

(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12日(12.10.2023)



(10) 国際公開番号

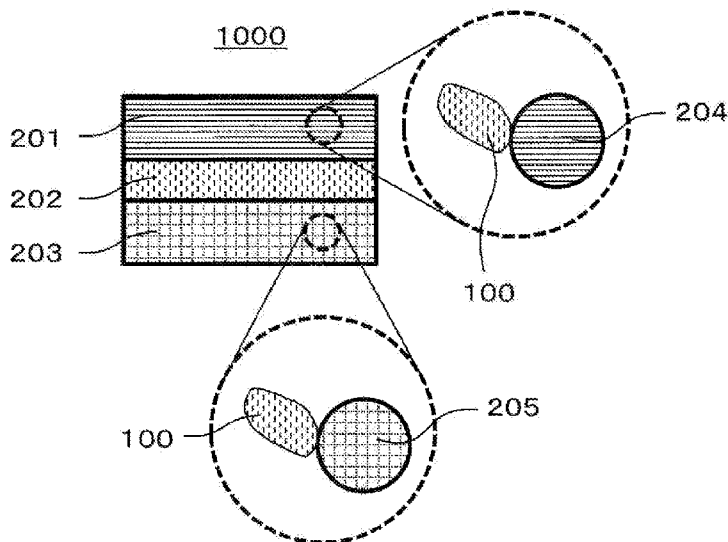
WO 2023/195271 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C01G 35/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01B 13/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007417
- (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 2022-064603 2022年4月8日(08.04.2022) 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 大阪府大阪府中央区域見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 大阪府大阪府中央区域見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,

(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1]



(57) Abstract: A solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, M, O and X, with M representing at least one element that is selected from the group consisting of Nb and Ta, and X representing at least one element that is selected from the group consisting of F, Cl, Br and I; and this solid electrolyte material has a specific surface area that is larger than 7.5 m²/g. 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 arranged 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



WO 2023/195271 A1

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.

- (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))

solid electrolyte material according to the present disclosure.

(57) 要約: 本開示の固体電解質材料は、Li、M、O、およびXを含む固体電解質材料であって、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、前記固体電解質材料の比表面積が、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。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、実用的なイオン伝導度を有し、かつ他の材料との接触性を向上させた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を含む固体電解質材料であって、
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、
前記固体電解質材料の比表面積が、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。

発明の効果

[0006] 本開示は、実用的なイオン伝導度を有し、かつ他の材料との接触性を向上

させた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2実施形態による電池1000の断面図を示す。
[図2]図2は、第2実施形態による電極材料1100の断面図を示す。
[図3]図3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を含む固体電解質材料であって、

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、

前記固体電解質材料の比表面積が、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。

- [0009] 第1態様に係る固体電解質材料は、実用的なイオン伝導度を有し、かつ、比表面積が大きく、他の材料との良好な接触性を有するため、電池の充放電特性を向上できる。

- [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度を有する。

- [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度を有する。

- [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度を有する。

- [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以下であってもよい。
- [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度を有する。
- [0018] 本開示の第6態様において、例えば、第1から第5のいずれか1つ態様に係る固体電解質材料は、前記比表面積が、 $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。
- [0019] 第6態様に係る固体電解質材料は、他の材料とのより良好な接触性を有する。
- [0020] 本開示の第7態様において、例えば、第1から第6のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料は、前記比表面積が、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。
- [0021] 第7態様に係る固体電解質材料は、電池の充放電特性を向上できる。
- [0022] 本開示の第8態様において、例えば、第1から第7のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料は、前記比表面積が、 $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。
- [0023] 第8態様に係る固体電解質材料は、電池の充放電特性を向上できる。
- [0024] 本開示の第9態様に係る製造方法は、
第1から第8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、
前記固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物と、溶媒と、を含む混合物を湿式粉碎することを含む。
- [0025] 第9態様に係る製造方法は、実用的なイオン伝導度を有し、かつ高い比表面積を有する固体電解質材料を製造できる。
- [0026] 本開示の第10態様において、例えば第9態様に係る製造方法は、前記溶媒は、ヘプタンおよびパラクロロトルエンからなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてもよい。
- [0027] 第10態様に係る製造方法は、実用的なイオン伝導度を有し、かつ高い比

表面積を有する固体電解質材料を製造できる。

[0028] 本開示の第11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8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。

[0029] 第11態様に係る電池は、向上した充放電特性を有する。

[0030] 本開示の第12態様において、例えば、第11態様に係る電池において、前記正極は第1から第8のいずれか1つの態様に係る固体電解質材料を含有してもよい。

[0031] 第12態様に係る電池は、向上した充放電特性を有する。

[0032] 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。

[0033] (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を含む固体電解質材料であって、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の比表面積は、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。

[0034] 本開示における固体電解質材料の比表面積とは、BET法により求められる比表面積を意味する。

[0035] 第1実施形態による固体電解質材料は、リチウムイオン伝導に適しており、かつ他の材料との良好な接触性を有する。したがって、第1実施形態による固体電解質材料は、他の材料との界面の抵抗を低減することができる。他の材料とは、例えば、活物質である。

[0036] 一般に、リチウムイオン二次電池に用いられる活物質として、多結晶体が使用される。活物質の表面は、平坦ではなく、小さな溝またはくぼみなどの凹凸を有することが多い。電解液系の電池と異なり、全固体電池においては、電池の抵抗を低減するために、活物質と固体電解質との接触性を向上させることが望まれる。そのためには、活物質の凹凸形状に合わせて、圧縮などにより固体電解質が変形する必要がある。しかし、固体電解質の表面が平坦で、かつ固体電解質の粒径が大きい場合、活物質表面の凸部にプレス時の圧力が集中してしまい、凹部の内部まで良好な接触性が得られない。一方、活物質表面の凹部よりも固体電解質の粒径が小さい場合は、凹部に入り込んだ状態で圧力がかかるため、良好な接触性が得られる。また、固体電解質表面に凹凸がある場合も、表面が平坦である場合に比べると、活物質表面の凹部の内部に固体電解質が入り込みやすくなるため、固体電解質と活物質との良好な接触性を実現しやすくなる。粒径が小さい、または表面に凹凸がある、ということは、比表面積が大きいことを意味する。つまり、比表面積が大きい固体電解質は、活物質との良好な接触性を実現しやすい。その結果、電池の抵抗を低減することができ、例えば電池の充放電特性を向上させることができる。

[0037] 第1実施形態による固体電解質材料は、実用的なイオン伝導度を有し、例えば高いリチウムイオン伝導度を有し得る。ここで、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。第1実施形態による固体電解質材料は、例えば、 0.1 mS/cm 以上のイオン伝導度を有することができる。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、リチウムイオン伝導に適している。

[0038] 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。全固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよい。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、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。

[0042] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、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。

[0043] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、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。

[0044] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、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。

[0045] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第1実施形態による固体

電解質材料において、 $L i / M$ モル比は、 1.3 以上かつ 1.4 以下であってもよい。 O / X モル比は、 0.2 以上かつ 0.26 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、 $L i / M$ モル比は、 1.3 以上かつ 1.4 以下であり、かつ、 O / X モル比は、 0.2 以上かつ 0.26 以下であってもよい。

[0046] 第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。

[0047] 第1実施形態による固体電解質材料の比表面積は、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。当該比表面積は、 $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0048] 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、当該固体電解質材料は、 $0.1 \mu\text{m}$ 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し、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上かつ $10 \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料および他の材料が良好に分散し得る。粒子のメジアン径は、体積基準の粒度分布における体積累積 50% に相当する粒径（ d_{50} ）を意味する。体積基準の粒度分布は、レーザー回折測定装置または画像解析装置により測定され得る。

[0049] 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）の場合、当該固体電解質材料は、活物質よりも小さいメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料および活物質が良好な分散状態を形成できる。

[0050] <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は、下記の方法により製造され得る。

[0051] 目的とする組成を有するように秤量された複数の原料粉と有機溶媒とを混合装置内で微粉化しながら混合する。

[0052] 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。

- [0053] 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、原料混合時のモル比Li/Mおよびモル比O/Xの値を、それぞれ、1.2および0.17とする場合、Li₂O、LiOH、およびTaCl₅がLi₂O : LiOH : TaCl₅ = 0.4 : 0.4 : 1.0のモル比で用意される。
- [0054] 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。原料粉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。
- [0055] 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。
- [0056] 原料粉および有機溶媒を、遊星ボールミルのような混合装置内に投入し、微粉化しながら混合する。すなわち、湿式ボールミルによる処理を行う。原料粉は、混合装置内に投入する前に混合されていてもよい。
- [0057] 混合後にボールを分離すると、粒子が分散したスラリーが得られる。使用した有機溶媒の沸点に応じた温度でスラリーを乾燥すると、固体物が得られる。この固体物を乳鉢で粉砕することにより反応物が得られる。
- [0058] 湿式による微粉化を行うことによって、微粉化による生成物の小粒径化が実現できる。すなわち、固体電解質材料の比表面積を向上させることができる。
- [0059] 上記スラリーを乾燥して得られた固体物は、有機溶媒に溶解および再結晶化させることにより、さらに粒径を小さくすることも期待できる。あるいは、固体電解質材料の原料粉を有機溶媒に溶解および再結晶化させて粒径を小さくした後に、湿式ボールミルによる処理を行ってもよい。
- [0060] 上記スラリーを乾燥して得られた固体物は、真空中または不活性雰囲気中で焼成されてもよい。焼成は、例えば、50℃以上かつ300℃以下で1時間以上行われる。焼成における組成変化を抑制するために、石英管のような密閉容器内で焼成を行ってもよい。
- [0061] 以上のように、固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物と、溶媒と、

を含む混合物を粉砕する湿式粉砕を行うことにより、第1実施形態による固体電解質材料が得られる。

[0062] 固体電解質材料の比表面積を高めるために、湿式ボールミルで使用するボールの粒径を小さくしてもよい。あるいは、湿式ボールミルで使用するボールの量を増やしてもよい。あるいは、湿式ボールミルによる処理時間を長くしてもよい。

[0063] 湿式ボールミルに使用する溶媒は、ヘプタンおよびパラクロロトルエンからなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0064] 湿式ボールミルの後、溶媒を乾燥して得られた固体電解質材料は、アニールされてもよい。

[0065] 固体電解質材料の組成は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法、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することができる。例えば、LiおよびMの組成は誘導結合プラズマ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。

[0066] (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。

[0067] 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。

[0068] 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、優れた充放電特性を有する。

[0069] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

[0070] 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。

- [0071] 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。
- [0072] 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。
- [0073] 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。
- [0074] 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。
- [0075] 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。
- [0076] 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、 $Li(Ni, Co, Al)O_2$ 、 $Li(Ni, Co, Mn)O_2$ 、または $LiCoO_2$ である。
- [0077] 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。
- [0078] 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。
- [0079] 正極201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。
- [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 $Li_pMe_qO_mF_n$ 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、 $Li_{1.05}(Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.3})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$ である。

[0083] 正極活物質粒子204は、 $0.1 \mu m$ 以上かつ $100 \mu m$ 以下のメジアン径を有していてもよい。正極活物質粒子204が $0.1 \mu m$ 以上のメジアン径を有する場合、正極201において、正極活物質粒子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2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 μm 以上かつ 500 μm 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、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、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、 $1\ \mu\text{m}$ 以上かつ $100\ \mu\text{m}$ 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。

[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。

[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 $0.27\ \text{V}$ 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、L

$i_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiTi_2O_4$ 、または TiO_2 である。

- [0102] 負極活物質粒子205は、 $0.1\mu m$ 以上かつ $100\mu m$ 以下のメジアン径を有していてもよい。負極活物質粒子205が $0.1\mu m$ 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 $100\mu m$ 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2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、1

0 μm 以上かつ500 μm 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、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、または $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ である。

[0111] 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。

[0112] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_a\text{Me}'_b\text{Y}_c\text{Z}_6$ により表される化合物

である。ここで、数式： $a + mb + 3c = 6$ 、および $c > 0$ が充足される。 Me' は、 Li および Y 以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも1つである。 Z は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選択される少なくとも1つである。 m の値は、 Me' の価数を表す。

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

[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、 Me' は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Al 、 Ga 、 Bi 、 Zr 、 Hf 、 Ti 、 Sn 、 Ta 、および Nb からなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0115] 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。

[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、より高いイオン導電率を有する。

[0118] リチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSO_3CF_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$ 、または $LiC(SO_2CF_3)_3$ 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。

[0121] 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 2 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、

(i i) 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

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

[0124] 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。

[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。結着剤として、共重合体も使用されてもよい。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]

−60℃以下の露点を有するアルゴン雰囲気（以下、「乾燥アルゴン雰囲気」という）中で、 Li_2O 、 LiOH 、および 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。これらの原料粉の混合物（1g）は、0.5mmφのボール（25g）とともに、45ccの遊星型ボールミル用のポッドに投入された。当該ポッドに、有機溶媒としてヘプタン（16g）を滴下した。

[0134] 遊星型ボールミルを用い、600rpmで12時間ミリング処理した。ミリング処理後、ボールを分離してスラリーが得られた。

[0135] 得られたスラリーを、マントルヒーターを用いて、窒素フロー下、50℃で1時間、乾燥した。得られた固体物を乳鉢で粉砕することによって、実施例1による固体電解質材料の粉末が得られた。

[0136] [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、iCAP7400）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1.3であり、O/Xモル比は0.20であった。

[0137] [イオン伝導度の評価]

図3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。

[0138] 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。

[0139] 図3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。

[0140] 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3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。

[0141] 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、0.12mS/cmであった。

[0142] [比表面積の測定]

比表面積の測定には、比表面積／細孔分布測定装置（マイクロトラックベル社製、BELSORP MINI X）を用いた。以下、この装置を用いて得られた比表面積を、BET比表面積と記載する。

[0143] -40℃以下の露点を有するドライ雰囲気中で、実施例1による固体電解質材料の粉末（約1g）を専用の試験管に投入した。

[0144] 事前処理として、80℃で1時間、真空乾燥を行った。

[0145] 事前処理後の試料を含む試験管の重量と、試料投入前の試験管の重量との差分から、投入した質量を計測した。

[0146] 事前処理した試験管を用いてBET比表面積の測定を行った結果、実施例1による固体電解質材料の比表面積は、16.4m²/gであった。

[0147] (実施例 2 から 4)

[固体電解質材料の作製]

実施例 2 においては、溶媒乾燥後に得られた固体物に 150℃で 60 分間ポストアニールを実施したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 による固体電解質材料が得られた。

[0148] 実施例 3 においては、有機溶媒としてパラクロロトルエンを用いたこと、および溶媒乾燥を 170℃で行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 による固体電解質材料が得られた。

[0149] 実施例 4 においては、溶媒乾燥後に得られた固体物に 200℃で 60 分間ポストアニールを実施したこと以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 4 による固体電解質材料が得られた。

[0150] 実施例 2 から 4 による固体電解質材料の作製条件は、表 1 に示される。

[0151] [固体電解質材料の組成分析]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 4 による固体電解質材料の組成分析が実施された。実施例 2 から 4 による固体電解質材料の Li/M および O/X のモル比は、表 1 に示される。

[0152] [イオン伝導度の評価]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 4 による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0153] [比表面積の測定]

実施例 1 と同様にして、実施例 2 から 4 による固体電解質材料の BET 比表面積が測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0154] (参考例 1)

[固体電解質材料の作製]

乾燥アルゴン雰囲気中で、 Li_2O 、 $LiOH$ 、および $TaCl_5$ が、 $Li_2O : LiOH : TaCl_5 = 0.4 : 0.4 : 1.0$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉の混合物 (1 g) は、5 mm ϕ のボール (25 g) とともに、45 cc の遊星型ボールミル用のポッドに投入された。

[0155] 遊星型ボールミルを用い、600 rpmで12時間ミリング処理した。このようにして、参考例1による固体電解質材料の粉末が得られた。

[0156] 以上のように、参考例1による固体電解質材料は、有機溶媒を使用しない乾式ボールミルにより作製された。

[0157] [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組成分析が実施された。参考例1による固体電解質材料のLi/MおよびO/Xのモル比は、表1に示される。

[0158] [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。測定結果は、表1に示される。

[0159] [比表面積の測定]

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BET比表面積が測定された。測定結果は、表1に示される。

[0160] (参考例2)

乾燥アルゴン雰囲気中で、 Li_2O 、 LiOH 、および 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砕し、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°C 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砕した。

[0161] 以上のように、参考例2による固体電解質材料は、原料の混合物を焼成することにより得られた。

[0162] [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2による固体電解質材料の組成分析が実施された。参考例2による固体電解質材料のLi/MおよびO/Xのモル比は、表1に示される。

[0163] [イオン伝導度の評価]

実施例1と同様にして、参考例2による固体電解質材料のイオン伝導度が

測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0164] [比表面積の測定]

実施例 1 と同様にして、参考例 2 による固体電解質材料の B E T 比表面積が測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0165]

[表1]

	構成元素	Li/M モル比	O/X モル比	合成方法	溶媒	ボール直径 (mm)	処理 条件	溶媒 乾燥温度 (°C)	ポストアニール 温度 (°C)	イオン伝導度 (mS/cm)	BET 比表面積 (m ² /g)
実施例1	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	1.3	0.2	湿式CBM	ヘプタン	0.5	600rpm 12hr	50	—	0.12	16.4
実施例2	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	1.3	0.2	湿式CBM	ヘプタン	0.5	600rpm 12hr	50	150	1.3	11
実施例3	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	1.4	0.26	湿式CBM	パラクロ トルエン	0.5	600rpm 12hr	170	—	1.7	11.2
実施例4	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	1.4	0.26	湿式CBM	パラクロ トルエン	0.5	600rpm 12hr	170	200	3.9	9.8
参考例1	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	1.2	0.17	乾式CBM	—	5	600rpm 12hr	—	—	6	7.5
参考例2	Li,Ta ₂ O ₇ Cl	2.0	0.39	焼成	—	—	333°C 3hr	—	—	4.2	1.5

[0166] (考察)

実施例 1 から 4 による固体電解質材料は、室温において、 0.1 mS/cm 以上のイオン伝導度を有し、かつ、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい比表面積を有する。一方、乾式ボールミルにより作製された参考例 1 による固体電解質材料および焼成により作製された参考例 2 による固体電解質材料の比表面積は、いずれも $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった。

[0167] T a および N b はいずれも第 5 族の遷移金属元素である。そのため、T a の一部または全部が N b で置き換えられたとしても、実用的なイオン伝導度を有し、かつ高い比表面積を有し得る。同様に、ハロゲン元素である C l の一部または全部が F、B r 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、実用的なイオン伝導度を有し、かつ高い比表面積を有し得る。

[0168] 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、かつ高い比表面積を有するため活物質と良好な接触を実現できる。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

[0169] 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

- [0170] 1 0 0 固体電解質粒子
1 0 1 固体電解質材料の粉末
2 0 1 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を含む固体電解質材料であって、
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一つであり、
前記固体電解質材料の比表面積が、 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、
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] 前記比表面積が、 $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 前記比表面積が、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] 前記比表面積が、 $16.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、
請求項7に記載の固体電解質材料。
- [請求項9] 請求項1から8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、
前記固体電解質材料の構成成分を含む原料組成物と、溶媒と、を含む
混合物を湿式粉碎することを含む、
固体電解質材料の製造方法。
- [請求項10] 前記溶媒は、ヘプタンおよびパラクロロトルエンからなる群より選

択される少なくとも1つを含む、
請求項9に記載の製造方法。

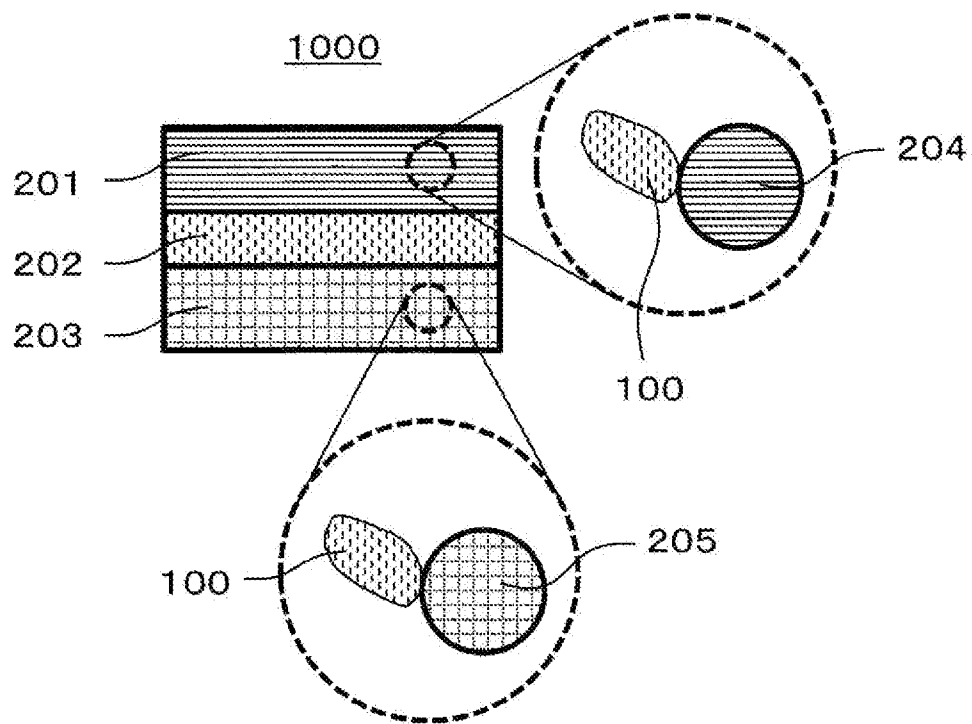
[請求項11]

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8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。

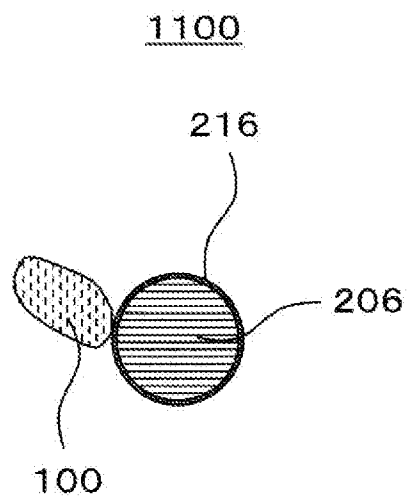
[請求項12]

前記正極は、請求項1から8のいずれか一項に記載の固体電解質材料を含有する、
請求項11に記載の電池。

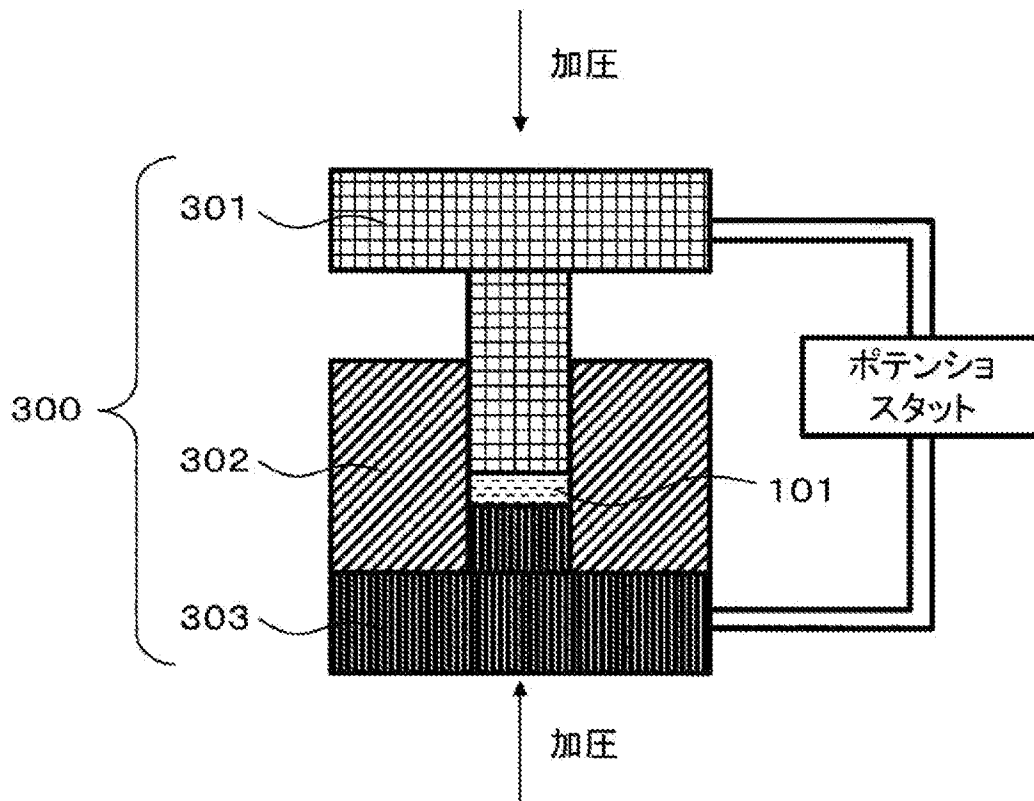
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 1/08</i> (2006.01)i; <i>C01G 35/00</i> (2006.01)i; <i>H01B 1/06</i> (2006.01)i; <i>H01B 13/00</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: H01B1/08; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A; H01B13/00 Z; C01G35/00 C		
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) H01B1/08; C01G35/00; H01B1/06; H01B13/00; 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/261361 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 30 December 2021 (2021-12-30) paragraphs [0028], [0092]-[0093], [0215], [0235]	1-12
Y	WO 2018/193992 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD) 25 October 2018 (2018-10-25) paragraphs [0020], [0069]-[0070]	1-12
Y	WO 2020/137153 A1 (PANASONIC IP MAN CO LTD) 02 July 2020 (2020-07-02) paragraphs [0026]-[0027]	4-5
<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 26 April 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/007417

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/261361 A1	30 December 2021	US 2023/0094818 A1 paragraphs [0055]-[0059], [0137]-[0138], [0265], [0286]	
WO 2018/193992 A1	25 October 2018	US 2020/0119396 A1 paragraphs [0020], [0069]- [0070] CN 110521026 A	
WO 2020/137153 A1	02 July 2020	US 2021/0242494 A1 paragraphs [0038]-[0039] EP 3905269 A1 CN 112805793 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/08(2006.01)i; C01G 35/00(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01B 13/00(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: H01B1/08; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01B1/06 A; H01B13/00 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）） H01B1/08; C01G35/00; H01B1/06; H01B13/00; 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 2021/261361 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 30.12.2021 (2021 - 12 - 30) 段落[0028], [0092]-[0093], [0215], [0235]	1-12
Y	WO 2018/193992 A1 (トヨタ自動車株式会社) 25.10.2018 (2018 - 10 - 25) 段落[0020], [0069]-[0070]	1-12
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[0026]-[0027]	4-5
<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/JP2023/007417

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/261361	A1	30.12.2021	US	2023/0094818	A1	
				段落[0055]-[0059], [0137]-[0138], [0265], [0286]			
WO	2018/193992	A1	25.10.2018	US	2020/0119396	A1	
				段落[0020], [0069]-[0070]			
				CN	110521026	A	
WO	2020/137153	A1	02.07.2020	US	2021/0242494	A1	
				段落[0038]-[0039]			
				EP	3905269	A1	
				CN	112805793	A	