

(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  
2023年10月19日(19.10.2023)



(10) 国際公開番号

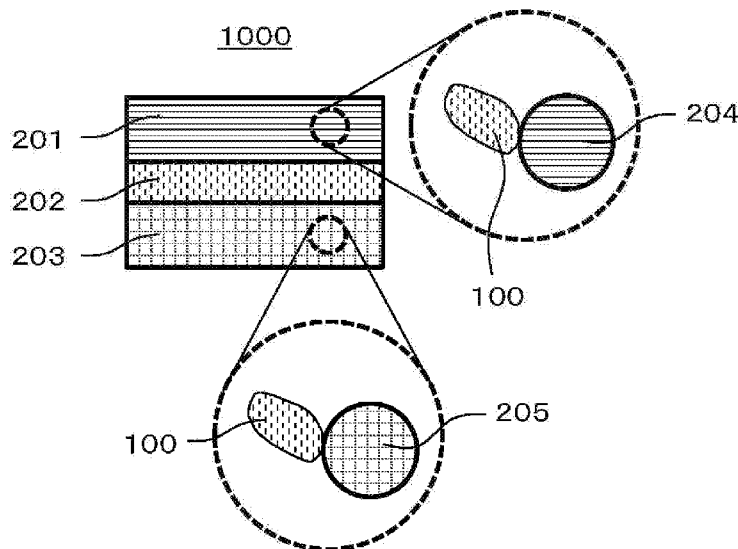
WO 2023/199629 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01B 1/06* (2006.01)      *H01M 4/62* (2006.01)  
*C01G 35/00* (2006.01)      *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)      *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2023/007416
- (22) 国際出願日:                      2023年2月28日(28.02.2023)
- (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 2022-065915    2022年4月12日(12.04.2022) 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). 宮武 和史(MIYATAKE Kazufumi). 田中 良明(TANAKA Yoshiaki). 片山 隆平(KATAYAMA Ryuhei). 宮崎 晃暢(MIYAZAKI Akinobu).
- (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(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それを用いた電池

[図2]



(57) Abstract: A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, M, O and X, wherein M represents at least one element that is selected from the group consisting of Nb and Ta, and X represents at least one element that is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I, and comprises columnar crystals wherein the average of aspect ratios (L/W) of the lengths (L) to the width (W) of the columnar crystals is 5 or more and the average length is 20 μm or less. A battery 1000 according to the present disclosure is provided with a positive electrode 201, a negative electrode 203, and an electrolyte layer 202 that is provided between the positive electrode 201 and the negative electrode 203. At least one selected from the group consisting of the positive electrode 201, the negative electrode 203 and the electrolyte layer 202 contains the solid electrolyte material according to the present disclosure.



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.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 

(57) 要約: 本開示の固体電解質材料は、L i、M、O、およびXを含み、ここで、Mは、N bおよびT aからなる群より選択される少なくとも1つであり、Xは、F、C l、B r、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、柱状結晶を含み、前記柱状結晶における長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L/W)の平均値が、5以上であり、かつ、平均長さが20μm以下である。本開示の電池1000は、正極201と、負極203と、正極201および負極203の間に設けられた電解質層202と、を備える。正極201、負極203、および電解質層202からなる群より選択される少なくとも1つは、本開示の固体電解質材料を含有する。

## 明 細 書

発明の名称： 固体電解質材料およびそれを用いた電池

### 技術分野

[0001] 本開示は、固体電解質材料およびそれを用いた電池に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1は、Li、M、O、およびXを含む固体電解質材料を開示している。ここで、Mは、NbおよびTa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、Xは、Cl、Br、および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。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2020/137153号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、熱によるイオン伝導度の低下を抑制でき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

[0005] 本開示の固体電解質材料は、  
Li、M、O、およびXを含み、  
ここで、Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、  
Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、  
柱状結晶を含み、  
前記柱状結晶における長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L/W)の平均値が、5以上であり、かつ、平均長さが20 $\mu$ m以下である。

## 発明の効果

[0006] 本開示は、熱によるイオン伝導度の低下を抑制できる固体電解質材料を提供する。

## 図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、第1実施形態による固体電解質材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図2は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[図3]図3は、第2実施形態による電極材料1100の断面図を示す。

[図4]図4は、実施例1による固体電解質材料のSEM画像を示す。

[図5]図5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。

## 発明を実施するための形態

[0008] (本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る固体電解質材料は、

Li、M、O、およびXを含み、

ここで、Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、

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

柱状結晶を含み、

前記柱状結晶における長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L/W)の平均値が、5以上であり、かつ、平均長さが20 $\mu$ m以下である。

[0009] 第1態様に係る固体電解質材料は、リチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすくなると同時に、熱に対する構成元素の蒸発が抑制される。したがって、熱によるイオン伝導度の低下を抑制できる。第1態様に係る固体電解質材料は、向上したイオン伝導性および耐熱性を有する。

[0010] 本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る固体電解質材料は、Xは、Clを含んでいてもよい。

- [0011] 第2態様に係る固体電解質材料は、向上したイオン伝導性および耐熱性を有する。
- [0012] 本開示の第3態様において、例えば、第1または第2態様に係る固体電解質材料は、MはTaを含んでいてもよい。
- [0013] 第3態様に係る固体電解質材料は、向上したイオン伝導性および耐熱性を有する。
- [0014] 本開示の第4態様において、例えば、第1から第3のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料は、Mに対するLiのモル比は、0.60以上かつ3.0以下であってもよい。
- [0015] 第4態様に係る固体電解質材料は、より向上したイオン伝導性および耐熱性を有する。
- [0016] 本開示の第5態様において、例えば、第1から第4のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料は、Xに対するOのモル比は、0.05以上かつ0.4以上であってもよい。
- [0017] 第5態様に係る固体電解質材料は、より向上したイオン伝導性および耐熱性を有する。
- [0018] 本開示の第6態様に係る電池は、  
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、第1から第5のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料を含有する。
- [0019] 第6態様に係る電池は、温度変化がある環境においても安定して動作し、優れた充放電特性を有し得る。また、電池の製造工程において高温での熱処理が施されても、優れた充放電特性を有し得る。
- [0020] 本開示の第7態様に係る製造方法は、

第1から第5のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料の製造方法であって、

Li、M、O、およびXを含む化合物を合成することと、

前記化合物を柱状化することと、を含み、

Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、

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

前記柱状化することは、ポストアニール処理および粉砕処理を含み、

前記粉砕処理は、前記ポストアニール処理の後に行われる。

[0021] 第7態様に係る製造方法は、熱によるイオン伝導度の低下を抑制できる固体電解質材料を製造できる。

[0022] 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。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0023] (第1実施形態)

第1実施形態による固体電解質材料は、Li、M、O、およびXを含み、ここで、Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。第1実施形態による固体電解質材料は、柱状結晶を含む。

[0024] 第1実施形態による固体電解質材料は、柱状結晶を含むことにより、熱によるイオン伝導度の低下を低減できる。より詳しくは、柱状結晶を含むLi、M、O、およびXを含む固体電解質材料においては、熱に対する構成元素の蒸発が抑制される。その結果、第1実施形態による固体電解質材料は、熱によるイオン伝導度の低下も低減できる。また、以上の構成によれば、リチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすくなる。その結果、第1実施形態による固体電解質材料は、熱によるイオン伝導度の低下を抑制することに加えて、例えば、実用的なイオン伝導度を有することができ、例えば、高いリチウムイオン伝導度および優れた耐熱性を有することができる。高いリチウムイオン伝導度の一例は、室温近傍において、0.1 mS/cm以上

である。室温は、例えば、 $22^{\circ}\text{C}$ である。第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、 $0.1\text{ mS/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し得る。第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、 $1.5\text{ mS/cm}$ 以上のイオン伝導度を有することもできる。

[0025] 本開示において「柱状結晶」とは、一方向に成長した結晶を指し、結晶の長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L/W)が2よりも大きいものを意味する。アスペクト比とは、結晶の幅(W)に対する長さ(L)の比である。本開示において、柱状結晶の長さおよび幅とは、それぞれ柱状結晶の長辺の長さおよび短辺の長さを意味する。ここで、長辺の長さは、走査型電子顕微鏡で観察した結晶の平面像において、結晶の最長径とし、短辺の長さは、最長径に直交する方向の径の最大値とする。結晶の先端の形状は限定されず、「柱状結晶」は針状結晶も含む。

[0026] 固体電解質材料が柱状結晶を含むことは、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察で確認できる。

[0027] 第1実施形態による固体電解質材料は、粉末であってもよく、当該粉末に結晶性の柱状粒子または針状粒子が含まれていてもよい。

[0028] 固体電解質材料を用いた大型電池を製造する際、電池の正極、電解質層、および負極には、緻密化および接合のために、高温での熱処理工程が必要とされる。熱処理工程における温度は、例えば、 $200^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ 程度である。 $300^{\circ}\text{C}$ 程度の熱処理が施された場合でも、第1実施形態による固体電解質材料のイオン伝導度は低下しにくい、あるいは低下しない。このように、第1実施形態による固体電解質材料は、優れた耐熱性を有する。

[0029] 第1実施形態による固体電解質材料は、想定される電池の使用温度範囲(例えば、 $-30^{\circ}\text{C}$ から $80^{\circ}\text{C}$ の範囲)において、イオン伝導度の低下が抑制され、電池動作に十分なりチウムイオン伝導度を維持できる。したがって、第1実施形態による固体電解質材料が用いられた電池は、温度変化がある環境においても安定して動作することができる。

[0030] 第1実施形態による固体電解質材料は、優れた充放電特性を有するために

用いられ得る。電池の例は、全固体電池である。電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。

[0031] 安全性の観点から、第1実施形態による固体電解質材料には、実質的に硫黄が含まれないことが望ましい。第1実施形態による固体電解質材料には、実質的に硫黄が含まれないとは、当該固体電解質材料が、不純物として不可避に混入した硫黄を除き、構成元素として硫黄を含まないことを意味する。この場合、固体電解質材料に不純物として混入される硫黄は、例えば、1モル%以下である。安全性の観点から、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、大気に曝露されても、硫化水素は発生しないので、安全性に優れる。

[0032] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Li、M、O、およびXからなってもよい。ここで、「第1実施形態による固体電解質材料が、実質的に、Li、M、O、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を構成する全元素の物質量の合計に対する、Li、M、O、およびXの物質量の合計の比が、90%以上であることを意味する。一例として、当該比は、95%以上であってもよい。

[0033] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料は、Li、M、O、およびXのみからなってもよい。

[0034] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Xは、Clを含んでもよい。Xは、Clであってもよい。

[0035] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Mは、Taを含んでもよい。Mは、Taであってもよい。

[0036] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Mに対するLiのモル比（以下、「Li

／Mモル比」と記載する)は、0.60以上かつ3.0以下であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料において、Xに対するOのモル比(以下、「O／Xモル比」と記載する)は、0.05以上かつ0.4以下であってもよい。Li／Mモル比は、0.60以上かつ3.0以下であり、かつ、O／Xモル比は、0.05以上かつ0.4以下であってもよい。

[0037] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Li／Mモル比は、1.5以上3.0以下であってもよく、2.4以上2.7以下であってもよい。O／Xモル比は、0.27以上0.4以下であってもよく、0.3以上0.4以下であってもよい。Li／Mモル比は、1.5以上3.0以下であり、かつ、O／Xモル比は、0.27以上0.4以下であってもよい。Li／Mモル比は、2.4以上2.7以下であり、かつ、O／Xモル比は、0.3以上0.4以下であってもよい。

[0038] 固体電解質材料のイオン伝導性および耐熱性を高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Li／Mモル比は、2.6であり、かつ、O／Xモル比は、0.38であってもよい。

[0039] 第1実施形態による固体電解質材料において、柱状結晶の長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L／W)の平均値は5以上であり、かつ、柱状結晶における平均長さは20 $\mu$ m以下である。これにより、固体電解質材料のイオン伝導度および耐熱性を高めることができる。柱状結晶の長さとのアスペクト比(L／W)の平均値は5以上かつ100以下であり、かつ、柱状結晶における平均長さが3 $\mu$ m以上かつ20 $\mu$ m以下であってもよい。柱状結晶のアスペクト比の平均値および平均長さは、電子顕微鏡画像から測定された長さが3 $\mu$ m以上の柱状結晶から10個選択し、そのアスペクト比および長さの平均値として算出される。

[0040] 固体電解質材料の形状およびサイズは、走査型電子顕微鏡(SEM)または画像解析装置により測定され得る。

[0041] <固体電解質材料の製造方法>

以下、第1実施形態による固体電解質材料が、図1を参照しながら説明される。図1は、第1実施形態による固体電解質材料の製造方法の一例を示すフローチャートである。

- [0042] 第1実施形態による固体電解質材料の製造方法は、Li、M、O、およびXを含む化合物を合成すること(S01)および合成された化合物を柱状化すること(S02)を含む。以下、化合物を合成する工程を合成工程と記載し、合成された化合物を柱状化する工程を柱状化工程と記載する。Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。柱状化工程S02は、ポストアニール処理および粉砕処理を含み、粉砕処理はポストアニール処理の後に行われる。合成工程S01および柱状化工程S02は、この順で実施される。
- [0043] 合成工程S01では、まず、目的の組成を有するように、原料粉が用意される。原料粉の例は、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、または酸ハロゲン化物である。
- [0044] 一例として、Li、Ta、O、およびClから構成される固体電解質材料において、原料混合時のLi/MおよびO/Xモル比の値を、それぞれ、1.2および0.17とする場合、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、および $\text{TaCl}_5$ が $\text{Li}_2\text{O} : \text{LiOH} : \text{TaCl}_5 = 0.4 : 0.4 : 1.0$ のモル比で用意される。
- [0045] 原料粉の種類を選択することにより、MおよびXの元素種が決定される。原料の混合比を選択することにより、Li/MおよびO/Xのモル比が決定される。
- [0046] 原料粉は、合成プロセスにおいて生じ得る組成変化を相殺するように、あらかじめ調整されたモル比で混合されてもよい。
- [0047] 原料粉の混合物が焼成されることにより、反応物が得られる。焼成による原料の蒸発を抑制するため、真空または不活性ガス雰囲気下で、原料粉の混合物が石英ガラスまたはホウケイ酸ガラスから形成された気密容器の中に封入され、焼成されてもよい。不活性ガス雰囲気は、例えば、アルゴン雰囲気

または窒素雰囲気である。あるいは、原料粉の混合物を遊星ボールミルのような混合装置内でメカノケミカル的に互いに反応させ、反応物を得てもよい。すなわち、メカノケミカルミリングの方法を用いて、原料を混合および反応させてもよい。

[0048] これらの方法により、Li、M、O、およびXからなる固体電解質材料が得られる。

[0049] 固体電解質材料の焼成により、Mの一部およびXの一部を蒸発させる。この結果、得られた固体電解質材料のLi/Mモル比の値は、用意した原料粉のモル比から算出される値よりも大きくなる。

[0050] 柱状化工程S02では、合成工程S01で作製した固体電解質材料を柱状化させる。

[0051] 柱状化工程S02は、ポストアニール処理および粉砕処理がこの順で行われる。

[0052] ポストアニール処理は、例えば、30分間以上かつ240分間以下の焼成であってもよい。焼成温度は、例えば、150℃以上かつ300℃以下である。

[0053] 粉砕処理は、例えば湿式粉砕処理である。

[0054] 湿式粉砕処理では、まず、有機溶媒および固体電解質材料を混合する。混合する方法については特に限定しない。また、有機溶媒と固体電解質材料との配合割合については適宜選択すればよい。

[0055] 以下、有機溶媒および固体電解質材料からなる溶液を「固体電解質組成物」と記載する。

[0056] 湿式粉砕処理には粉砕用メディアを用いる。

[0057] 粉砕用メディアの形状は限定されない。粉砕用メディアの形状の例は、球形または俵型である。

[0058] 粉砕用メディアのサイズは固体電解質材料の柱状化後のサイズに大きく依存する。例えば、球状であり、かつ、直径1.0mm以下である粉砕用メディアを用いることが望ましい。

- [0059] 湿式粉碎処理は、例えば、容器に有機溶媒、固体電解質材料、および粉碎用メディアを投入した容器を回転して粉碎する、ロールミル、ポットミル、または遊星ボールミルを行う。また、粉碎用メディアを入れたローター付きの粉碎室で、ローターを高速で回転させ、そこに有機溶媒および固体電解質を混合した溶液を通過させて粉碎するビーズミルであってもよい。
- [0060] 粉碎後の固体電解質組成物と粉碎用メディアとの分離には、例えばふるいが使用される。粉碎条件は、それぞれの装置に合わせて、適切に設定すればよい。
- [0061] 粉碎後、固体電解質組成物から有機溶媒が除去される。
- [0062] 有機溶媒は、減圧乾燥または真空乾燥により除去されてもよい。減圧乾燥とは、大気圧よりも低い圧力雰囲気中で固体電解質組成物から有機溶媒を除去することをいう。大気圧よりも低い圧力雰囲気は、ゲージ圧で、例えば $0.01\text{ MPa}$ 以下であればよい。減圧乾燥の際、固体電解質組成物を、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $250^{\circ}\text{C}$ 以下に加熱してもよい。
- [0063] 真空乾燥とは、例えば、有機溶媒の沸点よりも $20^{\circ}\text{C}$ 低い温度での蒸気圧以下で固体電解質組成物から有機溶媒を除去することをいう。
- [0064] 有機溶媒は、不活性ガスをフローした環境で固体電解質組成物を加熱することにより除去されてもよい。不活性ガスの例は、窒素またはアルゴンである。加熱の温度は、例えば、 $50^{\circ}\text{C}$ 以上かつ $250^{\circ}\text{C}$ 以下である。
- [0065] 以上により、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。
- [0066] 固体電解質材料の組成は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、イオンクロマトグラフィー法、または不活性ガス溶融-赤外線吸収法により決定され得る。例えば、LiおよびMの組成はICP発光分光分析法により決定され、Xの組成はイオンクロマトグラフィー法により決定され、Oは不活性ガス溶融-赤外線吸収法により測定され得る。
- [0067] （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。

- [0068] 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。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。
- [0069] 第2実施形態による電池は、第1実施形態による固体電解質材料を含有するため、電池が高温に曝された場合であっても、優れた充放電特性を維持できる。電池は、例えば、製造時に高温で熱処理される。
- [0070] 図2は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。
- [0071] 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。
- [0072] 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。
- [0073] 電解質層202は、電解質材料を含有する。電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。
- [0074] 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。
- [0075] 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含む粒子である。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を主たる成分として含む粒子であってもよい。第1実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子とは、モル比で最も多く含まれる成分が第1実施形態による固体電解質材料である粒子を意味する。固体電解質粒子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。
- [0076] 正極201は、リチウムイオンのような金属イオンを吸蔵および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。
- [0077] 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、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、または $\text{LiCoO}_2$ である。

[0078] 本開示において、「(A, B, C)」は、「A、B、およびCからなる群より選択される少なくとも1つ」を意味する。

[0079] 電池のコストおよび安全性の観点から、正極活物質としてリン酸リチウムが用いられてもよい。

[0080] 正極201が第1実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ、XがI（すなわち、ヨウ素）含む場合、正極活物質としてリン酸鉄リチウムが使用されてもよい。Iを含む第1実施形態による固体電解質材料は酸化されやすい。正極活物質としてリン酸鉄リチウムを用いれば、固体電解質材料の酸化反応が抑制される。すなわち、低いリチウムイオン伝導性を有する酸化層が形成されることが抑制される。その結果、電池が高い充放電効率を有する。

[0081] 正極201は、第1実施形態による固体電解質材料だけでなく、正極活物質として遷移金属オキシフッ化物をも含有していてもよい。第1実施形態による固体電解質材料は遷移金属フッ化物によりフッ化されても、抵抗層が形成されにくい。その結果、電池が高い充放電効率を有する。

[0082] 遷移金属オキシフッ化物は、酸素およびフッ素を含有する。一例として、遷移金属オキシフッ化物は、組成式 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{O}_m\text{F}_n$ により表される化合物であってもよい。ここで、Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Al、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、およびPからなる群より選択される少なくとも1つであり、かつ数式： $0.5 \leq p \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq q \leq 1.0$ 、 $1 \leq m < 2$ 、および $0 < n \leq 1$ が充足される。このような遷移金属オキシフッ化物の例は、 $\text{Li}_{1.05}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.3})_{0.95}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ である。

[0083] 正極活物質粒子204は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上かつ $100 \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。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が良好に分散できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質粒子204が100 $\mu$ 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。

[0084] 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が良好に分散できる。

[0085] 電池のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極201において、正極活物質粒子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以上かつ0.95以下であってもよい。

[0086] 図3は、第2実施形態による電極材料1100の断面図を示す。電極材料1100は、例えば、正極201に含まれる。固体電解質粒子100が正極活物質（すなわち、電極活物質粒子206）と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子206の表面には、被覆層216が形成されてもよい。これにより、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。被覆層216に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

[0087] 固体電解質粒子100が硫化物固体電解質である場合、被覆材料は、第1実施形態による固体電解質材料であり、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1つであってもよい。このような第1実施形態による固体電解質材料は、硫化物固体電解質よりも酸化されにくい。その結果、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。

[0088] 固体電解質粒子100が第1実施形態による固体電解質材料であり、かつXがIを含む場合、被覆材料は、第1実施形態による固体電解質材料であり、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1つであってもよい。Iを含まない第1実施形態による固体電解質材料は、Iを含む第1実施形態による固体電解質材料よりも酸化されにくい。その結果、電池

が高い充放電効率を有する。

- [0089] 固体電解質粒子100が第1実施形態による固体電解質材料であり、かつXがIを含む場合、被覆材料は、酸化物固体電解質を含んでもよい。当該酸化物固体電解質は、高電位でも優れた安定性を有するニオブ酸リチウムであってもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。
- [0090] 正極201は、第1正極活物質を含有する第1正極層および第2正極活物質を含有する第2正極層からなってもよい。ここで、第2正極層は、第1正極層および電解質層202の間に配置され、第1正極層および第2正極層は、Iを含む第1実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ第2正極活物質の表面には、被覆層216が形成される。以上の構成によれば、電解質層202に含まれる第1実施形態による固体電解質材料が、第2正極活物質により酸化されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充電容量を有する。
- [0091] 被覆層216に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。ただし、被覆材料がハロゲン化物固体電解質である場合、ハロゲン元素としてIを含まない。第1正極活物質は、第2正極活物質と同じ材料であってもよいし、あるいは第2正極活物質と異なる材料であってもよい。
- [0092] 電池のエネルギー密度および出力を向上させるために、正極201は、10 $\mu$ m以上かつ500 $\mu$ m以下の厚みを有していてもよい。
- [0093] 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は、第1実施形態による固体電解質材料を含有してもよい。電解質層202は、第1実施形態による固体電解質材料のみからなってもよい。
- [0094] 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なってもよい。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、 $Li_2MgX'_4$ 、 $Li_2FeX'_4$ 、 $Li(A$

$Li_3(AI, Ga, In)X'_4$ 、 $Li_3(AI, Ga, In)X'_6$ 、または $LiI$ である。ここで、 $X'$ は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。

[0095] 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。

[0096] 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いてもよい。第1固体電解質材料および第2固体電解質材料は、均一に分散していてもよい。第1固体電解質材料からなる層および第2固体電解質材料からなる層が、電池1000の積層方向に沿って積層されていてもよい。

[0097] 電解質層202は、 $1\mu m$ 以上かつ $100\mu m$ 以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が $1\mu m$ 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 $100\mu m$ 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0098] 電解質層202および負極203の間に、別の電解質層がさらに設けられてもよい。例えば、電解質層202が第1固体電解質材料を含む場合、当該第1固体電解質材料の高いイオン伝導性をより安定して維持するために、当該第1固体電解質材料よりも電気化学的に安定な別の固体電解質材料から構成された電解質層が電解質層202および負極203の間にさらに設けられてもよい。

[0099] 負極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。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。

[0100] 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いし、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、炭素織

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。

[0101] 負極活物質は、負極203に含まれる固体電解質材料の耐還元性をもとに選択されてもよい。負極203が第1固体電解質材料を含有する場合、負極活物質として、リチウムに対して0.27V以上でリチウムイオンを吸蔵かつ放出可能な材料が使用されてもよい。負極活物質がこのような材料であれば、負極203に含まれる第1固体電解質材料が還元されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充放電効率を有する。当該材料の例は、チタン酸化物、インジウム金属、またはリチウム合金である。チタン酸化物の例は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、または $\text{TiO}_2$ である。

[0102] 負極活物質粒子205は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上かつ $100\mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質粒子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が良好に分散できる。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。

[0103] 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が良好に分散できる。

[0104] 電池のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極203において、負極活物質粒子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以上かつ0.95以下であってもよい。

[0105] 図3に示される電極材料1100は、負極203に含有されてもよい。固体電解質粒子100が負極活物質（すなわち、電極活物質粒子206）と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子206の表面には、被覆層216が

形成されてもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。被覆層 216 に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

[0106] 固体電解質粒子 100 が第 1 固体電解質材料である場合、被覆材料は硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、または高分子固体電解質であってもよい。硫化物固体電解質の例は、 $Li_2S-P_2S_5$  である。酸化物固体電解質の例は、リン酸三リチウムである。高分子固体電解質の例は、ポリエチレンオキシドおよびリチウム塩の複合化合物である。このような高分子固体電解質の例は、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドである。

[0107] 電池のエネルギー密度および出力を向上させるために、負極 203 は、 $10\mu m$  以上かつ  $500\mu m$  以下の厚みを有していてもよい。

[0108] 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、イオン伝導性を高める目的で、第 2 固体電解質材料を含有していてもよい。第 2 固体電解質材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、または有機ポリマー固体電解質である。

[0109] 本開示において、「硫化物固体電解質」は、硫黄を含有する固体電解質を意味する。「酸化物固体電解質」は、酸素を含有する固体電解質を意味する。酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオン（ただし、硫黄アニオンおよびハロゲンアニオンは除く）を含有していてもよい。「ハロゲン化物固体電解質」は、ハロゲン元素を含有し、かつ、硫黄を含有しない固体電解質を意味する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素だけでなく、酸素を含有していてもよい。

[0110] 硫化物固体電解質の例は、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-GeS_2$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、または  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  である。

[0111] 酸化物固体電解質の例は、

(i)  $LiTi_2(PO_4)_3$  またはその元素置換体のような NASICON 型固

体電解質、

(i i) (L a L i) T i O<sub>3</sub>のようなペロブスカイト型固体電解質、

(i i i) L i<sub>14</sub>Z n G e<sub>4</sub>O<sub>16</sub>、L i<sub>4</sub>S i O<sub>4</sub>、L i G e O<sub>4</sub>またはその元素置換体のようなL I S I C O N型固体電解質、

(i v) L i<sub>7</sub>L a<sub>3</sub>Z r<sub>2</sub>O<sub>12</sub>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) L i<sub>3</sub>P O<sub>4</sub>またはそのN置換体

である。

[0112] ハロゲン化物固体電解質の例は、L i<sub>a</sub>M e'<sub>b</sub>Y<sub>c</sub>Z<sub>6</sub>により表される化合物である。ここで、数式： $a + mb + 3c = 6$ 、および $c > 0$ が充足される。M e' は、L iおよびY以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つである。Zは、F、C l、B r、およびIからなる群より選択される少なくとも1つである。mの値は、M e' の価数を表す。

[0113] 「半金属元素」は、B、S i、G e、A s、S b、およびT eである。「金属元素」は、周期表第1族から第12族中に含まれるすべての元素（ただし、水素を除く）、および、周期表第13族から第16族に含まれるすべての元素（ただし、B、S i、G e、A s、S b、T e、C、N、P、O、S、およびS eを除く）である。

[0114] ハロゲン化物固体電解質のイオン伝導度を高めるために、M e' は、M g、C a、S r、B a、Z n、S c、A l、G a、B i、Z r、H f、T i、S n、T a、およびN bからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0115] ハロゲン化物固体電解質の例は、L i<sub>3</sub>Y C l<sub>6</sub>またはL i<sub>3</sub>Y B r<sub>6</sub>である。

[0116] 電解質層202が第1固体電解質材料を含有する場合、負極203は、硫化物固体電解質を含有していてもよい。これにより、負極活物質に対して電気化学的に安定な硫化物固体電解質が、第1固体電解質材料および負極活物質が互いに接触することを抑制する。その結果、電池が低い内部抵抗を有す

る。

- [0117] 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。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することができるため、より高いイオン伝導性を有する。
- [0118] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、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。
- [0119] 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、非水電解液、ゲル電解質、またはイオン液体を含有していてもよい。
- [0120] 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-ジオキサランである。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、 $\gamma$ -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。

[0121] リチウム塩の例は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、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、 $0.5\text{ mol/l}$ ／リットル以上 $2\text{ mol/l}$ ／リットル以下の範囲にある。

[0122] 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。

[0123] イオン液体に含まれるカチオンの例は、  
(i) テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウムのような脂肪族鎖状4級塩類、  
(ii) ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または  
(iii) ピリジニウム類またはイミダゾリニウム類のような含窒素ヘテロ環芳香族カチオン、  
である。

[0124] イオン液体に含まれるアニオンの例は、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 、または $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ である。

[0125] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0126] 正極201、電解質層202、および負極203から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てもよ

い。

[0127] 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、ポリエーテルサルフォン、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。結着剤として、共重合体が使用されてもよい。当該結着剤の例は、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種以上の混合物が使用されてもよい。

[0128] 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てもよい。

[0129] 導電助剤の例は、

- (i) 天然黒鉛または人造黒鉛のようなグラファイト類、
- (ii) アセチレンブラックまたはケッチェンブラックのようなカーボンブラック類、
- (iii) 炭素繊維または金属繊維のような導電性繊維類、
- (iv) フッ化カーボン、
- (v) アルミニウムのような金属粉末類、
- (vi) 酸化亜鉛またはチタン酸カリウムのような導電性ウイスキー類、
- (vii) 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または
- (viii) ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような

導電性高分子化合物

である。低コスト化のために、上記 (i) または (ii) の導電助剤が使用されてもよい。

[0130] 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、および積層型である。

[0131] 第2実施形態による電池は、例えば、正極形成用の材料、電解質層形成用の材料、および負極形成用の材料を準備し、公知の方法で、正極、電解質層、および負極がこの順で配置された積層体を作製することによって製造してもよい。

## 実施例

[0132] 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。

[0133] (実施例1)

[固体電解質材料の作製]

(合成工程)

−60℃以下の露点を有する乾燥アルゴン雰囲気（以下、単に「乾燥アルゴン雰囲気」という）中で、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$ 、および $\text{TaCl}_5$ が、 $\text{Li}_2\text{O} : \text{LiOH} : \text{TaCl}_5 = 0.4 : 0.4 : 1.0$ のモル比となるように用意された。これらの材料を、メノウ製乳鉢中で粉碎し、混合した。得られた混合物は、アルゴンガスで満たされた石英ガラス内に入れ、350℃で3時間焼成した。得られた焼成物は、メノウ製乳鉢中で粉碎した。

[0134] (柱状化工程)

粉碎した焼成物をアルミナ製のつぼに入れ、260℃で2時間焼成することにより、ポストアニール処理を行った。これにより、 $\text{Ta}$ および $\text{Cl}$ からなる化合物を揮発させた。このようにして、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{O}$ 、および $\text{Cl}$ からなる固体電解質材料（以下、「 $\text{LTOC}$ 」と呼ぶ）を得た。

[0135] 次に、粉碎処理を行った。まず、 $\text{LTOC}$  (4 g) およびp-クロロトルエン (16 g) を、遊星ボールミル粉碎用ポットに投入し、スパチュラで攪拌し、固体電解質組成物を用意した。

[0136] 当該遊星ボールミル粉砕用ポットに、ジルコニア製の粉砕用メディア（25 g）を投入した。粉砕用メディアは、球状であり、直径が0.5 mmであった。遊星ボールミル（Fritsch社製、PULVERISETTE 7）で、300 rpmで60分間粉砕を行った。その後、目開き212  $\mu\text{m}$ のふるいで、粉砕用メディアと固体電解質組成物とを分離した。

[0137] ガラス製密閉ビーカーに固体電解質組成物を入れ、窒素を10 L/分で流し、200°Cまで加熱し、2時間かけてp-クロロトルエンを除去した。

[0138] 以上により、実施例1による固体電解質材料を得た。

[0139] [固体電解質材料の形状観察]

実施例1による固体電解質材料の形状およびサイズは、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定された。SEMには、日立ハイテクノロジーズ社製のRegulus 8230が用いられた。観測倍率は5000倍に設定された。図4は、実施例1による固体電解質材料のSEM画像を示す。

[0140] 実施例1による固体電解質材料は、柱状の結晶を含んでいた。柱状結晶における長さ（L）と幅（W）とのアスペクト比（L/W）の平均値は5以上であり、かつ、平均長さは20  $\mu\text{m}$ 以下であった。平均長さおよびアスペクト比の平均値は、SEM画像で測定された長さが3  $\mu\text{m}$ 以上の10個の柱状結晶の平均値として算出された。

[0141] [固体電解質材料の組成分析]

固体電解質材料のLiおよびM含有量が、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ThermoFisher Scientific製、iCAP 7400）を用いて、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。Cl含有量が、イオンクロマトグラフ装置（Dionex製、ICS-2000）を用いて、イオンクロマトグラフィー法により測定された。O含有量が、酸素分析装置（堀場製作所製、EMGA-930）を用いて、不活性ガス溶融-赤外線吸収法により測定された。測定結果から、Li/MおよびO/Xのモル比が算出された。実施例1による固体電解質材料のLi/Mモル比は2.6であり、O/Xモル比は0.38であった。

[0142] [イオン伝導度の評価]

図5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。

[0143] 加圧成形ダイス300は、パンチ上部301、枠型302、およびパンチ下部303を具備していた。枠型302は、絶縁性のポリカーボネートから形成されていた。パンチ上部301およびパンチ下部303は、いずれも電子伝導性のステンレスから形成されていた。

[0144] 図5に示される加圧成形ダイス300を用いて、下記の方法により、実施例1による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。

[0145] ドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末（すなわち、図5において固体電解質材料の粉末101）が加圧成形ダイス300の内部に充填された。加圧成形ダイス300の内部で、実施例1による固体電解質材料に、パンチ上部301を用いて300MPaの圧力が印加された。

[0146] 評価セルに圧力が印加されたまま、パンチ上部301およびパンチ下部303が、周波数応答アナライザを搭載したポテンショスタット（Princeton Applied Research社 VersaSTAT4）に接続された。パンチ上部301は、作用極および電位測定用端子に接続された。パンチ下部303は、対極および参照極に接続された。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オン伝導度が測定された。その結果、22℃で測定されたイオン伝導度は、3.7mS/cmであった。

[0147] [耐熱性の評価]

固体電解質材料の耐熱性を評価するため、実施例1による固体電解質材料は、乾燥アルゴン雰囲気中で、300℃で3時間熱処理された。次いで、実施例1による固体電解質材料は、室温でイオン伝導度が測定された。

[0148] イオン伝導度の測定方法は、上記の[イオン伝導度の評価]で説明された方法と同じであった。その結果、熱処理後の実施例1による固体電解質材料の22℃で測定されたイオン伝導度は、1.7mS/cmであった。

[0149] したがって、熱処理による固体電解質材料のイオン伝導度の変化率は−54%であった。イオン伝導度の変化率は、(熱処理後のイオン伝導度−熱処理前のイオン伝導度)÷熱処理前のイオン伝導度×100で算出される。

[0150] (参考例1)

[固体電解質材料の作製]

ポストアニール処理を粉砕処理の後に実施したこと以外は、実施例1と同様にして、参考例1による固体電解質材料が得られた。すなわち、実施例1と同様の合成工程で得られた焼成物を、遊星ボールミルにより湿式粉砕処理をした。その後、有機溶媒を除去した粉砕処理物をアルミナ製のつぼに入れ、260℃で2時間焼成することにより、参考例1による固体電解質材料が得られた。

[0151] [固体電解質材料の形状観察]

実施例1と同様にして、参考例1による固体電解質材料をSEMで観察した。参考例1による固体電解質材料では、柱状結晶は観察されなかった。

[0152] [固体電解質材料の組成分析]

実施例1と同様にして、参考例1による固体電解質材料のLi、M、Cl、およびO含有量が測定された。測定結果から、Li/Mモル比が算出された。実施例1による固体電解質材料のLi/Mモル比は1.4であり、O/Xモル比は0.26であった。

[0153] [イオン伝導度の評価]

実施例1と同様にして、参考例1による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。その結果、22℃で測定されたイオン伝導度は、6.6mS/cmであった。

[0154] [耐熱性の評価]

実施例1と同様にして、参考例1による固体電解質材料に対し、熱処理後のイオン伝導度が測定された。その結果、熱処理後の参考例1による固体電解質材料の22℃で測定されたイオン伝導度は、1.2mS/cmであった。

[0155] したがって、熱処理による固体電解質材料のイオン伝導度の変化率は－82％であった。

[0156] [表1]

	構成元素	L/M モル比	O/X モル比	結晶のアスペクト比 の平均値 (L/W)	柱状結晶の 平均長さ (L)	イオン伝導度 (熱処理前)	イオン伝導度 (熱処理後)	イオン伝導度 の変化率
実施例1	Li,Ta,C,Cl	2.6	0.38	5倍	30 μm程度	3.7mS/cm	1.7mS/cm	−54%
参考例1	Li,Ta,C,Cl	1.4	0.26	—	—	6.6mS/cm	1.2mS/cm	−82%

[0157] (考察)

表1から、実施例1による固体電解質材料においては、参考例1による固体電解質材料に比べて、熱処理によるイオン伝導度の低下が抑制されていた。

[0158] TaおよびNbはいずれも第5族の遷移金属元素である。そのため、Taの一部または全部がNbで置き換えられたとしても、実施例レベルのイオン伝導度の低下の抑制が達成され得る。同様に、ハロゲン元素であるClの一部または全部がF、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも1つで置き換えられたとしても、実施例レベルのイオン伝導度の低下の抑制が達成され得る。

[0159] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、実用的なイオン伝導度を有し、かつ、熱によるイオン伝導度の低下を低減できる。したがって、本開示による固体電解質材料は、優れた充放電特性を有する電池を提供するために適切である。

**産業上の利用可能性**

[0160] 本開示の固体電解質材料は、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**

- [0161] 100 固体電解質粒子
- 101 固体電解質材料の粉末
- 201 正極

- 2 0 2 電解質層
- 2 0 3 負極
- 2 0 4 正極活物質粒子
- 2 0 5 負極活物質粒子
- 2 0 6 電極活物質粒子
- 2 1 6 被覆層
- 3 0 0 加圧成形ダイス
- 3 0 1 パンチ上部
- 3 0 2 枠型
- 3 0 3 パンチ下部
- 1 0 0 0 電池
- 1 1 0 0 電極材料

## 請求の範囲

- [請求項1] Li、M、O、およびXを含み、  
ここで、Mは、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1つであり、  
Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つであり、  
柱状結晶を含み、  
前記柱状結晶における長さ(L)と幅(W)とのアスペクト比(L/W)の平均値が、5以上であり、かつ、平均長さが20 $\mu$ m以下である、  
固体電解質材料。
- [請求項2] Xは、Clを含む、  
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] Mは、Taを含む、  
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] Mに対するLiのモル比は、0.60以上かつ3.0以下である、  
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] Xに対するOのモル比は、0.05以上かつ0.4以下である、  
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 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5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。
- [請求項7] 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の製造方法

であって、

L i、M、O、およびXを含む化合物を合成することと、  
前記化合物を柱状化することと、を含み、

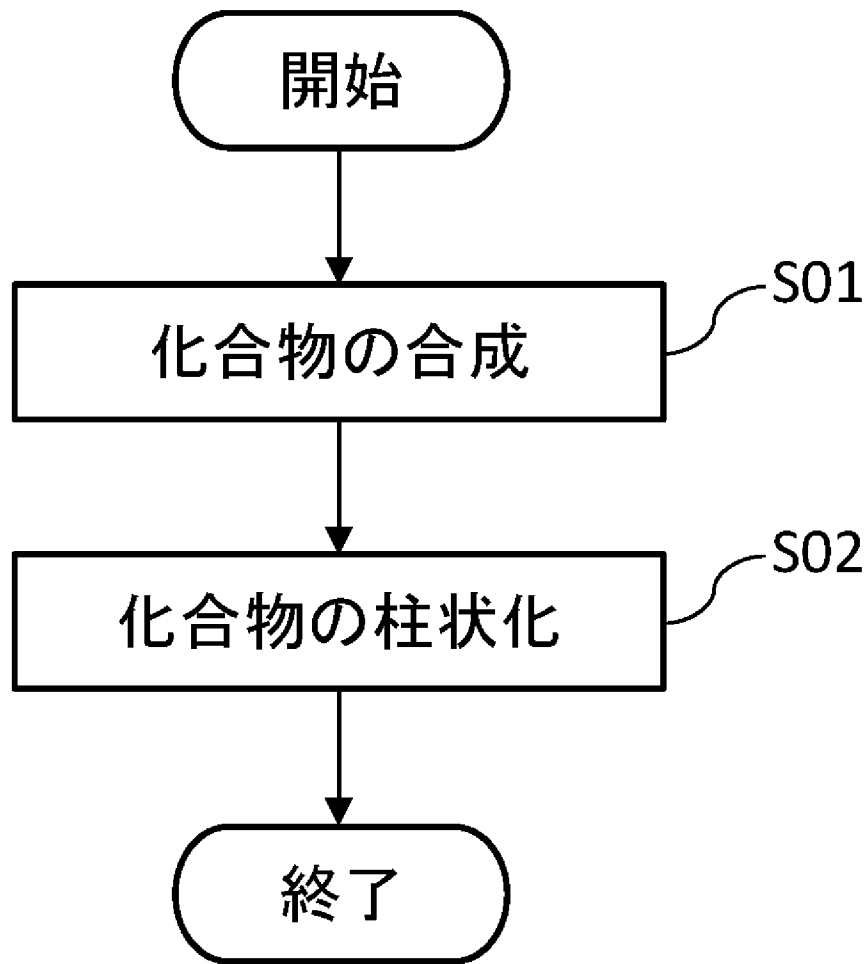
Mは、N bおよびT aからなる群より選択される少なくとも1つで  
あり、Xは、F、C l、B r、およびIからなる群より選択される少  
なくとも1つであり、

前記柱状化することは、ポストアニール処理および粉碎処理を含み

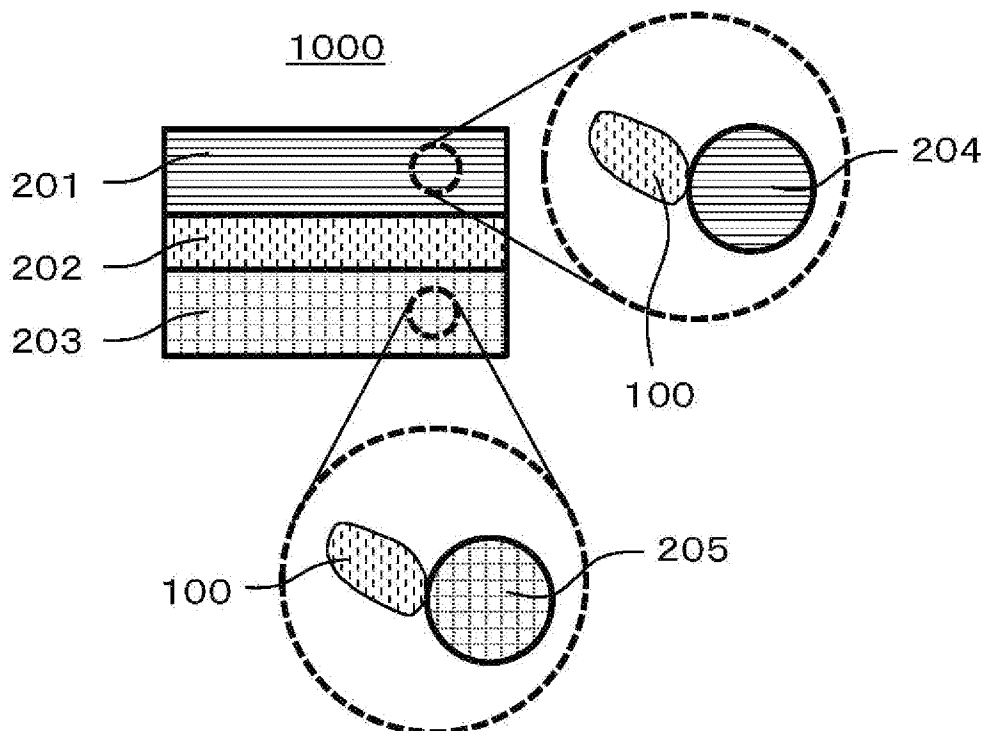
、

前記粉碎処理は、前記ポストアニール処理の後に行われる、  
固体電解質材料の製造方法。

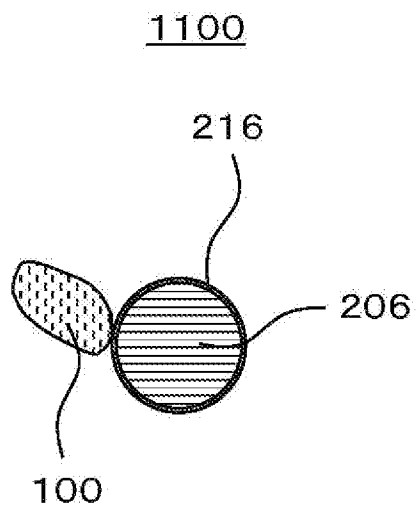
[図1]



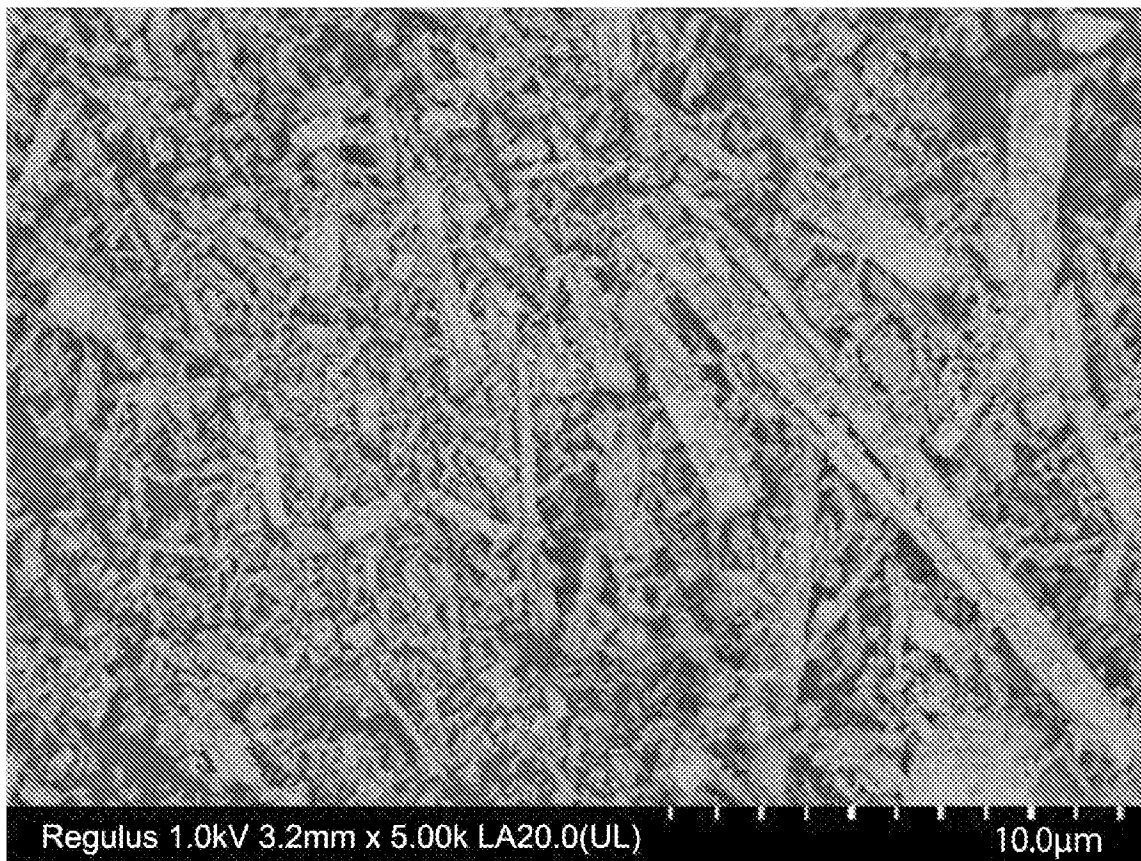
[図2]



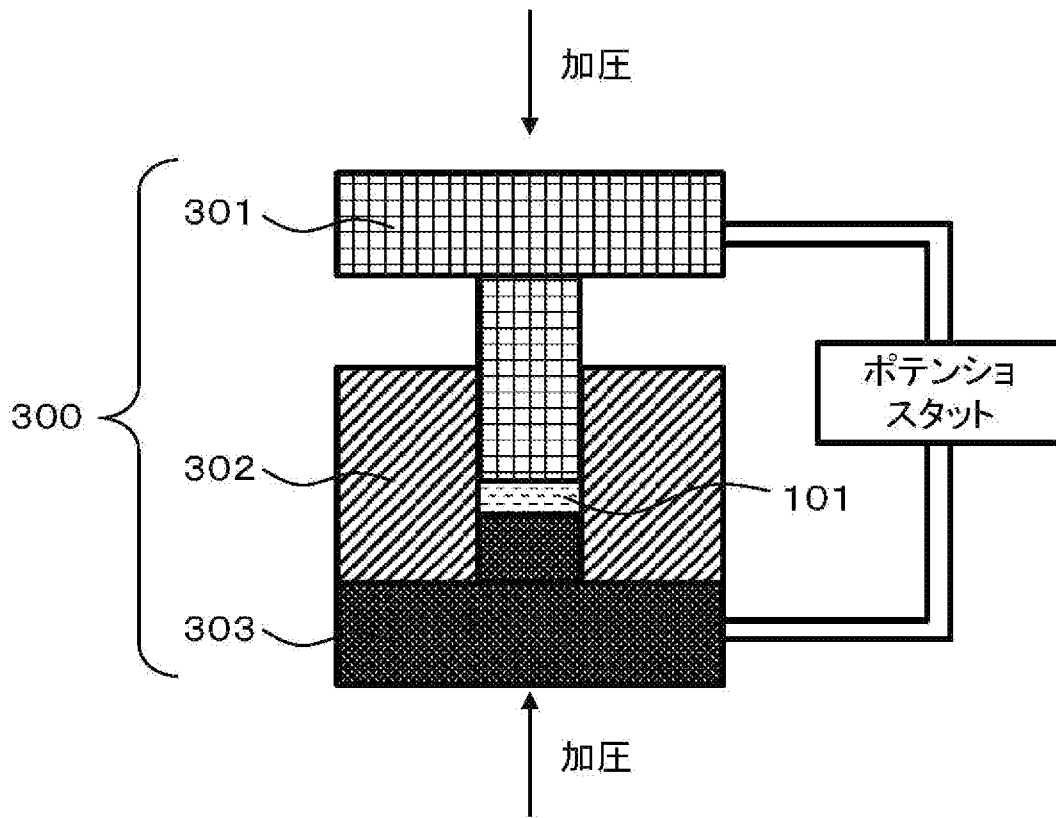
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007416

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>C01G 35/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/13; H01M4/62 Z; C01G35/00 C		
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) H01B1/06; C01G35/00; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/137153 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) paragraphs [0009], [0026], [0027], [0042], [0054]	1-7
Y	JP 2018-106974 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraphs [0124], [0126], [0140]	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 <b>26 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 May 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2023/007416</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/137153 A1	02 July 2020	US 2021/0242494 A1 paragraphs [0021], [0038], [0039], [0054], [0066], [0067] EP 3905269 A1 CN 112805793 A	
JP 2018-106974 A	05 July 2018	US 2018/0219219 A1 paragraphs [0119], [0121], [0138] KR 10-2018-0076275 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/06(2006.01)i; C01G 35/00(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/13; H01M4/62 Z; C01G35/00 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01B1/06; C01G35/00; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
Y	WO 2020/137153 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) 段落[0009], [0026]-[0027], [0042], [0054]	1-7
Y	JP 2018-106974 A (三星電子株式会社) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05) 段落[0124], [0126], [0140]	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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	26.04.2023	国際調査報告の発送日 16.05.2023
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）  神田 太郎 5G 3780  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/JP2023/007416

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/137153	A1	02.07.2020	US	2021/0242494	A1	段落[0021],[0038]-[0039], [0054],[0066]-[0067]
				EP	3905269	A1	
				CN	112805793	A	
JP	2018-106974	A	05.07.2018	US	2018/0219219	A1	段落[0119],[0121],[0138]
				KR	10-2018-0076275	A	