は 0.05 ~ 0.3 の範囲の数であり、  
 (n 6) は、0 又は 0.05 ~ 0.3 の範囲の数であり、  
 (n 1)、(n 2)、(n 3)、(n 4)、(n 5) 及び (n 6) は、 $x = (n 1) + (n 2) + (n 3) + (n 4) + (n 5) + (n 6)$  (0.1  $x$  0.9 である) という条件で、互いに独立して選択され、

そして、 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z 1 * n 1) + (z 2 * n 2) + (z 3 * n 3) + (z 4 * n 4) + (z 5 * n 5) + (z 6 * n 6)]$  である) による組成を有する。

【0019】

式 (I) による固体材料において、3 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、又は 4 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$ 、又は 5 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$ 、 $M 5 (z 5)^+$ 、又は 6 個のカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$ 、 $M 5 (z 5)^+$ 、 $M 6 (z 6)^+$  は、親組成  $Li_6 P Y_5 X$  のリン含有量の分率を置換する。3 個、4 個、5 個又は 6 個の異なるカチオンは、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$  及び  $W^{6+}$  からなる群から選択される。変数 (z 1) ~ (z 6) は、関連するカチオン  $M 1 (z 1)^+ \sim M 6 (z 6)^+$  のイオン電荷 (化学価数) を示す。すなわち、(z 1) はカチオン  $M 1 (z 1)^+$  のイオン電荷であり、(z 2) は  $M 2 (z 2)^+$  のイオン電荷であり、(z 3) は  $M 3 (z 3)^+$  のイオン電荷であり、(z 4) は  $M 4 (z 4)^+$  のイオン電荷であり、(z 5) は  $M 5 (z 5)^+$  のイオン電荷であり、(z 6) は  $M 6 (z 6)^+$  のイオン電荷である。

【0020】

変数 (n 1) ~ (n 6) は、式 (I) 中に存在する関連するカチオン  $M 1 (z 1)^+ \sim M 6 (z 6)^+$  の分率を示す。(n 1) ~ (n 3) のそれぞれは、0.05 ~ 0.3 の範囲の独立して選択される数である。3 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$  のみが存在する場合、(n 4) = (n 5) = (n 6) = 0 である。4 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$  が存在する場合、(n 1) ~ (n 4) は、0.05 ~ 0.3 の範囲の独立して選択される数であり、そして (n 5) = (n 6) = 0 である。5 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$ 、 $M 5 (z 5)^+$  が存在する場合、(n 1) ~ (n 5) は、0.05 ~ 0.3 の範囲の独立して選択される数であり、そして (n 6) = 0 である。6 個の異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+$ 、 $M 2 (z 2)^+$ 、 $M 3 (z 3)^+$ 、 $M 4 (z 4)^+$ 、 $M 5 (z 5)^+$  及び  $M 6 (z 6)^+$  が存在する場合、(n 1) ~ (n 6) は、0.05 ~ 0.3 の範囲の独立して選択される数である。それぞれの場合において、(n 1) ~ (n 6) は次の条件を満たす：(n 1) ~ (n 6) の和である変数  $x$  は 0.1 ~ 0.9 の範囲にあり、異なるカチオン  $M 1 (z 1)^+ \sim M 6 (z 6)^+$  による、親組成  $Li_6 P Y_5 X$  のリンの 10 ~ 90 原子% の置換に対応する。

【0021】

変数  $m$  は、カチオン  $M 1 (z 1)^+ \sim M 6 (z 6)^+$  のイオン電荷がリンの化学価数 (+5) から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成  $Li_6 P Y_5 X$  と比較してどのように変化するかを示す。変数  $m$  は、5+ より小さいイオン電荷を有するカチオンの寄与が、5+ 以上のイオン電荷を有するカチオンの寄与より大きいとき、正である。変数  $m$  は、 $m$  に対する 5+ を超えたイオン電荷を有するカチオンの寄与が、5+ 以下のイオン電荷を有するカチオンの寄与より大きいとき、負である。 $m$  に対する 5+ 未満のイオン電荷を有するカチオンの寄与が、 $m$  に対する 5+ を超えたイオン電荷を有するカチオンの寄与と釣り合うとき、変数  $m$  は 0 である。

【0022】

式 (I) による固体材料において、 $X$  は、F、Cl、Br 及び I から選択される 1 つ以上であり、そして  $Y$  は、O、S、Se 及び Te から選択される 1 つ以上である。好ましく

10

20

30

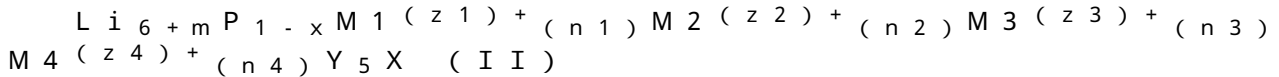
40

50

は、Xは、F、Cl、Br及びIのうちの一つであり、そしてYは、O、S、Se及びTeのうちの一つである。より好ましくは、XはF、Cl、Br及びIのうちの一つであり、そしてYはSである。

【0023】

本発明の第1の態様による、より好ましい固体材料は、一般式(II)



(式中、

Xは、F、Cl、Br及びIから選択される一つ以上、好ましくはF、Cl、Br及びIのうちの一つであり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択される一つ以上、好ましくはO、S、Se及びTeのうちの一つであり、

$\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_4^{(z_4)+}$ は、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 及び $\text{W}^{6+}$ からなる群から選択され、

$(\text{n}_1) \sim (\text{n}_3)$ のそれぞれは、0.05~0.3の範囲の数であり、

$(\text{n}_4)$ は、0又は0.05~0.3の範囲の数であり、

$(\text{n}_1)$ 、 $(\text{n}_2)$ 、 $(\text{n}_3)$ 及び $(\text{n}_4)$ は、 $x = (\text{n}_1) + (\text{n}_2) + (\text{n}_3) + (\text{n}_4)$  (0.1 ≤ x ≤ 0.9である)という条件で、互いに独立して選択され、

そして、 $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z_1 * \text{n}_1) + (z_2 * \text{n}_2) + (z_3 * \text{n}_3) + (z_4 * \text{n}_4)]$ である)

による組成を有する。

【0024】

式(II)による固体材料において、3個の異なるカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+}$ 、 $\text{M}_2^{(z_2)+}$ 、 $\text{M}_3^{(z_3)+}$ か、又は4個の異なるカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+}$ 、 $\text{M}_2^{(z_2)+}$ 、 $\text{M}_3^{(z_3)+}$ 、 $\text{M}_4^{(z_4)+}$ は、親組成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ のリン含有量の分率を置換する。3個又は4個のカチオンは、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$ 及び $\text{W}^{6+}$ からなる群から選択される。変数 $(z_1) \sim (z_4)$ は、関連するカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_4^{(z_4)+}$ のイオン電荷(化学価数)を示す。すなわち、 $(z_1)$ はカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+}$ のイオン電荷であり、 $(z_2)$ は $\text{M}_2^{(z_2)+}$ のイオン電荷であり、 $(z_3)$ は $\text{M}_3^{(z_3)+}$ のイオン電荷であり、 $(z_4)$ は $\text{M}_4^{(z_4)+}$ のイオン電荷である。

【0025】

変数 $(\text{n}_1) \sim (\text{n}_4)$ は、式(II)中に存在する関連するカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_4^{(z_4)+}$ の分率を示す。 $(\text{n}_1) \sim (\text{n}_3)$ のそれぞれは、0.05~0.3の範囲の独立して選択される数である。4個のカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+}$ 、 $\text{M}_2^{(z_2)+}$ 、 $\text{M}_3^{(z_3)+}$ 、 $\text{M}_4^{(z_4)+}$ が存在する場合、 $(\text{n}_4)$ は、0.05~0.3の範囲の別の独立して選択される数である。 $\text{M}_1^{(z_1)+}$ 、 $\text{M}_2^{(z_2)+}$ 、 $\text{M}_3^{(z_3)+}$ の3個のカチオンのみが存在する場合、 $(\text{n}_4) = 0$ である。各場合において、 $(\text{n}_1) \sim (\text{n}_4)$ は次の条件を満たす： $(\text{n}_1) \sim (\text{n}_4)$ の和である変数xは0.1~0.9の範囲にあり、異なるカチオン $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_4^{(z_4)+}$ 又は $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_3^{(z_3)+}$  + (第4のカチオン $\text{M}_4^{(z_4)+}$ が存在しない場合)による、親組成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ のリンの10~90原子%の置換に対応する。

【0026】

変数mは、カチオン $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_4^{(z_4)+}$ 又は $\text{M}_1^{(z_1)+} \sim \text{M}_3^{(z_3)+}$  + (第4のカチオン $\text{M}_4^{(z_4)+}$ が存在しない場合)のイオン電荷がリンの化学価数(+5)から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成 $\text{Li}_6\text{PY}_5\text{X}$ と比較してどのように変化するかを示す。変数mは、5+より小さいイオン電荷を有するカチオンの寄与が、5+以上のイオン電荷を有するカチオンの寄与より大きいとき、正である。変数mは、mに対する5+を超えたイオン電荷を有するカチオンの寄与が、5+以下のイオン電荷を有するカチオンの寄与よりも大きいとき、負である。mに対す

10

20

30

40

50

る 5 + 未満のイオン電荷を有するカチオンの寄与が、m に対する 5 + を超えたイオン電荷を有するカチオンの寄与と釣り合うとき、変数 m は 0 である。

【0027】

式 ( I I ) による固体材料において、X は、F、Cl、Br 及び I から選択される 1 つ以上であり、そして Y は、O、S、Se 及び Te から選択される 1 つ以上である。好ましくは、X は、F、Cl、Br 及び I のうちの 1 つであり、そして Y は、O、S、Se 及び Te のうちの 1 つである。より好ましくは、X は F、Cl、Br 及び I のうちの 1 つであり、そして Y は S である。

【0028】

本発明による特別に好ましい固体材料の第 1 の群では、3 個の異なるカチオン  $M_1^{(z_1)+}$ 、 $M_2^{(z_2)+}$ 、 $M_3^{(z_3)+}$  が存在し、これらは親組成  $Li_6PY_5X$  のリン含有量の分率を置換する。 10

【0029】

前記第 1 の群の或る特定の好ましい固体材料は、式 ( I I a )

$Li_{6+m}P_{1-x}M_1^{(z_1)+}(n_1)M_2^{(z_2)+}(n_2)M_3^{(z_3)+}(n_3)Y_5X$  ( I I a )

(式中、

X は、F、Cl、Br 及び I から選択され、好ましくは I であり、

Y は、O、S、Se 及び Te から選択され、好ましくは S であり、

$M_1^{(z_1)+} \sim M_3^{(z_3)+}$  は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$  及び  $Sb^{5+}$  からなる 20

群から選択され、

$(n_1) \sim (n_3)$  のそれぞれは、0.05 ~ 0.3 の範囲の数であり、 $(n_1)$ 、 $(n_2)$  及び  $(n_3)$  は、 $x = (n_1) + (n_2) + (n_3)$  (0.1 ≤ x ≤ 0.9 である) という条件で、互いに独立して選択され、

そして  $m = 5 - [5 * (1 - x) + (z_1 * n_1) + (z_2 * n_2) + (z_3 * n_3)]$  である)

による組成を有する。

【0030】

式 ( I I a ) による固体材料において、3 個の異なるカチオン  $M_1^{(z_1)+}$ 、 $M_2^{(z_2)+}$ 、 $M_3^{(z_3)+}$  は、親組成  $Li_6PY_5X$  のリン含有量の分率を置換する。3 個の異なるカチオンは、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$  及び  $Sb^{5+}$  からなる群から選択される。変数  $(z_1) \sim (z_3)$  は、関連するカチオン  $M_1^{(z_1)+} \sim M_3^{(z_3)+}$  のイオン電荷 (化学価数) を示す。すなわち、 $(z_1)$  はカチオン  $M_1^{(z_1)+}$  のイオン電荷であり、 $(z_2)$  は  $M_2^{(z_2)+}$  のイオン電荷であり、 $(z_3)$  は  $M_3^{(z_3)+}$  のイオン電荷である。 30

【0031】

変数  $(n_1) \sim (n_3)$  は、式 ( I I a ) 中に存在する関連するカチオン  $M_1^{(z_1)+} \sim M_3^{(z_3)+}$  の分率を示す。 $(n_1) \sim (n_3)$  のそれぞれは、0.05 ~ 0.3 の範囲の独立して選択される数であり、次の条件を満たす： $(n_1) \sim (n_3)$  の和である変数 x は 0.1 ~ 0.9 の範囲にあり、異なるカチオン  $M_1^{(z_1)+} \sim M_3^{(z_3)+}$  による、親組成  $Li_6PY_5X$  のリンの 10 ~ 90 原子%の置換に対応する。 40

【0032】

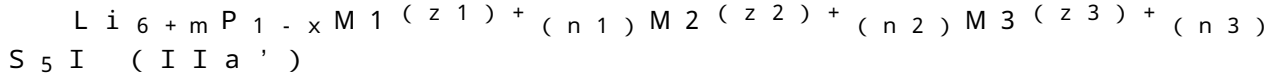
変数 m は、カチオン  $M_1^{(z_1)+} \sim M_3^{(z_3)+}$  のイオン電荷がリンの化学価数 (+5) から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成  $Li_6PY_5X$  と比較してどのように変化するかを示す。5 + を超えた電荷を有するカチオンは存在しないので、変数 m は正である。

【0033】

式 ( I I a ) による固体材料において、X は、F、Cl、Br 及び I から選択される 1 つであり、そして Y は、O、S、Se 及び Te から選択される 1 つである。好ましくは、X は I (ヨウ素) である。好ましくは、Y は S (硫黄) である。 50

## 【0034】

より好ましくは、XはI（ヨウ素）であり、そしてYはS（硫黄）である。このような好ましい場合において、固体材料は、式（IIa'）：

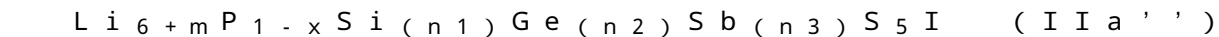


（式中、x、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、z<sub>1</sub>、z<sub>2</sub>、z<sub>3</sub>及びmは、式（IIa）について上記で定義した通りである）

による組成を有する。

## 【0035】

最も好ましくは、M<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>はSi<sup>4+</sup>であり、M<sub>2</sub>(z<sub>2</sub>)<sup>+</sup>はGe<sup>4+</sup>であり、M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>はSb<sup>5+</sup>であり、XはI（ヨウ素）であり、そしてYはS（硫黄）である。このような好ましい場合において、固体材料は、式（IIa''）：

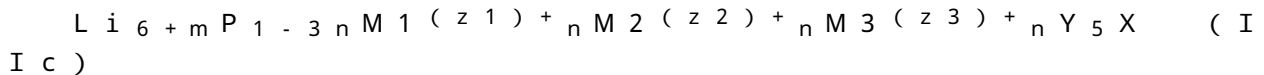


（式中、x、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>及びmは、式（IIa）について上記で定義した通りである）

による組成を有する。

## 【0036】

本発明による好ましい固体材料の、上記で定義した第1の群のより好ましい材料では、親組成Li<sub>6</sub>PY<sub>5</sub>Xのリン含有量の分率を置換する3個の異なるカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>、M<sub>2</sub>(z<sub>2</sub>)<sup>+</sup>、M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>は、等しい分率nで存在する。前記第1の群のそのようなより好ましい固体材料は、式（IIc）



（式中、

Xは、F、Cl、Br及びIから選択され、好ましくはIであり、

Yは、O、S、Se及びTeから選択され、好ましくはSであり、

M<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>は、Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>及びSb<sup>5+</sup>からなる群から選択され、

nは、x = 3n（0.1 ≤ x ≤ 0.9である）という条件で、0.05～0.3、好ましくは0.2～0.28の範囲の数であり、

そしてm = 5 - [5 \* (1 - 3n) + n \* (z<sub>1</sub> + z<sub>2</sub> + z<sub>3</sub>)]である）

による組成を有する。

## 【0037】

式（IIc）による固体材料において、3個の異なるカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>、M<sub>2</sub>(z<sub>2</sub>)<sup>+</sup>、M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>は、親組成Li<sub>6</sub>PY<sub>5</sub>Xのリン含有量の分率を置換する。3個のカチオンは、Si<sup>4+</sup>、Ge<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup>及びSb<sup>5+</sup>からなる群から選択される。変数(z<sub>1</sub>)～(z<sub>3</sub>)は、関連するカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>のイオン電荷（化学価数）を示す。すなわち、(z<sub>1</sub>)はカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>のイオン電荷であり、(z<sub>2</sub>)はM<sub>2</sub>(z<sub>2</sub>)<sup>+</sup>のイオン電荷であり、(z<sub>3</sub>)はM<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>のイオン電荷である。

## 【0038】

カチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>のそれぞれは、0.05～0.3、好ましくは0.2～0.28の範囲の数である変数nで表される同じ分率で存在し、次の条件を満たす：3個の異なるカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>の分率の合計である変数x、すなわちx = 3nは、0.1～0.9の範囲にあり、異なるカチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>による、親組成Li<sub>6</sub>PY<sub>5</sub>Xのリンの10～90原子%の置換に対応する。

## 【0039】

変数mは、カチオンM<sub>1</sub>(z<sub>1</sub>)<sup>+</sup>～M<sub>3</sub>(z<sub>3</sub>)<sup>+</sup>のイオン電荷がリンの化学価数（+5）から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成Li<sub>6</sub>PY<sub>5</sub>Xと比較してどのように変化するかを示す。5+を超えた電荷を有するカチオンは

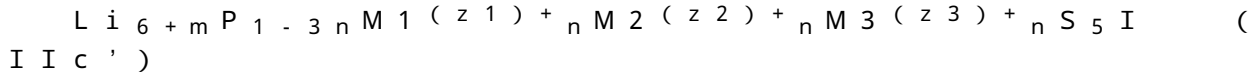
存在しないので、変数  $m$  は正である。

【0040】

式 (I I c) による固体材料において、 $X$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択される 1 つであり、そして  $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  から選択される 1 つである。好ましくは、 $X$  は  $I$  (ヨウ素) である。好ましくは、 $Y$  は  $S$  (硫黄) である。

【0041】

最も好ましくは、 $X$  は  $I$  (ヨウ素) であり、そして  $Y$  は  $S$  (硫黄) である。このような好ましい場合において、固体材料は、式 (I I c') :

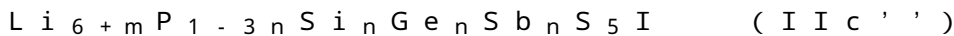


(式中、 $n$ 、 $z^1$ 、 $z^2$ 、 $z^3$  及び  $m$  は、式 (I I c) について上記で定義した通りである)

による組成を有する。

【0042】

最も好ましくは、 $M_1(z^1)^+$  は  $Si^{4+}$  であり、 $M_2(z^2)^+$  は  $Ge^{4+}$  であり、 $M_3(z^3)^+$  は  $Sb^{5+}$  であり、 $X$  は  $I$  (ヨウ素) であり、そして  $Y$  は  $S$  (硫黄) である。このような好ましい場合において、固体材料は、式 (I I c'') :



(式中、 $n$  及び  $m$  は、式 (I I c) について上記で定義した通りである)

による組成を有する。

【0043】

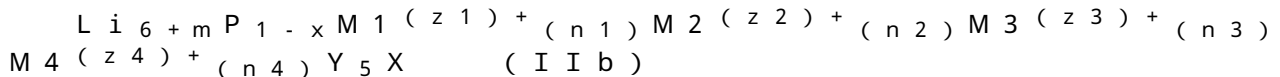
上記で定義した第 1 の群の好ましい固体材料は、 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ 、 $Li_{6.342}P_{0.5}Si_{0.166}Ge_{0.166}Sb_{0.166}S_5I$  及び  $Li_{6.171}P_{0.75}Si_{0.083}Ge_{0.083}Sb_{0.083}S_5I$  である。

【0044】

本発明による特別に好ましい固体材料の第 2 の群では、4 個の異なるカチオン  $M_1(z^1)^+$ 、 $M_2(z^2)^+$ 、 $M_3(z^3)^+$ 、 $M_4(z^4)^+$  が存在し、これらは親組成  $Li_6PY_5X$  のリン含有量の分率を置換する。

【0045】

前記第 2 の群の或る特定の好ましい固体材料は、式 (I I b)



(式中、

$X$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択され、好ましくは  $I$  であり、

$Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  から選択され、好ましくは  $S$  であり、

$M_1(z^1)^+ \sim M_4(z^4)^+$  は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$  及び  $Sb^{5+}$  であり、

$(n_1) \sim (n_4)$  のそれぞれは、 $0.05 \sim 0.3$  の範囲の数であり、 $(n_1)$ 、 $(n_2)$ 、 $(n_3)$  及び  $(n_4)$  は、 $x = (n_1) + (n_2) + (n_3) + (n_4)$  ( $0.1$

$x \leq 0.9$  である) という条件で、互いに独立して選択され、

そして、 $m = 5 - [(5 * (1 - x)) + (z^1 * n_1) + (z^2 * n_2) + (z^3 * n_3) + (z^4 * n_4)]$  である)

による組成を有する。

【0046】

式 (I I b) による固体材料において、4 個の異なるカチオン  $M_1(z^1)^+$ 、 $M_2(z^2)^+$ 、 $M_3(z^3)^+$ 、 $M_4(z^4)^+$  は、親組成  $Li_6PY_5X$  のリン含有量の分率を置換する。4 個のカチオンは、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$  及び  $Sb^{5+}$  である。変数  $(z^1) \sim (z^4)$  は、関連するカチオン  $M_1(z^1)^+ \sim M_4(z^4)^+$  のイオン電荷 (化学価数) を示す。すなわち、 $(z^1)$  はカチオン  $M_1(z^1)^+$  のイオン電荷であり、 $(z^2)$  は  $M_2(z^2)^+$  のイオン電荷であり、 $(z^3)$  は  $M_3(z^3)^+$  のイオン電荷であ

10

20

30

40

50

り、 $(z_4)$ は $M_4(z_4)^+$ のイオン電荷である。

【0047】

変数 $(n_1) \sim (n_4)$ は、式(IIb)中に存在する関連するカチオン $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ の分率を示す。 $(n_1) \sim (n_4)$ のそれぞれは0.05~0.3の範囲の独立して選択される数であり、次の条件を満たす： $(n_1) \sim (n_4)$ の和である変数 $x$ は0.1~0.9の範囲にあり、異なるカチオン $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ による、親組成 $Li_6PY_5X$ のリンの10~90原子%の置換に対応する。

【0048】

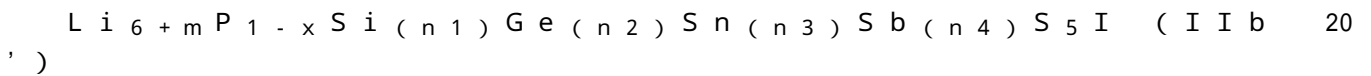
変数 $m$ は、カチオン $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ のイオン電荷がリンの化学価数(+5)から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成 $Li_6PY_5X$ と比較してどのように変化するかを示す。5+を超えた電荷を有するカチオンは存在しないので、変数 $m$ は正である。

【0049】

式(IIb)による固体材料において、 $X$ は、F、Cl、Br及びIから選択される1つであり、そして $Y$ は、O、S、Se及びTeから選択される1つである。好ましくは、 $X$ はI(ヨウ素)である。好ましくは、 $Y$ はS(硫黄)である。

【0050】

最も好ましくは、 $X$ はI(ヨウ素)であり、そして $Y$ はS(硫黄)である。このような好ましい場合において、固体材料は、式(IIb'):

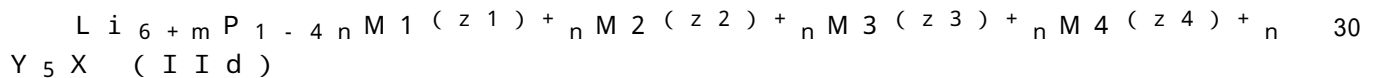


(式中、 $x$ 、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 及び $m$ は、式(IIb)について上記で定義した通りである)

による組成を有する。

【0051】

本発明による好ましい固体材料の、上記で定義した第2の群のより好ましい材料では、親組成 $Li_6PY_5X$ のリン含有量の分率を置換する4個の異なるカチオン $M_1(z_1)^+$ 、 $M_2(z_2)^+$ 、 $M_3(z_3)^+$ 、 $M_4(z_4)^+$ は、等しい分率 $n$ で存在する。前記第1の群のそのようなより好ましい固体材料は、式(II d)



(式中、

$X$ は、F、Cl、Br及びIから選択され、好ましくはIであり、

$Y$ は、O、S、Se及びTeから選択され、好ましくはSであり、

$M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 及び $Sb^{5+}$ であり、

$n$ は、 $x = 4n$  (0.1  $x$  0.9である)という条件で、0.05~0.22、好ましくは0.15~0.21の範囲の数であり、

そして、 $m = 5 - [(5 * (1 - 4n) + n * (z_1 + z_2 + z_3 + z_4))]$ である)による組成を有する。

【0052】

式(II d)による固体材料において、4個の異なるカチオン $M_1(z_1)^+$ 、 $M_2(z_2)^+$ 、 $M_3(z_3)^+$ 、 $M_4(z_4)^+$ は、親組成 $Li_6PY_5X$ のリン含有量の分率を置換する。4個のカチオンは、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 及び $Sb^{5+}$ である。変数 $(z_1) \sim (z_4)$ は、関連するカチオン $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ のイオン電荷(化学価数)を示す。すなわち、 $(z_1)$ はカチオン $M_1(z_1)^+$ のイオン電荷であり、 $(z_2)$ は $M_2(z_2)^+$ のイオン電荷であり、 $(z_3)$ は $M_3(z_3)^+$ のイオン電荷であり、そして $(z_4)$ は $M_4(z_4)^+$ のイオン電荷である。

【0053】

カチオン $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$ のそれぞれは、0.05~0.22、好ましくは0.15~0.21の範囲の数である変数 $n$ で表される同じ分率で存在し、次の条件を

10

20

30

40

50

満たす：4個の異なるカチオン  $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$  の分率の合計である変数  $x$ 、すなわち  $x = 4n$  は、 $0.1 \sim 0.9$  の範囲にあり、異なるカチオン  $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$  による、親組成  $Li_6PY_5X$  のリンの  $10 \sim 90$  原子%の置換に対応する。

【0054】

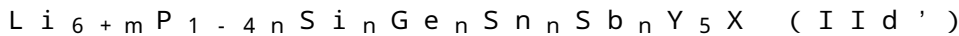
変数  $m$  は、カチオン  $M_1(z_1)^+ \sim M_4(z_4)^+$  のイオン電荷がリンの化学価数 ( $+5$ ) から逸脱した場合のバランスをとるために、リチウムイオンの含有量が親組成  $Li_6PY_5X$  と比較してどのように変化するかを示す。 $5+$  を超えた電荷を有するカチオンは存在しないので、変数  $m$  は正である。

【0055】

式 (IId) による固体材料において、 $X$  は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  及び  $I$  から選択される1つであり、そして  $Y$  は、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$  及び  $Te$  から選択される1つである。好ましくは、 $X$  は  $I$  (ヨウ素) である。好ましくは、 $Y$  は  $S$  (硫黄) である。

【0056】

最も好ましくは、 $X$  は  $I$  (ヨウ素) であり、そして  $Y$  は  $S$  (硫黄) である。このような好ましい場合において、固体材料は、式 (IId') :



(式中、 $n$  及び  $m$  は、式 (IId) について上記で定義した通りである) による組成を有する。

【0057】

上記で定義した第1の態様による固体材料は、X線回折 (XRD) 技法により検出可能なものとして結晶性であってもよい。固体材料は、そのXRDパターンで明確に規定された反射の存在によって示される通り、結晶の特徴である長い範囲の規則性を示す場合、結晶性と称される。この文脈では、反射は、その強度がバックグラウンドより  $10\%$  を超える場合、明確に規定されると考えられる。

【0058】

上記で定義した第1の態様による固体材料は、単一相から、又は1つより多い相から、例えば、主要相 (一次相) 及び微量の不純物及び二次相からなってもよい。式 (I) は、元素分析によって決定することができる、実験式 (全体式) であることが理解される。よって、式 (I) は、固体材料中に存在するあらゆる相にわたり平均した組成を規定する。しかし、上記で定義した第1の態様による固体材料は少なくとも1つの相を含み、これ自体が式 (I) による組成を有する。上記で定義した第1の態様による結晶性固体材料が1つより多い相を含有する場合、それ自体は式 (I) による組成を有しない相の質量分率 (例えば、不純物相、二次相) は非常に小さいので、あらゆる相にわたり平均した組成が式 (I) によるものである。二次相及び不純物相の総質量分率は、固体材料の総質量に対して、 $20\%$  以下、好ましくは  $10\%$  以下、さらに好ましくは  $5\%$  以下、最も好ましくは  $3\%$  以下であってもよい。二次相及び不純物相は、存在する場合、固体材料、例えば、 $LiX$  ( $X$  は上記で定義した通りである) 及び  $Li_2Y$  ( $Y$  は上記で定義した通りである) を調製するために使用される前駆体、及び時として、前駆体の不純物又は前駆体 (例えば、 $Li_3PS_4$ ) の副反応により形成される生成物に由来し得る不純物相から主になる。上記で定義した第1の態様による固体材料の調製の詳細に関しては、本開示の第2の態様の文脈において、以下に提示されている情報を参照されたい。

【0059】

或る特定の場合において、上記で定義した第1の態様による固体材料は、多結晶性粉末の形態、又は単結晶の形態である。

【0060】

上記で定義した第1の態様による結晶性固体材料は、立方体空間群  $F-43m$  を特徴とするアルジロダイト構造を有する。アルジロダイト構造は、一般に、当分野で既知の粉末XRD測定によって決定される。詳細は、実施例のセクションに記載されている。

【0061】

10

20

30

40

50

上記で定義した第1の態様による固体材料は、各場合において、25の温度で、0.1 mS/cm以上、好ましくは1 mS/cm以上、さらに好ましくは10 mS/cm以上のイオン伝導性を有する。イオン伝導性は、電気化学インピーダンス分光法によって開発された電池材料の分野において既知の通常の様式で決定される（詳細に関しては、以下の実施例のセクションを参照されたい）。

【0062】

上記で定義した、第1の態様による好ましい固体材料は、上に開示されている特定の好ましい特徴の1つ又は複数を有するものである。

【0063】

第2の態様によれば、上記で定義した第1の態様による固体材料を得るための方法が提供される。前記方法は、次の工程：

(a) 以下の前駆体

- (1) リチウムの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうち1つ以上、
- (2) リンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうち1つ以上、
- (3) 1つ以上の化合物  $LiX$ （式中、 $X$ はF、Cl、Br及びIから選択される

）、

(4)  $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択される少なくとも3個且つ6個以下のカチオンの金属酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物からなる群から選択される化合物、

(5) 任意に、元素の形態のS、Se及びTeの1つ以上を含む反応混合物を提供する工程であって、

前記反応混合物において、あらゆる元素のモル比が、親組成

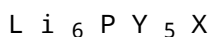


（式中、 $X$ は、Cl、Br及びIから選択される1つ以上であり、そして $Y$ は、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上であり、

式中、Pの10～90原子%は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群からのカチオンによって置換されている）

に由来する組成と一致するように選択される、工程、

(b) 前駆体を反応させて、親組成



（式中、 $X$ は、F、Cl、Br及びIから選択される1つ以上であり、そして $Y$ は、O、S、Se及びTeから選択される1つ以上であり、

式中、Pの10～90原子%は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群からのカチオンによって置換されており、

前記基の少なくとも3個且つ6個以下の異なるカチオンが存在する）に由来する組成を有する固体材料を得る工程を含む。

【0064】

上記で定義した第2の態様による方法の工程a)では、工程b)において形成される反応生成物のための前駆体を含む反応混合物が提供される。前記前駆体は、以下

- (1) リチウムの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうち1つ以上、
- (2) リンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうち1つ以上、
- (3) 1つ以上の化合物  $LiX$ （式中、 $X$ はF、Cl、Br及びIから選択される）、
- (4)  $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ から

なる群から選択される少なくとも3個且つ6個以下のカチオンの金属酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物からなる群から選択される化合物、

(5) 任意に、元素の形態のS、Se及びTeの1つ以上である。

【0065】

好ましくは、工程(a)で提供される前記反応混合物は、上記で定義した前駆体(1)

～(4)、又は前駆体(1)～(5)からなる。

【0066】

好ましくは、工程(a)で提供される前記反応混合物において、元素のモル比は、上記で定義した一般式(I)、好ましくは、上記で定義した一般式(II)、最も好ましくは、上記で定義した一般式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IId)及び(IId')の1つと一致する。

【0067】

式(I)による組成を有する固体材料を調製するために、前駆体(4)は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択される少なくとも3個且つ6個以下の金属カチオンの金属酸化物、硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる群から選択される化合物を含む、又はこれらからなる。

【0068】

式(II)による組成を有する固体材料を調製するために、前駆体(4)は、 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、 $Sb^{5+}$ 及び $W^{6+}$ からなる群から選択される3個又は4個の金属カチオンの金属酸化物、硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる群から選択される化合物を含む、又はこれらからなる。

【0069】

或る特定の好ましい方法では、

前記前駆体(1)は $Li_2S$ であり、及び/又は

前記前駆体(2)は $P_2S_5$ であり、及び/又は

前記前駆体(3)は $LiI$ であり、及び/又は

前記前駆体(4)は $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$ 及び $Sb_2S_3$ からなる群から選択され、

及び/又は前記前駆体(5)は元素状硫黄であるか、又は存在しない。

【0070】

式(IIa)又は(IIc)による組成を有する固体材料を調製するために、前駆体(4)は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、及び $Sb^{5+}$ からなる群から選択される3個のカチオンの金属酸化物、硫化物、セレン化物、又はテルル化物からなる群から選択される化合物を含む、又はこれらからなる。

【0071】

式(IIa')又は(IIc')による組成を有する固体材料を調製するために、

前駆体(1)は $Li_2S$ を含み、又は $Li_2S$ からなり、

前駆体(2)は $P_2S_5$ を含み、又は $P_2S_5$ からなり、

前駆体(3)は $LiI$ を含み、又は $LiI$ からなり、

前駆体(4)は $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$ 及び $Sb_2S_3$ からなる群から選択される3つの化合物を含み、又はこれらからなり、

前駆体(5)は元素状硫黄を含み、又は元素状硫黄からなり、又は元素状硫黄は存在しない。

【0072】

式(IIa'')又は(IIc'')による組成を有する固体材料を調製するために、

前駆体(1)は $Li_2S$ を含み、又は $Li_2S$ からなり、

前駆体(2)は $P_2S_5$ を含み、又は $P_2S_5$ からなり、

前駆体(3)は $LiI$ を含み、又は $LiI$ からなり、

前駆体(4)は $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 及び $Sb_2S_3$ を含み、又はこれらからなり、

前駆体(5)は元素状硫黄を含み、又は元素状硫黄からなり、又は元素状硫黄は存在しない。

【0073】

式(IIb)又は(II d)による組成を有する固体材料を調製するために、前駆体(4)は、 $Si^{4+}$ 、 $Ge^{4+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、及び $Sb^{5+}$ のすべての酸化物、硫化物、セレン

化物、又はテルル化物からなる群から選択される化合物を含む、又はこれらからなる。

【0074】

式( I I b' )又は( I I d' )による組成を有する固体材料を調製するために、

前駆体( 1 )は  $Li_2S$  を含み、又は  $Li_2S$  からなり、

前駆体( 2 )は  $P_2S_5$  を含み、又は  $P_2S_5$  からなり、

前駆体( 3 )は  $LiI$  を含み、又は  $LiI$  からなり、

前駆体( 4 )は  $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$  及び  $Sb_2S_3$  を含み、又はこれらからなり、そして

前駆体( 5 )は元素状硫黄を含み、又は元素状硫黄からなり、又は元素状硫黄は存在しない。

10

【0075】

上記に定義した方法の工程( a )において、反応混合物は、前駆体の混合によって得られる。前駆体の混合は、前駆体を一緒に粉砕することによって行ってよい。粉砕は、任意の好適な手段を使用して行うことができる。

【0076】

工程( a )において、保護ガス雰囲気下で任意の処理を行うことが有用である。

【0077】

上記で定義した方法の工程( b )において、前駆体を反応させて、上記で定義した固体材料を得る。換言すれば、工程( b )において、反応混合物中の前駆体を互いに反応させて、一般式( I )による組成を有する固体材料を得る。前駆体の反応は、例えば熱化学的処理又はメカノケミカル処理によって達成してよい。

20

【0078】

本発明による方法の第1の好ましい代替では、工程( b )における前駆体の反応は、熱化学的処理によって達成される。このような方法は次の工程：

( a ) 上記で定義した前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、

( b 1 ) 反応混合物を  $200 \sim 600$  の温度範囲で合計  $1 \sim 48$  時間以上の間熱処理して反応生成物を形成し、そして反応生成物を冷却して一般式( I )による組成を有する固体材料を得る工程を含む。

【0079】

30

工程( a )において提供される反応混合物は、ペレットに成形してもよく、これは、工程( b 1 )において熱処理する。するとペレット又は塊の形態の固体材料が得られ、これは、さらなる処理のために粉末に粉砕してもよい。

【0080】

方法工程( a )において調製した反応混合物を工程( b 1 )において熱処理して、前駆体が反応できるようにする。前記反応は、実質的に固体反応であると考えられ、すなわち反応混合物が固体状態で起こる。

【0081】

熱処理は、密閉容器中で行ってよい。密閉容器は、密封した石英管、又は熱処理の温度に耐えることができ且つ前駆体のいずれとの反応も受けない任意の他のタイプの入れ物、例えばガラス状炭素るつぼ又はタンタルるつぼでよい。

40

【0082】

工程( b 1 )において、反応混合物を  $200 \sim 600$  の温度範囲で合計  $1$  時間  $\sim 48$  時間の間熱処理して、反応生成物を形成してよい。より詳細には、工程( b 1 )において、反応混合物を  $350 \sim 550$  の温度範囲で合計  $5$  時間  $\sim 30$  時間の間、熱処理してよい。工程( b 1 )における熱処理は、真空下又は保護ガス雰囲気下で実施してよい。

【0083】

工程( b 1 )の熱処理の期間が完了したら、形成された反応生成物を冷却させる。このようにして、一般式( I )による組成を有する固体材料が得られる。反応生成物の冷却は、1分あたり  $1 \sim 10$  の冷却速度を使用して行ってよい。あるいは、冷却は、熱処理の

50

期間が完了した後に加熱を止めることによって達成される（いわゆる自然冷却）。

【0084】

本発明による方法の第2の好ましい代替では、工程（b）における前駆体の反応は、メカノケミカル処理によって達成される。このような方法は次の工程：

（a） 上記で定義した前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、

（b2） 固体反応混合物をメカノケミカル処理して一般式（I）による組成を有する固体材料を得る工程を含む。

【0085】

工程（b2）において、メカノケミカル処理は、メカノケミカル粉碎、例えばボールミルによって達成できる。メカノケミカル処理のための装置、例えばボールミル及びそれらの使用は、当該技術分野において一般に知られている。メカノケミカル処理は、好ましくは、100rpm～500rpmの回転速度で、15～30時間の期間にわたり実施される。或る特定の場合において、メカノケミカル処理を0.5時間～3時間、100rpm～300rpmの範囲の速度で行い、その後さらに12～29時間、400rpm～500rpmの速度で行う。

10

【0086】

ボールミルによって得られる反応生成物は、典型的には粉末の形態である。

【0087】

上記で定義した第2の好ましい代替による方法は、次の工程：

（c） メカノケミカル処理によって得た固体材料を、200～600の温度範囲で合計1～48時間の間アニーリングし、そしてアニーリングした固体材料を冷却する工程をさらに含んでもよい。

20

【0088】

工程（b1）でメカノケミカル処理によって得られた反応生成物のアニーリングは、同じ組成を有し、同じ様式（すなわち、同じ工程（a）及び（b2））だが工程（c）なしで調製された固体材料と比較して、X線回折パターンにおいて、より明確に規定された反射の存在によって示される結晶化度が増加する。

【0089】

好ましくは、工程（b2）で得られた粉末をペレットにプレスし、これを工程（c2）でアニーリングする。

30

【0090】

アニーリングは、密閉容器中で行ってよい。密閉容器は、密封した石英管、又はアニーリングの温度に耐えることができ且つ前駆体のいずれとの反応も受けない任意の他のタイプの入れ物、例えばガラス状炭素るつぼ又はタンタルるつぼでよい。

【0091】

工程（c）において、反応混合物を200～600の温度範囲で合計1時間～48時間の間、アニーリングしてよい。より詳細には、工程（c）において、反応混合物を350～550の温度範囲で合計5時間～30時間の間、アニーリングしてよい。工程（c）における熱処理は、真空下又は保護ガス雰囲気下で実施してよい。

40

【0092】

工程（c）の熱処理の期間が完了したら、形成された反応生成物を冷却させる。このようにして、一般式（I）による組成を有する固体材料が得られる。反応生成物の冷却は、1分あたり1～10の冷却速度を使用して、又は、例えば液体窒素中の急冷により、行ってよい。あるいは、冷却は、熱処理の期間が完了した後に加熱を止めることによって達成される（いわゆる自然冷却）。

【0093】

本明細書において定義した第2の態様による好ましい方法は、上に開示した特定の特徴の1つ以上を有するものである。

50

## 【0094】

上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料は、電気化学セル用の固体電解質として使用することができる。本明細書において、固体電解質は、電気化学セル用の固体構造体の構成要素を形成でき、前記固体構造体は、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。よって、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料は、カソード、アノード又はセパレータなどの、電気化学セル用の固体構造体を製造するために（必要に応じて、追加の構成要素と組み合わせて）使用することができる。

## 【0095】

よって本開示は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を、電気化学セル用の固体電解質として使用する方法をさらに提供する。本明細書において、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料は、上記で定義した一般式(I)による、好ましくは上記で定義した一般式(II)による、最も好ましくは上記で定義した一般式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IId)及び(IId')による組成を有してよい。上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法によって得られた、特定の及び好ましい固体材料に関して、同じことが、第1の態様の文脈において上に開示した通りにあてはまる。

## 【0096】

より詳細には、本開示は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を、電気化学セル用の固体構造体の構成要素として使用する方法であって、前記固体構造体がカソード、アノード及びセパレータからなる群から選択される、使用方法をさらに提供する。

## 【0097】

本開示の文脈において、放電中に正味の負電荷が発生する電極をアノードと呼び、そして放電中に正味の正電荷が発生する電極をカソードと呼ぶ。好適な電気化学的に活性なカソード材料及び好適な電気化学的に活性なアノード材料は、当分野において既知である。固体の電気化学セルのカソードは通常、活性なカソード材料の他に、さらなる構成要素として固体電解質を含む。同様に、固体の電気化学セルのアノードは通常、活性なアノード材料の他に、さらなる構成要素として固体電解質を含む。前記固体電解質は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料であってもよい。

## 【0098】

電気化学セルにおいて、セパレータは、カソードとアノードとを互いに電氣的に分離する。固体の電気化学セルでは、セパレータは固体電解質を含む。前記固体電解質は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料であってもよい。

## 【0099】

本開示は、電気化学セル用の固体構造体をさらに提供し、固体構造体は、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、電気化学セル用の固体構造体は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を含む。本明細書において、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料は、上記で定義した一般式(I)による、好ましくは上記で定義した一般式(II)による、最も好ましくは上記で定義した一般式(IIa)、(IIa')、(IIa'')、(IIb)、(IIb')、(IIc)、(IIc')、(IIc'')、(IId)及び(IId')の1つによる組成を有してよい。

## 【0100】

電気化学セル用、特に固体リチウム電池用の固体構造体の形態は、特に、電気化学セル

10

20

30

40

50

それ自体の形態に依存する。

【0101】

本開示は、電気化学セル用の固体構造体をさらに提供し、固体構造体は、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、電気化学セル用の固体構造体は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を含む。

【0102】

本開示は、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を含む電気化学セルをさらに提供する。前記電気化学セルでは、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料は、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1つ以上の固体構造体の構成要素を形成できる。

【0103】

上記で定義した電気化学セルは、以下の構成体

- ) 少なくとも1個のアノード、
- ) 少なくとも1個のカソード、
- ) 少なくとも1個のセパレータ

を含む再充電可能な電気化学セルであってよく、

3種の構成体の少なくとも1種は、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固体構造体であり、上記で定義した第1の態様による、又は上記で定義した第2の態様による方法により得られた固体材料を含む。

【0104】

好適な電気化学的に活性なカソード材料及び好適な電気化学的に活性なアノード材料は、当分野において既知である。上記の電気化学セルでは、アノード ) は、グラファイトカーボン、金属リチウム、又はアノード活性材料としてリチウムを含む金属合金を含んでよい。

【0105】

上記の電気化学セルは、アルカリ金属含有セル、特にリチウムイオン含有セルであってよい。リチウムイオン含有セルでは、電荷輸送は、 $Li^+$ イオンによって行われる。

【0106】

電気化学セルは、円盤様形状又はプリズム形状を有してよい。電気化学セルは、鋼製又はアルミニウム製とすることができる筐体を含むことができる。

【0107】

上記の複数の電気化学セルは、固体電極及び固体電解質の両方を有する、固体電池と組み合わせてもよい。本開示のさらなる態様は、電池、より詳細には、アルカリ金属イオン電池、特に、上記の少なくとも1種の電気化学セル、例えば上記の2種以上の電気化学セルを含むリチウムイオン電池を指す。上記の電気化学セルは、アルカリ金属イオン電池において、例えば直列で、又は並列で、相互に組み合わせてもよい。直列が好ましい。

【0108】

本明細書に記載の電気化学セル又は電池は、車、コンピュータ、パーソナルデジタルアシスタント、携帯電話、時計、ビデオカメラ、デジタルカメラ、温度計、計算機、ラップトップBIOS、通信機器又は車用遠隔キー、及び発電所用のエネルギー貯蔵装置などの定置型用途品 (stationary application) を作製又は作動させるために使用することができる。本開示のさらなる態様は、少なくとも1つの本発明の電池又は少なくとも1つの本発明の電気化学セルを用いることによる、車、コンピュータ、パーソナルデジタルアシスタント、携帯電話、時計、ビデオカメラ、デジタルカメラ、温度計、計算機、ラップトップBIOS、通信機器、車用遠隔キー、及び発電所用のエネルギー貯蔵装置などの定置型用途品を作製又は作動させる方法である。

【0109】

本開示のさらなる態様は、自動車車両、電気モータによって作動される自転車、ロボッ

ト、航空機（例えば、ドローンを含む無人航空機）、船舶又は定置型エネルギー貯蔵所における、上記の電気化学セルの使用方法である。

【0110】

本開示は、上記の少なくとも1つの本発明の電気化学セルを備える装置をさらに提供する。好ましいのはモバイル装置、例えば車両、例えば、自動車、自転車、航空機、又はボート又は船舶などの水上車両である。モバイル装置の他の例は、携帯用のもの、例えばコンピュータ、特にラップトップ、電話又は電動工具、例えば建設部門からの、特にドリル、電池駆動式スクリュードライバー又は電池駆動式タッカーである。

【0111】

本発明を、限定するものではない以下の実施例によってさらに例示する。

10

【実施例】

【0112】

1. 材料調製

すべての工程はアルゴン雰囲気下で行った。

【0113】

工程(a)において、前駆体  $Li_2S$  (99.99%、Sigma Aldrich社)、 $P_2S_5$  (99%、Sigma Aldrich社)、 $GeS_2$  (99.9%、GoodFellow社)、 $SiS_2$  (99.99%、GoodFellow社)、 $Sb_2S_3$  (99.99%、Alfa Aesar社)、 $S_8$  (99.99%、Sigma Aldrich社)、及び  $LiI$  (99.999%、Sigma Aldrich社) からなる4つの異なる反応混合物（総量約1.5g）を、ジルコニアミ粉碎ボール（直径10mm）10個を入れた70mLのジルコニア粉碎ジャーに入れた。前駆体の化学量論比は、 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ 、 $Li_{6.342}P_{0.5}Si_{0.166}Ge_{0.166}Sb_{0.166}S_5I$  及び  $Li_{6.171}P_{0.75}Si_{0.083}Ge_{0.083}Sb_{0.083}S_5I$  から選択される組成と一致するように選択した。

20

【0114】

比較のため、 $P_2S_5$  を除く上記の前駆体からなる反応混合物を提供した。ここで、前駆体の化学量論比は、組成  $Li_{6.7}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sb_{0.33}S_5I$  と一致するように選択した。

【0115】

前駆体の反応はメカノケミカル処理によって達成した。よって工程(b)において、反応混合物を1時間250rpmで粉碎し、それから回転速度を450rpmに上げて、粉碎をさらに20時間続けた。

30

【0116】

回収した粉末を3tでペレット（約300mg、直径10mm）にプレスし、石英アンプルに真空封入（ $10^{-3}$  bar）した。アンプルは、動的真空（ $10^{-3}$  mbar）下、ヒートガンを用いて500 で10分間予備乾燥し、微量の水分を避けた。

【0117】

その後、試料を400 で24時間アニーリングした（工程(c)、加熱冷却速度は5 /分）。冷却速度は自然冷却に相当した。

40

【0118】

組成  $Li_{6.7}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sb_{0.33}S_5I$ （本発明によるものではない）を有する試料、及び組成  $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$  を有する追加試料を、500 で24時間アニーリングした（工程(c)、加熱及び冷却速度は5 /分）。

【0119】

組成  $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$  については、アニーリングなしで追加試料を調製した（工程(c)）。

【0120】

組成  $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$  については、工程

50

(c)における以下の代替冷却条件(48時間にわたる徐冷、又は液体窒素中での急冷)の影響を調べるため、追加試料を調製した。

【0121】

2. 構造解析

粉末X線回折(XRD)測定は、STADI P回折計(STOE)で、Mo-K $\alpha$ 1放射( $\lambda = 0.70931715$  Å)、及び環状コリメーターを装備したMythen1k検出器(Dectris社)を用いて室温で行った。試料はアルゴン雰囲気下、ホウケイ酸キャピラリー(内径0.48mm、及び壁厚0.01mm、Hilgenberg社)に封入した。

【0122】

一般式 $Li_{(6+m)}P_{(1-3n)}Si_nGe_nSb_nS_5I$ による組成を有する3つの異なる材料は、いわゆる立方晶アルジロダイト構造を示す典型的な単相XRDパターンを示した(図1a)。さらに、リンの含有量が減少するにつれて、2 $\theta$ 角が低くなるような反射の漸進的なシフトが観察され(図1b)、異なるカチオン性置換基(P、Si、Ge及びSb)の間に固溶体が存在することを示した。

【0123】

組成 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ の材料について、アニーリングなし(工程(c)なし)で得られた試料と、アニーリングし(工程(c))その後自然冷却させた試料のXRDパターンを比較した。アニーリング後、XRDパターンの反射はより明確に規定され、アニーリングなしでボール粉砕した後よりも結晶性が向上したことを示した(図2)。

【0124】

冷却条件(自然冷却、又は急冷による冷却、又は48時間にわたる徐冷)は、 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ のXRDパターンに大きな影響を示さなかった。

【0125】

図3は、 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ 及び $Li_{6.7}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sb_{0.33}S_5I$ (いずれも500°Cでアニーリングした)のXRDパターンを示す(図3参照)。格子部位(親材料 $Li_6PS_5I$ ではリンが占める)に4つの異なる元素(P、Si、Ge、Sb)を有する $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$ のXRDパターンは、微量の抽出物(educt) $LiI$ 及び $Li_2S$ のみを有する単一相を示した。格子部位(親材料 $Li_6PS_5I$ ではリンが占める)に3つの異なる元素(Si、Ge、Sb)を有する $Li_{6.7}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sb_{0.33}S_5I$ のXRDパターンは、 $LiSbS_2$ 及びいくつかの未知の相を含む複数の相を示した。よって格子部位(親材料 $Li_6PS_5I$ ではリンが占める)に4つの異なる元素(P、Si、Ge、Sb)が存在することでエントロピーが安定化し、単一相が得られると考えられる。

【0126】

3. イオン伝導性

電気化学インピーダンス分光法(EIS)は、2つのステンレス鋼プランジャー及び内径10mmのPEEKスリーブを含む特注の2電極セルを用いて測定した。約150mgの粉末をセルに導入し、3tで3分間プレスした(すなわちコールドプレス)。EISは、SP-200ポテンショスタット(Biologic社)を用いて、室温で20mVの電圧振幅で0.1Hzから7MHzまで測定した。測定中は2tの外部圧力を適用した。

【0127】

結果を以下の表1に示す。

【0128】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

材料組成	調製（詳細は上記セクション I 参照）	25°Cでのイオン伝導性/ mS/cm <sup>-1</sup>
Li <sub>6.171</sub> P <sub>0.75</sub> Si <sub>0.083</sub> Ge <sub>0.083</sub> Sb <sub>0.083</sub> S <sub>5</sub> I	メカノケミカル処理と後続するアニーリング及び自然冷却	0.063
Li <sub>6.345</sub> P <sub>0.5</sub> Si <sub>0.166</sub> Ge <sub>0.166</sub> Sb <sub>0.083</sub> S <sub>5</sub> I		1.89
Li <sub>6.5</sub> P <sub>0.25</sub> Si <sub>0.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.25</sub> S <sub>5</sub> I		10.7
Li <sub>6.5</sub> P <sub>0.25</sub> Si <sub>0.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.25</sub> S <sub>5</sub> I	メカノケミカル処理と後続するアニーリング及び急冷	7.0
Li <sub>6.5</sub> P <sub>0.25</sub> Si <sub>0.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> Sb <sub>0.25</sub> S <sub>5</sub> I	メカノケミカル処理と後続するアニーリング及び徐冷	5.2

10

【 0 1 2 9 】

表 1 に示されるデータから、以下の傾向が分かる。

【 0 1 3 0 】

一般式  $Li_{(6+m)}P_{(1-3n)}Si_nGe_nSb_nS_5I$  による組成を有する 3 つの異なる材料について、イオン伝導性はリンの含有量が減少するにつれて増加する。

【 0 1 3 1 】

驚くべきことに、冷却条件（自然冷却、又は急冷による冷却、又は 48 時間にわたる徐冷）は、 $Li_{6.5}P_{0.25}Si_{0.25}Ge_{0.25}Sb_{0.25}S_5I$  のイオン伝導性に大きな影響を与えるようである。よって、自然冷却（冷却速度毎分約 5 ）は、急冷及び徐冷の両方に比べて有利なようである。

20

【 図 面 】

【 図 1 】

図 1 a

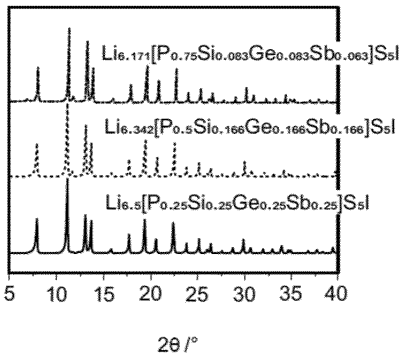
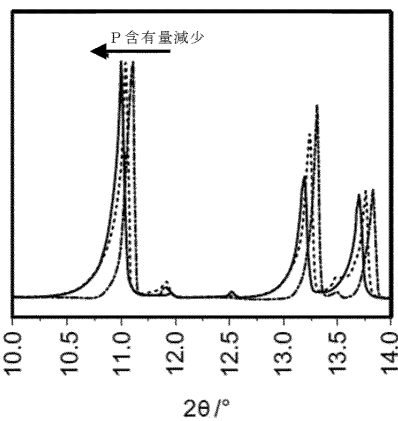
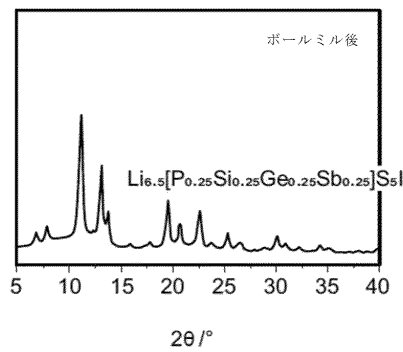


図 1 b



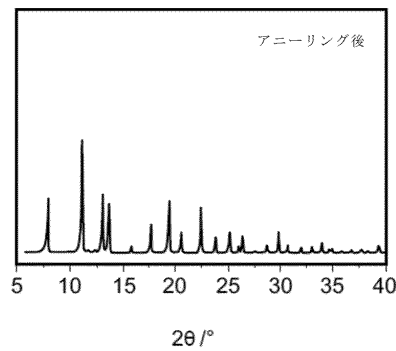
【 図 2 】

図 2



30

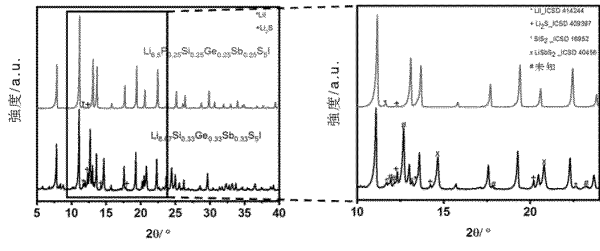
40



50

【 3 】

3



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和5年10月13日(2023.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式( I I c )

10

$L i_6 + m P_1 - 3 n M 1 ( z 1 ) + n M 2 ( z 2 ) + n M 3 ( z 3 ) + n Y_5 X$  ( I I c )

( 式中、

X は、F、Cl、Br 及び I から選択され、

Y は、O、S、Se 及び Te から選択され、

$M 1 ( z 1 ) + \sim M 3 ( z 3 ) +$  は、 $S i^{4+}$ 、 $G e^{4+}$ 、 $S n^{4+}$  及び  $S b^{5+}$  からなる群から選択され、

n は、0.05 ~ 0.3 の範囲の数であり、

そして  $m = 5 - [ 5 * ( 1 - x ) + n * ( z 1 + z 2 + z 3 ) ]$  である )

による組成を有する、固体材料。

【請求項2】

20

X が I である、又は Y が S である、請求項 1 に記載の固体材料。

【請求項3】

X が I である、及び Y が S である、請求項 1 に記載の固体材料。

【請求項4】

n が 0.2 ~ 0.28 の範囲の数である、請求項 1 に記載の固体材料。

【請求項5】

$M 1 ( z 1 ) +$  が  $S i^{4+}$  であり、 $M 2 ( z 2 ) +$  が  $G e^{4+}$  であり、そして  $M 3 ( z 3 ) +$  が  $S b^{5+}$  であり、X が I (ヨウ素) であり、そして Y が S である、請求項 1 に記載の固体材料。

【請求項6】

30

前記材料がアルジロナイト構造を有する結晶相を含む、請求項 1 に記載の固体材料。

【請求項7】

請求項 1 に記載の固体材料の製造方法であって、次の工程：

( a ) 以下の前駆体

( 1 ) リチウムの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうちの一つ以上、

( 2 ) リンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物のうちの一つ以上、

( 3 ) 一つ以上の化合物  $L i X$  ( 式中、X は F、Cl、Br 及び I から選択される

)、

( 4 )  $S i^{4+}$ 、 $G e^{4+}$ 、 $S n^{4+}$ 、及び  $S b^{5+}$  からなる群から選択される少なくとも3個且つ6個以下のカチオンの酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物からなる群から選択される化合物、

40

( 5 ) 任意に、元素の形態の S、Se 及び Te の一つ以上

を含む反応混合物を提供する工程であって、

前記反応混合物において、あらゆる元素のモル比が式( I I c )と一致するように選択される、工程、

( b ) 前駆体を反応させて、式( I I c )による組成を有する固体材料を得る工程を含む、方法。

【請求項8】

請求項 7 に記載の方法であって、工程 ( a ) において

前記前駆体 ( 1 ) が  $L i_2 S$  であり、及び / 又は

50

前記前駆体(2)が $P_2S_5$ であり、及び/又は  
 前記前駆体(3)が $LiI$ であり、及び/又は  
 前記前駆体(4)が $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS_2$ 及び $Sb_2S_3$ からなる群から選択され、及び/又は  
 前記前駆体(5)が元素状硫黄であるか、又は存在しない、  
 方法。

【請求項9】

請求項7に記載の方法であって、工程(a)において

前記前駆体(1)が $Li_2S$ からなり、

前記前駆体(2)が $P_2S_5$ からなり、

前記前駆体(3)が $LiI$ からなり、

前記前駆体(4)が $SiS_2$ 、 $GeS_2$ 、及び $Sb_2S_3$ からなり、

前記前駆体(5)が元素状硫黄からなる、又は存在しない、

方法。

10

【請求項10】

請求項7に記載の方法であって、以下の工程、

(a) 請求項7で定義されている前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、  
 (b1) 前記反応混合物を200 ~ 600 の温度範囲で合計1 ~ 48時間以上の間熱処理して反応生成物を形成し、そして前記反応生成物を冷却して式(IIC)による組成を有する固体材料を得る工程

を含む方法。

20

【請求項11】

請求項7に記載の方法であって、以下の工程、

(a) 請求項7で定義されている前駆体を含む固体反応混合物を調製又は提供する工程、

(b2) 前記固体反応混合物をメカノケミカル処理して、式(IIC)による組成を有する固体材料を得る工程

を含む方法。

【請求項12】

請求項11に記載の方法であって、以下の工程、

(c) メカノケミカル処理によって得た前記固体材料を、200 ~ 600 の温度範囲で合計1 ~ 48時間の間アニーリングし、そしてアニーリングした固体材料を冷却する工程

をさらに含む方法。

30

【請求項13】

電気化学セル用の固体構造体であって、該固体構造体がかソード、アノード及びセパレータからなる群から選択され、請求項1又は2に記載の固体材料を含む、電気化学セル用の固体構造体。

【請求項14】

請求項1に記載の固体材料を含む電気化学セル。

40

【請求項15】

請求項14に記載の電気化学セルであって、請求項1に記載の固体材料が請求項13に定義された固体構造体の構成要素である、電気化学セル。

50

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No <b>PCT/EP2022/086072</b>
--

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. <b>C01D15/04</b>	<b>H01M4/00</b>	<b>H01M10/00</b>
<b>ADD.</b>	<b>C01B25/30</b>	<b>C01B25/39</b>
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C01D H01M C01B</b>		
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) <b>EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>Y</b>	<b>OHNO SANEYUKI ET AL: "Further Evidence for Energy Landscape Flattening in the Superionic Argyrodites Li<sub>6+x</sub>P<sub>1-x</sub>M<sub>5</sub>I (M = Si, Ge, Sn)", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 31, no. 13, 11 June 2019 (2019-06-11), pages 4936-4944, XP055928049, US, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b01857 Retrieved from the Internet: URL:https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemmater.9b01857 page 4936 - page 4942; figures -----</b>	<b>1-15</b>
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <b>13 March 2023</b>	Date of mailing of the international search report <b>21/03/2023</b>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Doslik, Natasa</b>	

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

page 1 of 2

10

20

30

40



## フロントページの続き

,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

ルーエ , カイザーシュトラッセ 1 2

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(74)代理人 100167106

弁理士 倉脇 明子

(74)代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74)代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(74)代理人 100185915

弁理士 長山 弘典

(72)発明者 リン , チン

ドイツ、7 6 1 3 1 カールスルーエ、カイゼルシュトラッセ 1 2

(72)発明者 シュトラウス , フロリアン

ドイツ、7 6 1 3 1 カールスルーエ、カイゼルシュトラッセ 1 2

(72)発明者 ブレツェジンスキー , トルシュテン

ドイツ、7 6 1 3 1 カールスルーエ、カイゼルシュトラッセ 1 2

(72)発明者 コンドラコフ , アレクサンドル

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

F ターム ( 参考 ) 4G072 AA20 BB05 GG01 GG03 HH02 JJ28 JJ30 MM01 MM02 MM36  
RR07 RR13 UU30

5G301 CA08 CA16 CA19 CA22 CA23 CA26 CA27 CA30 CD01

5H029 AJ01 AK00 AL00 AM12 HJ02