

(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
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/188913 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048473

(22) 国際出願日: 2019年12月11日(11.12.2019)

(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 2019-048882 2019年3月15日(15.03.2019) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207

大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 久保 敬(KUBO Takashi). 浅野 哲也(ASANO Tetsuya). 宮崎 晃暢(MIYAZAKI Akinobu). 酒井 章裕(SAKAI Akihiro).

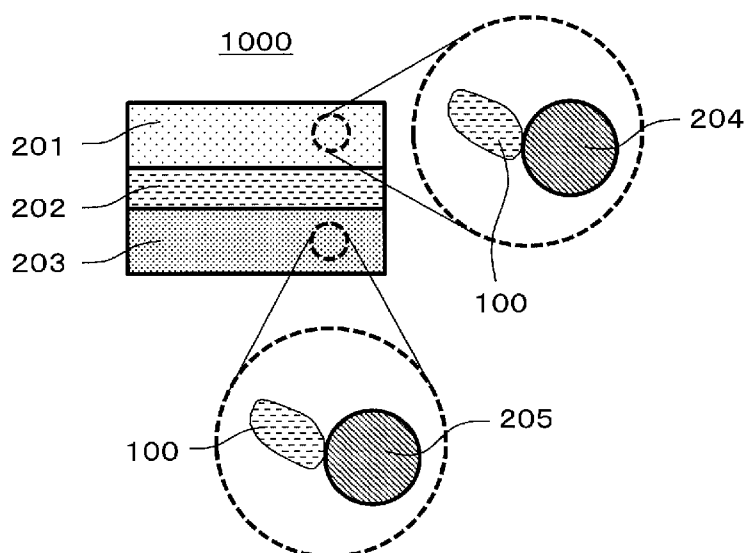
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニックIPマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質材料およびこれを用いた電池

[図1]



(57) Abstract: The present disclosure provides a solid electrolyte material which has high lithium ion conductivity. A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, Zr, Y, M and X. M represents at least one element that is selected from the group consisting of Al, Ga, In, Sc and Bi. X represents at least one element that is selected from the group consisting of Cl and Br.

(57) 要約: 本開示は、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を提供する。本開示による固体電解質材料は、Li、Zr、Y、M、およびXを含む。Mは、Al、Ga、In、Sc、およびBiからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。Xは、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

[続葉有]



WO 2020/188913 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料およびこれを用いた電池

技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料およびこれを用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1は、硫化物固体電解質材料が用いられた全固体電池を開示している。

[0003] 特許文献2は、組成式 $Li_{6-3z}Y_zX_6$ ($0 < z < 2$ 、 $X = Cl$ または Br) により表される固体電解質材料を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-129312号公報

特許文献2：国際公開第2018/025582号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示の目的は、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の固体電解質材料は、 Li 、 Zr 、 Y 、 M 、および X を含み、 M は、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、および Bi からなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、かつ X は、 Cl および Br からなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

発明の効果

[0007] 本開示は、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を提供する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図2]図2は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられる加圧成形ダイス300の模式図を示す。

[図3]図3は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定結果を示すC o l e - C o l e 線図のグラフである。

[図4]図4は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施形態が、図面を参照しながら説明される。

[0010] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、L i、Z r、Y、M、およびXを含む。Mは、A l、G a、I n、S c、およびB iからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。Xは、C lおよびB rからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。第1実施形態による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0011] 第1実施形態による固体電解質材料は、充放電特性に優れた電池を得るために用いられ得る。当該電池の例は、全固体二次電池である。

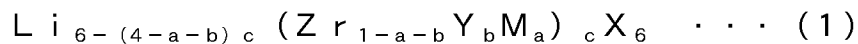
[0012] 第1実施形態による固体電解質材料には、硫黄が含まれないことが望ましい。硫黄を含有しない固体電解質材料は、大気に暴露されても、硫化水素が発生しないので、安全性に優れる。特許文献1に開示された硫化物固体電解質材料は、大気に曝露されると、硫化水素が発生し得ることに留意せよ。

[0013] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、L i、Z r、Y、M、およびXからなってもよい。「第1実施形態における固体電解質材料が、実質的に、L i、Z r、Y、M、およびXからなる」とは、第1実施形態による固体電解質材料において、固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、L i、Z r、Y、M、およびXの物質量の合計のモル比が、90%以上であることを意味する。一例として、当該モル比は95%以上であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、L i、Z r、Y、M、およびXのみからなってもよい。このような固体電解質材料は、高

リチウムイオン伝導度を有する。

第1実施形態による固体電解質材料は、不可避免的に混入される元素を含有していてもよい。当該元素の例は、水素、窒素、または酸素である。このような元素は、固体電解質材料の原料粉、または、固体電解質材料を製造あるいは保管するための雰囲気中に存在し得る。

[0014] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(1)により表される材料であってもよい。



ここで、以下の数式

$$a > 0、$$

$$b > 0、$$

$$(a + b) < 1、および$$

$$0 < c < 1.5$$

が充足される。

式(1)により表される材料は、高いリチウムイオン伝導度を有する。当該固体電解質材料は、硫黄を含有しないので、安全性に優れる。

[0015] 固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、数式： $0.01 \leq a \leq 0.4$ 、が充足されてもよく、あるいは数式： $0.05 \leq a \leq 0.4$ 、が充足されてもよい。固体電解質材料のリチウムイオン伝導性をさらに高めるために、数式： $0.01 \leq a \leq 0.2$ 、が充足されてもよく、あるいは数式： $0.05 \leq a \leq 0.2$ 、が充足されてもよい。

[0016] 固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、数式： $0.9 \leq c \leq 1.2$ 、が充足されてもよい。固体電解質材料のイオン伝導性をさらに高めるために、数式： $1.0 \leq c \leq 1.2$ 、が充足されてもよい。

[0017] 固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を高めるために、Mは、Al、Ga、In、Sc、およびBiからなる群より選択される一種の元素であって

もよい。

[0018] 固体電解質材料のリチウムイオン伝導性を高めるために、Mは、Al、Ga、およびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素であってもよい。低コスト化のために、Mは、Alであってもよい。

[0019] 第1実施形態による固体電解質材料は、結晶質であってもよく、あるいは非晶質であってもよい。

[0020] 第1実施形態による固体電解質材料の形状は、限定されない。当該形状の例は、針状、球状、または楕円球状である。第1実施形態による固体電解質材料は、粒子であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料は、ペレットまたは板の形状を有するように形成されてもよい。

[0021] イオン伝導度をさらに高め、かつ活物質のような他の材料との良好な分散状態を形成するために、第1実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、第1実施形態による固体電解質材料は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。望ましくは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。メジアン径は、体積基準の粒度分布における累積体積が50%に等しい場合の粒径を意味する。体積基準の粒度分布は、レーザー回折散乱法または画像解析装置により測定され得る。

[0022] 固体電解質材料と活物質との良好な分散状態を形成するために、第1実施形態による固体電解質材料は、活物質よりも小さいメジアン径を有していてもよい。

[0023] 第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、下記の方法により、製造される。

[0024] 目的とする組成の配合比となるような、ハロゲン化物の原料粉を用意する。一例として、 $\text{Li}_{2.22}(\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.2})_{1.05}\text{Cl}_6$ を作製する場合には、 LiCl 原料粉、 ZrCl_4 原料粉、 YCl_3 原料粉、および AlCl_3 原料粉（すなわち、4種のハロゲン化物の原料粉）が、 $2.22 : 0.63 : 0.21 : 0.21$ の $\text{LiCl} : \text{ZrCl}_4 : \text{YCl}_3 : \text{AlCl}_3$ モル比

となるように用意される。合成過程において生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調整されたモル比で原料粉は混合されてもよい。

[0025] 原料粉は、遊星型ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に（すなわち、メカノケミカルミリング処理の方法により）互いに反応し、反応物が得られる。反応物は、真空中または不活性雰囲気中で焼成されてもよい。あるいは、原料粉の混合物が、真空中または不活性雰囲気中で焼成され、反応物を得てもよい。焼成は、 100°C 以上 650°C 以下で、1時間以上行われてもよい。

[0026] これらの方法により、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。

[0027] （第2実施形態）

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

[0028] 第2実施形態による電池は、正極、電解質層、および負極を備える。電解質層は、正極および負極の間に配置されている。

[0029] 正極、電解質層、および負極からなる群より選択される少なくとも1つは、第1実施形態による固体電解質材料を含有する。

[0030] 第2実施形態による電池は、優れた充放電特性を有する。

[0031] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0032] 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の間に配置されている。

[0033] 正極201は、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100を含有する。

[0034] 電解質層202は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含有する。

[0035] 負極203は、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100を含有する。

[0036] 固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含有する粒子である。第1実施形態による固体電解質材料を主たる

成分として含む粒子とは、最も多く含まれる成分が第1実施形態による固体電解質材料である粒子を意味する。固体電解質粒子100は、第1実施形態による固体電解質材料からなる粒子であってもよい。

[0037] 正極201は、リチウムイオンのような金属イオンを吸蔵かつ放出可能な材料を含有する。正極201は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子204）を含有する。

[0038] 正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシフッ化物、遷移金属オキシ硫化物、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、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ または LiCoO_2 である。

[0039] 正極活物質粒子204は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質粒子204が $0.1\mu\text{m}$ 以上のメジアン径を有する場合、正極201において、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。これにより、電池が高い充放電特性を有する。正極活物質粒子204が $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、正極活物質粒子204内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

[0040] 正極活物質粒子204は、固体電解質粒子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、正極活物質粒子204および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。

[0041] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極201において、正極活物質粒子204の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する正極活物質粒子204の体積の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。

[0042] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極201は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0043] 電解質層202は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、

固体電解質材料である。電解質層202は、固体電解質層であってもよい。電解質層202に含まれる固体電解質材料は、第1実施形態による固体電解質材料であってもよい。

[0044] 電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料のみから構成されていてもよい。

[0045] 電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料のみから構成されていてもよい。第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、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つの元素である。

[0046] 以下、第1実施形態による固体電解質材料は、第1固体電解質材料と呼ばれる。第1実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料は、第2固体電解質材料と呼ばれる。

[0047] 電解質層202は、第1固体電解質材料だけでなく、第2固体電解質材料をも含有してもよい。このとき、第1固体電解質材料および第2固体電解質材料は、均一に分散していてもよい。

[0048] 第1固体電解質材料からなる層および第2固体電解質材料からなる層が、電池1000の積層方向に沿って、順に積層されてもよい。

[0049] 電解質層202は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が $1\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する場合、正極201および負極203が短絡しにくくなる。電解質層202が $100\mu\text{m}$ 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0050] 負極203は、リチウムイオンのような金属イオンを吸蔵かつ放出可能な材料を含有する。負極203は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子205）を含有する。

[0051] 負極活物質の例は、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。

[0052] 負極活物質粒子205は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質粒子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、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質粒子205が $100\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有する場合、負極活物質粒子205内のリチウム拡散速度が向上する。これにより、電池が高出力で動作し得る。

[0053] 負極活物質粒子205は、固体電解質粒子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、負極活物質粒子205および固体電解質粒子100が良好に分散し得る。

[0054] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極203において、負極活物質粒子205の体積および固体電解質粒子100の体積の合計に対する負極活物質粒子205の体積の比は、 0.30 以上 0.95 以下であってもよい。

[0055] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極203は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0056] 正極201、電解質層202、および負極203からなる群より選択される少なくとも1つは、イオン伝導性、化学的安定性、および電気化学的安定性を高める目的で、第2固体電解質材料を含有してもよい。

[0057] 第2固体電解質材料は、硫化物固体電解質であってもよい。

[0058] 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。

[0059] 第2固体電解質材料は、酸化物固体電解質であってもよい。

[0060] 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。

[0061] 第2固体電解質材料は、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0062] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{Y}_r\text{Z}_6$ により表される化合物である。ここで、 $p+m'+q+3r=6$ 、および $r>0$ 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つの元素である。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種の元素である。m' の値は、Me の価数を表す。

[0063] 「半金属元素」は、B、Si、Ge、As、Sb、および Te を表す。

[0064] 「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族中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）を表す。

[0065] 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つの元素であってもよい。

[0066] ハロゲン化物固体電解質の例は、 Li_3YCl_6 または Li_3YBr_6 である。

- [0067] 第2固体電解質材料は、有機ポリマー固体電解質であってもよい。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 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。あるいは、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。
- [0071] 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する目的で、非水電解質液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。
- [0072] 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。非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、または1,3-ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒の例は、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。あるいは、これらから選択される2種以上の非水溶媒の混合物が使用されてもよい。

[0073] 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。あるいは、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 ／リットル以上かつ 2 mol/l ／リットル以下であってもよい。

[0074] 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。

[0075] 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) プリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒ヘテロ環芳香族カチオン
 である。

[0076] 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。

[0077] イオン液体はリチウム塩を含有していてもよい。

[0078] 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する目的で、結着剤を含有しているもよい。

[0079] 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た 2 種以上の材料の共重合体である。上記の材料から選択された 2 種以上の混合物が結着剤として使用されてもよい。

[0080] 正極 201 および負極 203 から選択される少なくとも 1 つは、電子伝導性を高める目的で、導電助剤を含有しているもよい。

[0081] 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、
- (i i) アセチレンブラックまたはケッチェンブラックのようなカーボンブラック類、
- (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ィスカー類、

(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、導電助剤として、上記の(i)または(i i)が使用されてもよい。

[0082] 第2実施形態による電池の形状の例は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、または積層型である。

[0083] (実施例)

以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0084] (実施例1)

[固体電解質材料の作製]

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気（以下、「アルゴン雰囲気」と呼ばれる）中で、原料粉として LiCl 、 ZrCl_4 、 YCl_3 、および AlCl_3 が、2.22 : 0.63 : 0.21 : 0.21の $\text{LiCl} : \text{ZrCl}_4 : \text{YCl}_3 : \text{AlCl}_3$ モル比となるように用意された。これらの原料粉は、乳鉢中で粉碎され、混合された。このようにして、混合粉を得た。遊星型ボールミルを用い、12時間、600rpmで混合粉はミリング処理した。このようにして、実施例1による固体電解質材料の粉末が得られた。実施例1による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{2.22}(\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.2})_{1.05}\text{Cl}_6$ により表される組成を有していた。

[0085] 実施例1による固体電解質材料の単位重量あたりのLi含有量は、原子吸光分析法により測定された。実施例1による固体電解質材料の単位重量あたりのZr含有量、Y含有量、およびAl含有量は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定された。これらの測定結果から得られたLi、Zr、Y、およびAlの含有量をもとに、 $\text{Li} : \text{Zr} : \text{Y} : \text{Al}$ のモル比が算出された。その結果、実施例1による固体電解質材料は、2.22 : 0.6

3 : 0. 21 : 0. 21 の Li : Zr : Y : Al モル比を有していた。

[0086] [イオン伝導度の評価]

図2は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられた加圧成形ダイス300の模式図を示す。

[0087] 加圧成形ダイス300は、枠型301、パンチ下部302、およびパンチ上部303を具備していた。枠型301は、絶縁性のポリカーボネートから形成されていた。パンチ下部302およびパンチ上部303は、いずれも電子伝導性のステンレスから形成されていた。

[0088] 図2に示される加圧成形ダイス300を用いて、下記の方法により、実施例1による固体電解質材料のインピーダンスが測定された。

[0089] 乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料（図2において、固体電解質材料の粉末101に等しい）が加圧成形ダイス300に内部に充填された。加圧成形ダイス300の内部で、実施例1による固体電解質材料に、パンチ下部302およびパンチ上部303を用いて300MPaの圧力が印加された。

[0090] 圧力が印加されたまま、パンチ下部302およびパンチ上部303を介して、周波数応答アナライザが搭載されたポテンショスタット（Princeton Applied Research社、VersaSTAT4）に接続された。電気化学的インピーダンス測定法により、室温において、実施例1による固体電解質材料のインピーダンスが測定された。

[0091] 図3は、実施例1による固体電解質材料のインピーダンス測定結果を示すCole-Cole線図のグラフである。

[0092] 図3において、複素インピーダンスの位相の絶対値が最も小さい測定点でのインピーダンスの実数値が、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導に対する抵抗値とみなされた。当該実数値については、図3において示される矢印 R_{SE} を参照せよ。当該抵抗値を用いて、以下の数式（2）に基づいて、イオン伝導度が算出された。

[0093] $\sigma = (R_{SE} \times S / t)^{-1} \dots (2)$

ここで、 σ はイオン伝導度である。Sは、固体電解質材料のパンチ上部303との接触面積（図2において、枠型301の中空部の面積に等しい）である。 R_{SE} は、インピーダンス測定における固体電解質材料の抵抗値である。 t は、固体電解質材料の厚み（図2において、固体電解質材料の粉末101から形成される層の厚みに等しい）である。

[0094] 22℃で測定された、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $2.09 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0095] [電池の作製]

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料およびLiCO₂O₂が、70：30の体積比率となるように用意された。これらの材料は、乳鉢中で混合され、混合物が得られた。

[0096] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、実施例1による固体電解質材料（100mg）、上述の混合物（11.80mg）、およびアルミニウム粉末（14.7mg）が、この順に積層され、積層体を得た。この積層体に300MPaの圧力が印加され、固体電解質層および第1電極が形成された。固体電解質層は、500μmの厚みを有していた。

[0097] 次に、固体電解質層に、金属In（厚さ：200μm）が積層され、積層体を得られた。この積層体に80MPaの圧力が印加され、第2電極が形成された。第1電極は正極であり、第2電極は負極であった。

[0098] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が、第1電極および第2電極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0099] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部が外気雰囲気から遮断され、密閉された。

[0100] このようにして、実施例1による電池が得られた。

[0101] [充放電試験]

図4は、実施例1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期放電特性は、下記の方法により、測定された。

[0102] 実施例1による電池は、25℃の恒温槽に配置された。

[0103] $72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で3.7Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が充電された。当該電流密度は、0.05Cレートに相当する。

[0104] 次に、 $72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で1.9Vの電圧に達するまで、実施例1による電池が放電された。当該電流密度は、0.05Cレートに相当する。

[0105] 充放電試験の結果、実施例1による電池は、0.71mAhの初期放電容量を有していた。

[0106] (実施例2～45)

実施例2～44では、原料粉として LiCl 、 ZrCl_4 、 YCl_3 、および MCl_3 が、 $\{6 - (4 - a - b)c\} : (1 - a - b)c : bc : ac$ の $\text{LiCl} : \text{ZrCl}_4 : \text{YCl}_3 : \text{MCl}_3$ モル比となるように用意された。

[0107] 実施例45では、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YCl_3 、 AlCl_3 、および ZrBr_4 が、1.74 : 0.48 : 0.21 : 0.21 : 0.63の $\text{LiI} : \text{LiBr} : \text{YCl}_3 : \text{AlCl}_3 : \text{ZrBr}_4$ モル比となるように用意された。

[0108] 上記の事項以外は、実施例1と同様にして、実施例2～45による固体電解質材料が得られた。

[0109] 実施例2～45による固体電解質材料のイオン伝導度が、実施例1と同様にして、測定された。測定結果は、表1および表2に示される。

[0110] 実施例2～45による固体電解質材料を用いて、実施例1と同様にして、電池が得られた。実施例2～45による電池は、実施例1と同様に、良好な充放電特性を有していた。

[0111] 実施例2～45による固体電解質材料のMおよびXの元素種、ならびに、a、b、およびcの値は、表1および表2に示される。

[0112] (比較例1)

比較例1では、原料粉として LiCl および YCl_3 が、3 : 1の $\text{LiCl} : \text{YCl}_3$ モル比となるように用意された。上記の事項以外は、実施例1と同様にして、比較例1による固体電解質材料が得られた。

[0113] 比較例 1 による固体電解質材料のイオン伝導度が、実施例 1 と同様にして測定された。その結果、22℃における、比較例 1 の固体電解質材料のイオン伝導度は、 $5.70 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0114] [表1]

	M	a	b	c	X	組成	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 1	Al	0.2	0.2	1.05	Cl	$\text{Li}_{2.22}(\text{Zr}_{0.6}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_{1.05}\text{Cl}_6$	2.09×10^{-3}
実施例 2	Al	0.05	0.1	1	Cl	$\text{Li}_{2.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Cl}_6$	9.91×10^{-4}
実施例 3	Al	0.05	0.45	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.45}\text{Al}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.19×10^{-3}
実施例 4	Al	0.05	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.22×10^{-3}
実施例 5	Al	0.05	0.85	1	Cl	$\text{Li}_{2.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.85}\text{Al}_{0.05}\text{Cl}_6$	6.91×10^{-4}
実施例 6	Al	0.1	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.07×10^{-3}
実施例 7	Al	0.1	0.4	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.40×10^{-3}
実施例 8	Al	0.15	0.35	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Cl}_6$	1.28×10^{-3}
実施例 9	Al	0.2	0.3	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.57×10^{-3}
実施例 10	Al	0.2	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.58×10^{-3}
実施例 11	Al	0.3	0.2	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{Cl}_6$	7.05×10^{-4}
実施例 12	Al	0.3	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Cl}_6$	7.94×10^{-4}
実施例 13	Al	0.33	0.33	1	Cl	$\text{Li}_{2.7}\text{Zr}_{0.33}\text{Y}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{Cl}_6$	8.61×10^{-4}
実施例 14	Al	0.4	0.1	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{Al}_{0.4}\text{Cl}_6$	9.71×10^{-4}
実施例 15	Al	0.4	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Cl}_6$	6.61×10^{-4}
実施例 16	Al	0.2	0.3	0.9	Cl	$\text{Li}_{2.85}(\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2})_{0.9}\text{Cl}_6$	7.35×10^{-4}
実施例 17	Al	0.2	0.3	1.01	Cl	$\text{Li}_{2.465}(\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.3})_{1.01}\text{Cl}_6$	1.66×10^{-3}
実施例 18	Al	0.2	0.5	1.01	Cl	$\text{Li}_{2.667}(\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.5})_{1.01}\text{Cl}_6$	1.58×10^{-3}
実施例 19	Al	0.2	0.3	1.03	Cl	$\text{Li}_{2.395}(\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.3})_{1.03}\text{Cl}_6$	1.65×10^{-3}
実施例 20	Al	0.2	0.5	1.03	Cl	$\text{Li}_{2.601}(\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.5})_{1.03}\text{Cl}_6$	1.63×10^{-3}
実施例 21	Al	0.2	0.3	1.05	Cl	$\text{Li}_{2.325}(\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2})_{1.05}\text{Cl}_6$	1.93×10^{-3}
実施例 22	Al	0.2	0.5	1.05	Cl	$\text{Li}_{2.535}(\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.5})_{1.05}\text{Cl}_6$	1.76×10^{-3}
実施例 23	Al	0.2	0.3	1.07	Cl	$\text{Li}_{2.255}(\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2})_{1.07}\text{Cl}_6$	1.52×10^{-3}
実施例 24	Al	0.2	0.5	1.07	Cl	$\text{Li}_{2.469}(\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Y}_{0.5})_{1.07}\text{Cl}_6$	1.54×10^{-3}
実施例 25	Al	0.2	0.3	1.1	Cl	$\text{Li}_{2.15}(\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2})_{1.1}\text{Cl}_6$	1.65×10^{-3}
実施例 26	Al	0.2	0.3	1.2	Cl	$\text{Li}_{1.8}(\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Al}_{0.2})_{1.2}\text{Cl}_6$	1.25×10^{-3}

[0115] [表2]

	M	a	b	c	X	組成	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 2 7	Ga	0.05	0.45	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.45}\text{Ga}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.17×10^{-3}
実施例 2 8	Ga	0.05	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.25×10^{-3}
実施例 2 9	Ga	0.1	0.4	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ga}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.25×10^{-3}
実施例 3 0	Ga	0.1	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.08×10^{-3}
実施例 3 1	Ga	0.2	0.3	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Ga}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.26×10^{-3}
実施例 3 2	Ga	0.2	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.5}\text{Ga}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.35×10^{-3}
実施例 3 3	Ga	0.4	0.1	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{Ga}_{0.4}\text{Cl}_6$	1.02×10^{-3}
実施例 3 4	In	0.05	0.45	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.45}\text{In}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.51×10^{-3}
実施例 3 5	In	0.05	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{In}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.68×10^{-3}
実施例 3 6	In	0.1	0.4	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.4}\text{In}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.53×10^{-3}
実施例 3 7	In	0.1	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.5}\text{In}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.36×10^{-3}
実施例 3 8	In	0.2	0.3	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{In}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.23×10^{-3}
実施例 3 9	In	0.2	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.5}\text{In}_{0.2}\text{Cl}_6$	1.13×10^{-3}
実施例 4 0	In	0.4	0.1	1	Cl	$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.1}\text{In}_{0.4}\text{Cl}_6$	1.08×10^{-3}
実施例 4 1	Sc	0.05	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.46×10^{-3}
実施例 4 2	Sc	0.2	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_{0.2}\text{Cl}_6$	8.95×10^{-4}
実施例 4 3	Bi	0.05	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.55}\text{Zr}_{0.45}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.05}\text{Cl}_6$	1.32×10^{-3}
実施例 4 4	Bi	0.1	0.5	1	Cl	$\text{Li}_{2.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{Cl}_6$	1.42×10^{-3}
実施例 4 5	Al	0.2	0.2	1.05	Cl, Br	$\text{Li}_{2.22}(\text{Zr}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Al}_{0.2})_{1.05}\text{Cl}_3\text{Br}_3$	1.72×10^{-3}
比較例 1	-	0	1	1	Cl	Li_3YCl_6	5.70×10^{-4}

[0116] (考察)

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 4 5 による固体電解質材料は、室温

において、 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を有する。

[0117] 表1から明らかなように、 a の値が、0.05以上0.4以下であれば、固体電解質材料は高いイオン伝導性を有する。実施例6および10を実施例12および15と比較すると明らかなように、 a の値が0.05以上0.2以下であれば、イオン伝導性はさらに高くなる。 a の値は、0.05未満であっても、固体電解質材料が高いイオン伝導度を有すると考えられる。 a の値は、例えば、0.01以上0.4以下であってもよい。

[0118] 表1から明らかなように、 c の値が、0.9以上1.2以下であれば、固体電解質材料は高いイオン伝導性を有する。実施例9、17、19、21、23、25、および26を、実施例16と比較すると明らかなように、 c の値が1.0以上1.2以下であれば、イオン伝導性はさらに高くなる。

[0119] 全ての実施例1～45において、室温において電池は充電および放電された。

実施例1～45による固体電解質材料は、硫黄を含有しないため、硫化水素が発生しない。

[0120] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有し、かつ良好に充電および放電可能な電池を提供するために適切である。

産業上の利用可能性

[0121] 本開示の固体電解質材料は、例えば、電池（例えば、全固体リチウムイオン二次電池）において利用される。

符号の説明

- [0122]
- 100 固体電解質粒子
 - 101 固体電解質材料の粉末
 - 201 正極
 - 202 電解質層
 - 203 負極
 - 204 正極活物質粒子

2 0 5 負極活物質粒子

3 0 0 加圧成形ダイス

3 0 1 枠型

3 0 2 パンチ下部

3 0 3 パンチ上部

1 0 0 0 電池

請求の範囲

- [請求項1] Li、Zr、Y、M、およびXを含み、
Mは、Al、Ga、In、Sc、およびBiからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、かつ
Xは、ClおよびBrからなる群より選択される少なくとも一種の元素である、
固体電解質材料。
- [請求項2] 以下の組成式（1）により表され、

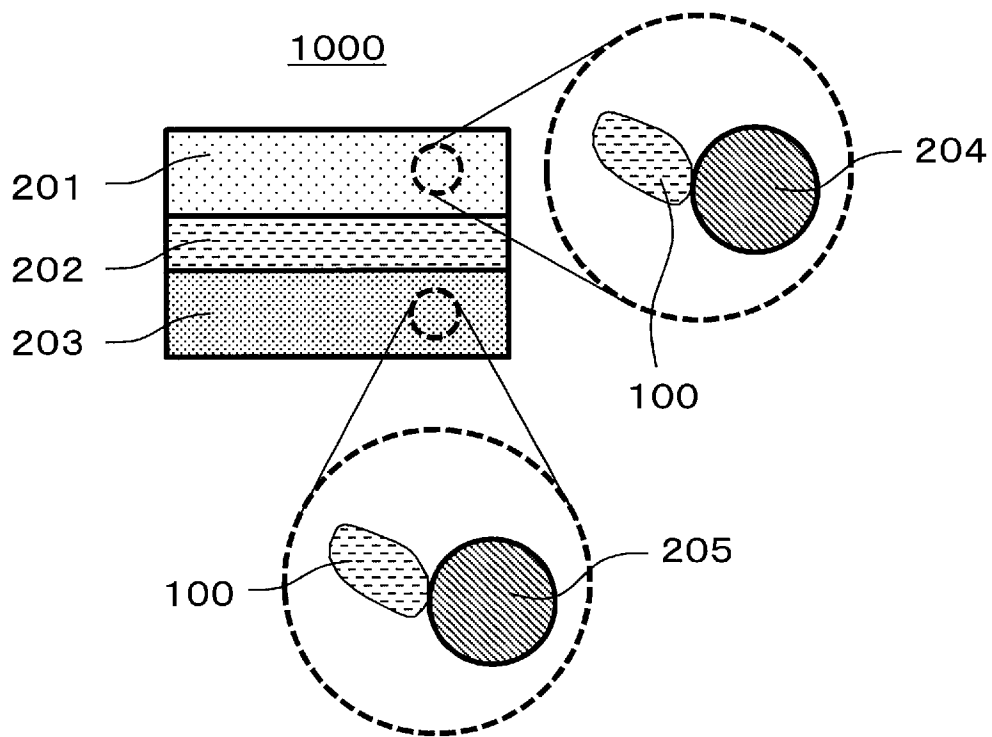
$$\text{Li}_{6-(4-a-b)c}(\text{Zr}_{1-a-b}\text{Y}_b\text{M}_a)_c\text{X}_6 \cdots (1)$$
 ここで、以下の数式
 $a > 0$ 、
 $b > 0$ 、
 $(a + b) < 1$ 、および
 $0 < c < 1.5$
 が充足される、
 請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] 数式： $0.01 \leq a \leq 0.4$ 、が充足される、
 請求項2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 数式： $0.01 \leq a \leq 0.2$ 、が充足される、
 請求項3に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] 数式： $0.9 \leq c \leq 1.2$ 、が充足される、
 請求項2から4のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 数式： $1.0 \leq c \leq 1.2$ 、が充足される、
 請求項5に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] Mは、Al、Ga、およびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素である、
 請求項1から6のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] 正極、

負極、および

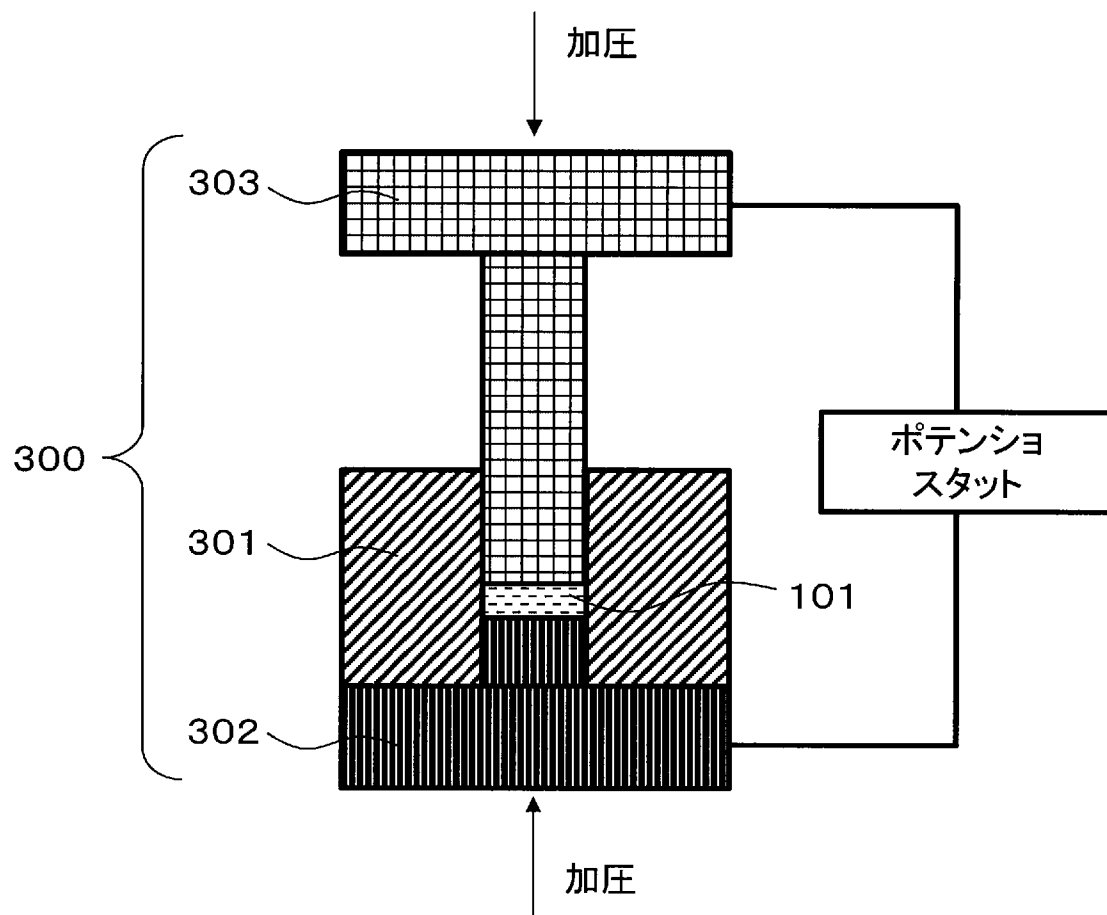
前記正極および前記負極の間に配置されている電解質層、を備え、

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1から7のいずれか一項に記載の固体電解質材料を含有する、
電池。

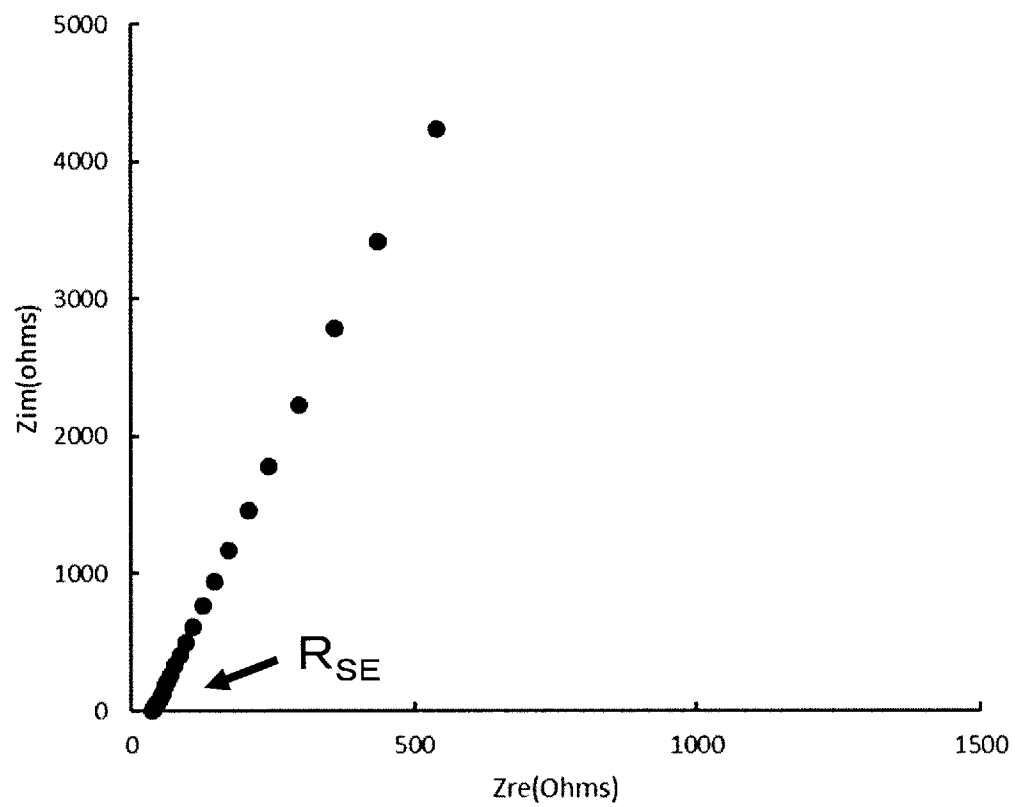
[図1]



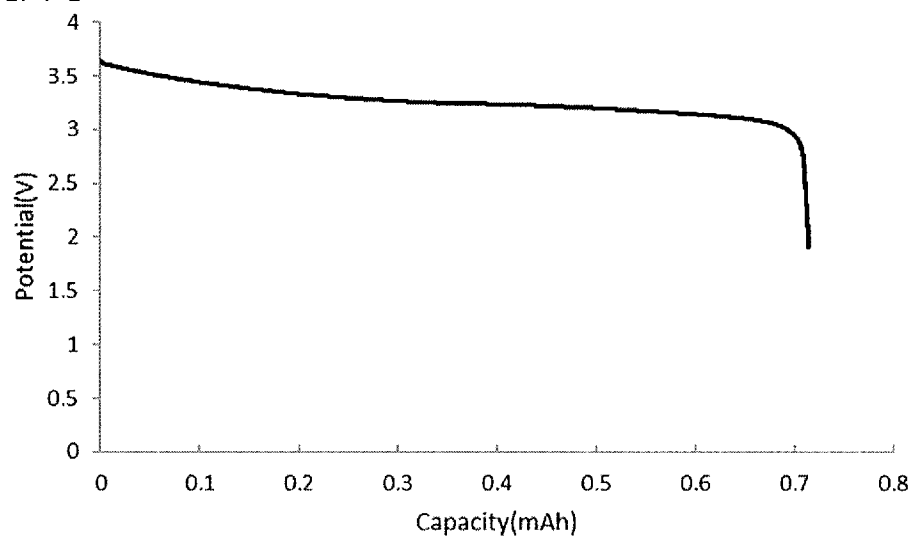
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M10/052(2010.01)i; H01M10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i

FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13

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)

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/198494 A1 (OHARA, INC.) 01.11.2018 (2018-11-01) paragraphs [0020]-[0043]	1, 7-8
A	paragraphs [0020]-[0043]	2-6
A	WO 2018/139657 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 02.08.2018 (2018-08-02)	2-6
A	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 08.02.2018 (2018-02-08)	2-6
A	WO 2017/141735 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24.08.2017 (2017-08-24)	2-6
A	WO 2000/28608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 18.05.2000 (2000-05-18)	2-6

☐ 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

"I" 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
27 February 2020 (27.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/048473

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/198494 A1	01 Nov. 2018	JP 2018-190695 A	
WO 2018/139657 A1	02 Aug. 2018	JP 2018-125286 A	
WO 2018/025582 A1	08 Feb. 2018	US 2019/0088995 A1	
		EP 3496202 A1	
		CN 108701860 A	
WO 2017/141735 A1	24 Aug. 2017	US 2018/0309167 A1	
		EP 3419098 A1	
		CN 108475817 A	
		KR 10-2018-0093091 A	
WO 2000/28608 A1	18 May 2000	US 6428935 B1	
		EP 1049183 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13		
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）） H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	WO 2018/198494 A1 (株式会社オハラ) 01.11.2018 (2018-11-01)	1, 7-8
A	[0020]-[0043]	2-6
A	WO 2018/139657 A1 (セントラル硝子株式会社) 02.08.2018 (2018-08-02)	2-6
A	WO 2018/025582 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 08.02.2018 (2018-02-08)	2-6
A	WO 2017/141735 A1 (富士フイルム株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24)	2-6
A	WO 2000/28608 A1 (松下電器産業株式会社) 18.05.2000 (2000-05-18)	2-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 “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 27.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 木村 励 5G 4092 電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2019/048473

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/198494	A1	01.11.2018	JP	2018-190695	A	
WO	2018/139657	A1	02.08.2018	JP	2018-125286	A	
WO	2018/025582	A1	08.02.2018	US	2019/0088995	A1	
				EP	3496202	A1	
				CN	108701860	A	
WO	2017/141735	A1	24.08.2017	US	2018/0309167	A1	
				EP	3419098	A1	
				CN	108475817	A	
				KR	10-2018-0093091	A	
WO	2000/28608	A1	18.05.2000	US	6428935	B1	
				EP	1049183	A1	