

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/180980 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 9/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) *C01F 17/36* (2020.01)
C01G 27/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C03C 10/16 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(71) 出願人: パナソニック I P マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中心区域見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 水野 敬太(MIZUNO Keita). 浅野 哲也(ASANO Tetsuya). 酒井 章裕(SAKAI Akihiro).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044436

(22) 国際出願日: 2021年12月3日(03.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

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

(30) 優先権データ:

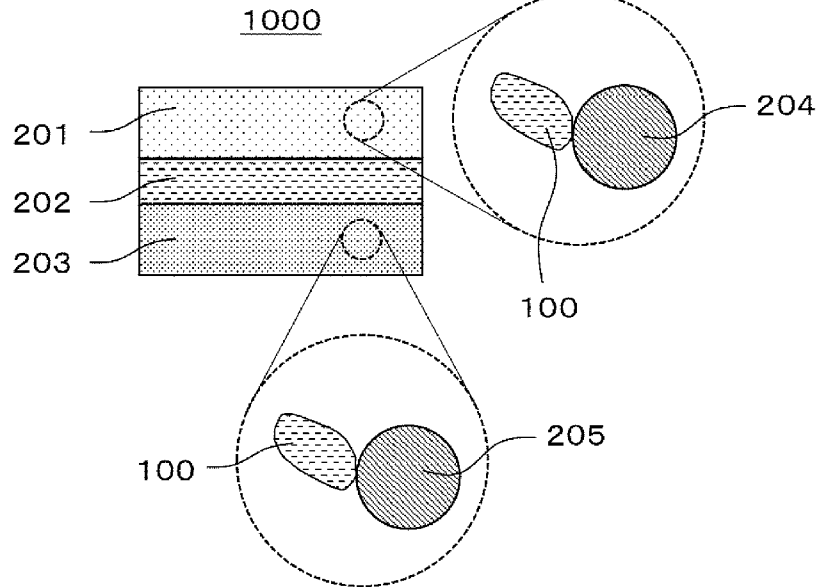
特願 2021-031020 2021年2月26日(26.02.2021) JP
特願 2021-031021 2021年2月26日(26.02.2021) JP
特願 2021-031023 2021年2月26日(26.02.2021) JP
特願 2021-031026 2021年2月26日(26.02.2021) JP

(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,

(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 comprises Li, Yb, M, and X. M is at least one element selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Y, Tb, Gd, Sm, In, Zr, and Hf. X is at least one element selected from the group consisting of F, Cl, Br, and I. A battery 1000 according to the present disclosure comprises a positive electrode 201, a negative electrode 203, and an electrolyte layer 202 provided between the positive electrode 201 and the negative electrode 203. At least one member selected from the group consisting of the positive electrode 201, the negative electrode 203, and the electrolyte layer 202 contains the solid electrolyte material.

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
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,
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, 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))

(57) 要約: 本開示の固体電解質材料は、L i、Y b、M、およびXからなる。Mは、M g、C a、S r、B a、Z n、Y、T b、G d、S m、I n、Z r、およびH fからなる群より選択される少なくとも1つである。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つである。本開示の電池1 0 0 0は、正極2 0 1、負極2 0 3、および正極2 0 1および負極2 0 3の間に設けられている電解質層2 0 2を備える。正極2 0 1、負極2 0 3、および電解質層2 0 2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、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] 非特許文献1および2は、それぞれ組成式 Li_3YbCl_6 および Li_3YbBr_6 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

非特許文献1：Z. anorg. allg. Chem., 623, 1067-1073 (1997)

非特許文献2：Z. anorg. allg. Chem., 623, 1352-1356 (1997)

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、有用性が高い新たな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、Yb、M、およびXからなり、

Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Y、Tb、Gd、Sm、In、Zr、およびHf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。

発明の効果

[0007] 本開示は、有用性が高い新たな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交流（AC）インピーダンス測定により得られた $\text{co}|\text{e}-\text{co}|\text{e}$ プロットを示すグラフである。

[図4]図4は、実施例1、3から14、および16から24、ならびに比較例2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図5]図5は、実施例2、3、および15、ならびに比較例1による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図6]図6は、実施例8から17による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図7]図7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。

[図8]図8は、実施例B1による固体電解質材料の交流（AC）インピーダンス測定により得られた $\text{co}|\text{e}-\text{co}|\text{e}$ プロットを示すグラフである。

[図9]図9は、実施例B1からB5、B8からB10、B12からB22、およびB24からB33、ならびに比較例B1およびB2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図10]図10は、実施例B6、B7、B9からB11、B19、B20、およびB23、ならびに比較例B1およびB2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図11]図11は、実施例B1による電池の初期放電特性を示すグラフである。

[図12]図12は、実施例C1による固体電解質材料の交流（AC）インピーダンス測定により得られた $\text{co}|\text{e}-\text{co}|\text{e}$ プロットを示すグラフである。

[図13]図13は、実施例C1からC4、およびC11からC13による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図14]図14は、実施例C5からC10、C14、およびC15による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図15]図15は、実施例C1による電池の初期放電特性を示すグラフである。

[図16]図16は、実施例D1による固体電解質材料の交流（AC）インピーダンス測定により得られた $\text{co}|\text{e}-\text{co}|\text{e}$ プロットを示すグラフである。

[図17]図17は、実施例D1、D2、D4、D5、D7からD19、D22からD24、およびD26、ならびに比較例D1およびD2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図18]図18は、実施例D3、D6、D20からD22、およびD25からD27、ならびに比較例D1およびD2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。

[図19]図19は、実施例D1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。本開示は、以下の実施形態に限定されない。

[0010] （第1実施形態）

第1実施形態による固体電解質材料は、Li、Yb、M、およびXからなる。Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Y、Tb、Gd、Sm、In、Zr、およびHfからなる群より選択される少なくとも1つである。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。

[0011] 第1実施形態による固体電解質材料は、有用性が高い新たな固体電解質材料である。第1実施形態による固体電解質材料は、例えば実用的なリチウム

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を有することができる。ここで、高いリチウムイオン伝導度とは、例えば、室温（例えば、25℃）近傍において $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、例えば $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し得る。

[0012] 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、全固体電池である。全固体電池は、一次電池でもよく、あるいは二次電池でもよい。

[0013] 第1実施形態による固体電解質材料は、実質的に硫黄を含有しない。第1実施形態による固体電解質材料が実質的に硫黄を含有しないとは、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。第1実施形態による固体電解質材料は、硫黄を含有しない。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は、大気中に曝露されると、硫化水素が発生し得る。

[0014] 第1実施形態による固体電解質材料は、不可避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、酸素、または窒素である。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。第1実施形態による固体電解質材料において、上記のような不可避的に混入される元素は、例えば1モル%以下である。

[0015] 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、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZn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。Mは、Mg、Ca、Sr、およびZn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。

[0016] 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、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0017] 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。

[0018]
$$\text{Li}_{6-3a-2b}\text{Yb}_a\text{M}_b\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots (1)$$

ここで、以下の5つの数式：

$$0.2 \leq a < 1.4,$$

$$0 < b < 0.9,$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

$$0 \leq y \leq 3, \text{ および}$$

$$0 \leq x + y \leq 6$$

が充足される。組成式(1)により表される材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0019] 組成式(1)におけるaの範囲の上限値および下限値は、0.5、0.6、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、1、および1.1の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0020] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、 $0.5 \leq a \leq 1.1$ 、が充足されてもよい。

[0021] 組成式(1)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち、 $0 < b$)、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、および0.6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0022] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、 $0 < b \leq 0.6$ 、が充足されてもよい。

[0023] 組成式(1)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0、2、3、および6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0024] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、 $0 \leq y \leq 2$ 、が充足されてもよい。

[0025] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、上記組成式（１）において、以下の５つの数式が充足されてもよい。

[0026] $0.5 \leq a \leq 1.1$ 、

$0 < b \leq 0.6$ 、

$0 \leq x \leq 6$ 、

$0 \leq y \leq 2$ 、および

$0 \leq x + y \leq 6$

組成式（１）においては、 $0 < b \leq 0.4$ 、かつ、 $a + b = 1$ が満たされていてもよい。以上の構成によれば、第１実施形態による固体電解質材料は、より高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0027] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、および１からなる群より選択される少なくとも２つであってもよい。

[0028] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、 M は、 Zn を含有していてもよい。 M は、 Zn であってもよい。

[0029] 第１実施形態による固体電解質材料のＸ線回折パターンは、 $Cu-K\alpha$ 線（波長 $1.5405 \text{ \AA}$ および $1.5444 \text{ \AA}$ 、すなわち、波長 0.15405 nm および 0.15444 nm ）を用いて、 $\theta-2\theta$ 法によるＸ線回折測定により取得され得る。得られたＸ線回折パターンにおいて、 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも１つのピークが存在し、加えて、 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも２つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第１結晶相と呼ばれる。第１結晶相を含有する固体電解質材料においては、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第１実施形態による固体電解質材料が第１結晶相を含有する場合、第１実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0030] 第１結晶相の結晶系は、単斜晶系に属する。本開示における「単斜晶」は、 $ICSD$ （無機結晶構造データベース） $Collection Code$ 89617 に開示される Li_3InCl_6 と類似の結晶構造を有し、この

構造特有のX線回折パターンを有する結晶相を意味する。本開示において、「類似の結晶構造を有する」とは、同一の空間群に分類され、近しい原子配置構造を持つことを意味するのであって、格子定数を限定するものではない。また、第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンの回折ピークの相対強度比と回折角度は、前記の Li_3InCl_6 の回折パターンから変化しうる。

[0031] Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られた第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、 22.0° 以上かつ 23.5° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、 31.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 40.0° 以上かつ 42.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。これらのピークを有する結晶相は、第2結晶相と呼ばれる。第2結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第2結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0032] 第2結晶相の結晶系は、直方晶系に属する。本開示における「直方晶」は、ICSD Collection Code 50152に開示される Li_3YbCl_6 と類似の結晶構造を有し、この構造特有のX線回折パターンを有する結晶相を意味する。第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンの回折ピークの相対強度比と回折角度は、前記の Li_3YbCl_6 の回折パターンから変化しうる。

[0033] Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られた第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、 21.0° 以上かつ 24.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、 31.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 40.0° 以上かつ 42.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。これらのピークを有する結晶相

は、第3結晶相と呼ばれる。第3結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第3結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0034] 第3結晶相の結晶系は、三方晶系に属する。本開示における「三方晶」は、`ICSD Collection Code 50151`に開示される Li_3ErCl_6 と類似の結晶構造を有し、この構造特有のX線回折パターンを有する結晶相を意味する。第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンの回折ピークの相対強度比と回折角度は、前記の Li_3ErCl_6 の回折パターンから変化する。

[0035] 第1実施形態による固体電解質材料は、第1、第2、および第3結晶相とは異なる第4結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、上述の回折角 2θ の範囲以外にも明瞭なピークが存在する第4結晶相を、さらに含有していてもよい。第4結晶相は、例えば、スピネル型構造に帰属されるものであってもよい。スピネル型構造は、一例として、`ICSD Collection Code 202743`に開示される、 Li_2ZnCl_4 と同様の構造であってもよい。

[0036] 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、Y、Tb、Gd、Sm、およびIn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。固体電解質材料のイオン伝導性をさらに高めるために、第1実施形態による固体電解質材料において、Mは、Y、Tb、Gd、およびSm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。

[0037] 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、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つであってもよい。

[0038] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(2)により表される材料であってもよい。

[0039] $\text{Li}_{6-3a}(\text{Yb}_{1-b}\text{M}_b)_a\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots (2)$

ここで、以下の5つの数式：

$$0.5 \leq a \leq 1.5、$$

$$0 < b < 1、$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 3、および$$

$$0 \leq x + y \leq 6$$

が充足される。組成式(2)により表される材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0040] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、上記組成式(2)において、以下の5つの数式が充足されてもよい。

[0041] $1 \leq a \leq 1.1、$

$$0 < b < 1、$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 2、および$$

$$0 \leq x + y \leq 6$$

固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(2)において、 $1 \leq a \leq 1.1$ が充足されてもよい。固体電解質材料のイオン伝導性をより高めるために、組成式(2)において、 $a = 1$ が充足されてもよい。

[0042] 組成式(2)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち、 $0 < b$)、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.7、0.9、および、1未満(すなわち、 $b < 1$)の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0043] 組成式(2)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0、1、1.5、2、3、および6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0044] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(2)において、 $0 < x < 6$ が充足されてもよい。

- [0045] 組成式(2)における y の範囲の上限値および下限値は、0、0.5、1、および2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。
- [0046] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(1)において、 $0 \leq y \leq 2$ が充足されてもよい。固体電解質材料のイオン伝導性をより高めるために、組成式(1)において、 $y = 1$ が充足されてもよい。
- [0047] 第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンは、Cu-K α 線(波長1.5405 Åおよび1.5444 Å、すなわち、波長0.15405 nmおよび0.15444 nm)を用いて、 $\theta - 2\theta$ 法によるX線回折測定により取得され得る。得られたX線回折パターンにおいて、 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、加えて、 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第5結晶相と呼ばれる。第5結晶相を含有する固体電解質材料においては、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第5結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。
- [0048] 第5結晶相の結晶系は、単斜晶系に属する。
- [0049] Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られた第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、 20.5° 以上かつ 24.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、 30.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 39.0° 以上かつ 42.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。これらのピークを有する結晶相は、第6結晶相と呼ばれる。第6結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第6結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

- [0050] 第6結晶相の結晶系は、三方晶系に属する。
- [0051] 第1実施形態による固体電解質材料は、第5および第6結晶相とは異なる第7結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、上述の回折角 2θ の範囲以外にも明瞭なピークが存在する第7結晶相を、さらに含有していてもよい。第7結晶相は、例えば、ICSD Collection Code 50152に開示される Li_3YbCl_6 と類似の結晶構造、もしくは、ICSD Collection Code 38326に開示される LiGdCl_4 と類似の結晶構造に帰属されるものであってもよい。
- [0052] 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、ZrおよびHfからなる群より選択される少なくとも1つであってよい。
- [0053] 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、BrおよびIからなる群より選択される少なくとも1つであってよい。
- [0054] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(3)により表される材料であってよい。
- [0055] $\text{Li}_{6-3a-4b}\text{Yb}_a\text{M}_b\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ (3)
- ここで、以下の6つの数式：
- $$0 < a < 1.5、$$
- $$0 < b < 1.5、$$
- $$0 < 3a + 4b < 6$$
- $$0 \leq x \leq 6、$$
- $$0 \leq y \leq 3、\text{および}$$
- $$0 \leq x + y \leq 6$$
- が充足される。組成式(3)により表される材料は、高いイオン伝導度を有する。
- [0056] 組成式(3)におけるaの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち

、 $0 < a$ ）、0.1、0.3、0.4、0.5、0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、および1未満（すなわち、 $a < 1$ ）の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0057] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $0 < a < 1$ が充足されてもよい。

[0058] 組成式（3）における b の範囲の上限値および下限値は、0超（すなわち、 $0 < b$ ）、0.1、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.6、0.9、および1未満（すなわち、 $b < 1$ ）の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0059] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $0 < b < 1$ が充足されてもよい。

[0060] 組成式（3）における x の範囲の上限値および下限値は、0、1、2、3、4、および6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0061] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $0 \leq x \leq 3$ が充足されてもよい。

[0062] 組成式（3）における y の範囲の上限値および下限値は、0、1、および2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

[0063] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $0 \leq y \leq 2$ が充足されてもよい。固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $y > 0$ が充足されてもよい。

[0064] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $a \leq 0.7$ かつ $b \geq 0.3$ が充足されてもよい。

[0065] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式（3）において、 $a = 0.5$ かつ $b = 0.5$ が充足されてもよい。

[0066] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、上記組成式（3）において、以下の6つの数式が充足されてもよい。

[0067] $0 < a < 1.5$ 、

$$0 < b < 1.5、$$

$$0 < 3a + 4b < 6$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 3、および$$

$$0 \leq x + y \leq 6$$

第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンは、Cu-K α 線（波長1.5405 Åおよび1.5444 Å、すなわち、波長0.15405 nmおよび0.15444 nm）を用いて、 $\theta-2\theta$ 法によるX線回折測定により取得され得る。得られたX線回折パターンにおいて、14.0°以上かつ18.0°以下、29.0°以上かつ35.0°以下、および48.0°以上かつ52.0°以下の回折角 2θ の範囲に、それぞれ少なくとも1つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第8結晶相と呼ばれる。第8結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第1結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0068] Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られた第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、26.0°以上かつ35.0°以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、13.0°以上かつ17.0°以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。これらのピークを有する結晶相は、第9結晶相と呼ばれる。第2結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第9結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0069] 第1実施形態による固体電解質材料は、第8、および第9結晶相とは異なる第10結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、上述の回折角 2θ の範囲以外にも明瞭なピークが存在

する第10結晶相を、さらに含有していてもよい。

[0070] 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、M1およびM2からなり、M1は、Y、Tb、Gd、Sm、およびLnからなる群より選択される少なくとも1つであり、M2は、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZn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。

[0071] 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、M1は、Y、Tb、Gd、およびSmからなる群より選択される1つであってもよい。

[0072] 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、M2は、Mg、Ca、Sr、およびZn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。M2は、Mg、Sr、およびZn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。

[0073] 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。

[0074] 第1実施形態による固体電解質材料は、以下の組成式(4)により表される材料であってもよい。

$$\text{Li}_{6-3a-3b-2c}\text{Yb}_a\text{M1}_b\text{M2}_c\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x \cdots (4)$$

ここで、以下の4つの数式：

$$0.3 \leq a \leq 1.2,$$

$$0 < b \leq 0.5,$$

$$0 < c \leq 0.4, \text{ および,}$$

$$0 \leq x \leq 6,$$

が充足される。組成式(4)により表される材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0075] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、上記組成式(4)において、以下の4つの数式が充足されてもよい。

- [0076] $0.65 \leq a < 1$ 、
 $0 < b \leq 0.3$ 、
 $0 < c \leq 0.2$ 、および、
 $0 \leq x \leq 6$

組成式(4)におけるaの範囲の上限値および下限値は、0.65、0.7、0.8、および、1未満(すなわち、 $a < 1$)の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

- [0077] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(4)において、 $0.65 \leq a < 1$ が充足されてもよい。

- [0078] 組成式(4)におけるbの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち、 $0 < b$)、0.1、0.2、0.25、および、0.3の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

- [0079] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(4)において、 $0 < b \leq 0.3$ が充足されてもよい。

- [0080] 組成式(4)におけるcの範囲の上限値および下限値は、0超(すなわち、 $0 < c$)、0.05、0.1、0.15、および、0.2の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

- [0081] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(4)において、 $0 < c \leq 0.2$ が充足されてもよい。固体電解質材料のイオン伝導性をより高めるために、組成式(4)において、 $0 < c \leq 0.1$ が充足されてもよい。

- [0082] 組成式(4)におけるxの範囲の上限値および下限値は、0、1、3、および6の数値から選ばれる任意の組み合わせによって規定されてもよい。

- [0083] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、組成式(4)において、 $0 \leq x \leq 3$ が充足されてもよい。

- [0084] 第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンは、Cu-K α 線(波長1.5405 Åおよび1.5444 Å、すなわち、波長0.15405 nmおよび0.15444 nm)を用いて、 $\theta - 2\theta$ 法によるX線回折測

定により取得され得る。得られたX線回折パターンにおいて、 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在していてもよい。このようなピークを有する結晶相は、第11結晶相と呼ばれる。第11結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第11結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0085] 第11結晶相の結晶系は、単斜晶系に属する。

[0086] Cu-K α 線を用いたX線回折測定によって得られた第1実施形態による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、 20.5° 以上かつ 24.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、 30.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、 39.0° 以上かつ 42.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在していてもよい。これらのピークを有する結晶相は、第12結晶相と呼ばれる。第12結晶相を含有する固体電解質材料は、結晶内にリチウムイオンが拡散するための経路が形成されやすい。このため、第1実施形態による固体電解質材料が第12結晶相を含有する場合、第1実施形態による固体電解質材料は、高いイオン伝導度を有する。

[0087] 第12結晶相の結晶系は、三方晶系に属する。

[0088] 第1実施形態による固体電解質材料は、第11および第12結晶相とは異なる第13結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第1実施形態による固体電解質材料は、上述の回折角 2θ の範囲以外にも明瞭なピークが存在する第13結晶相を、さらに含有していてもよい。第13結晶相は、例えば、ICSD Collection Code 50152に開示される Li_3YbCl_6 と類似の結晶構造、もしくは、ICSD Collection Code 38326に開示される LiGdCl_4 と類似の結晶構造に帰属されるものであってもよい。

[0089] 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。また、第1実施形態による固体電解質材料は、結晶質と非晶質とが混在していてもよい。ここで、結晶質とは、X線回折パターンにおいてピークが存在することをいう。非晶質とは、X線回折パターンにおいてブロードなピーク（すなわち、ハロー）が存在することをいう。非晶質と結晶質とが混在している場合には、X線回折パターンにおいてピークとハローが存在する。

[0090] 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。

[0091] 第1実施形態による固体電解質材料の形状が、例えば、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。メジアン径とは、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、例えば、レーザー回折式測定装置または画像解析装置により測定される。

[0092] 第1実施形態による固体電解質材料は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下のメジアン径を有していてもよい。これにより、第1実施形態による固体電解質材料は、より高いイオン伝導性を有する。さらに、第1実施形態による固体電解質材料が、活物質のような他の材料と混合される場合に、第1実施形態による固体電解質材料および他の材料の分散状態が良好になる。

[0093] <固体電解質材料の製造方法>

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。

[0094] 目的とする組成を有するように、2種以上のハロゲン化物の原料粉が混合される。

[0095] 一例として、目的とされる組成が $\text{Li}_{3.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Cl}_6$ である

場合、 LiCl 原料粉、 YbCl_3 原料粉、および MgCl_2 原料粉（すなわち、3種のハロゲン化物の原料粉）が、概ね3.15 : 0.85 : 0.15のモル比となるように混合される。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。

[0096] 原料粉の混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して互いに反応させ、反応物を得る。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、またはアルゴンが用いられ得る。焼成工程は、真空中で行われてもよい。焼成工程においては、混合材料の粉末が容器（例えば、るつぼ、または封管）に入れられて、加熱炉内で焼成されてもよい。

[0097] あるいは、原料粉を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の方法を用いて）互いに反応させて、反応物を得てもよい。メカノケミカル的に得られた反応物は、さらに不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成されてもよい。

[0098] 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。

[0099] （第2実施形態）

以下、本開示の第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、省略され得る。

[0100] 第2実施形態では、第1実施形態による固体電解質材料が用いられた電池が説明される。

[0101] 第2実施形態による電池は、正極、負極、および電解質層を備える。電解質層は、正極および負極の間に設けられている。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。

[0102] 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。当該電池は、全固体電池であってもよい。

[0103] 図1は、第2実施形態による電池1000の断面図を示す。

- [0104] 第2実施形態による電池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の間に設けられている。
- [0105] 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。
- [0106] 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。
- [0107] 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。
- [0108] 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からなる粒子、または、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ってもよい。ここで、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。
- [0109] 固体電解質粒子100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く、 $0.5\ \mu\text{m}$ 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。この場合、固体電解質粒子100は、より高いイオン伝導性を有する。
- [0110] 正極201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。当該材料は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子204）である。
- [0111] 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、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ または LiCoO_2 である。
- [0112] 本開示において、化学式中の表記「(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。例えば、「(Ni, Co, Al)」は、「Ni、Co、およびAlからなる群より選択される少なくとも1つ」と同義である。

[0113] 正極活物質粒子204は、0.1 μm 以上かつ100 μm 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 μm 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の分散状態が良好になる。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 μm 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。

[0114] 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の分散状態が良好になる。

[0115] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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。

[0116] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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。

[0117] 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、第1実施形態による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。

[0118] 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。あるいは、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。

[0119] 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。このように、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、ハロゲン元素を含む固体電解質、すなわち、ハロゲン化物固体電解質であってもよい。

[0120] 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。

[0121] 電解質層202は、第1固体電解質材料だけでなく、第2固体電解質材料を含有していてもよい。電解質層202において、第1固体電解質材料および第2固体電解質材料が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。

[0122] 電解質層202は、1 μm 以上かつ1000 μm 以下の厚みを有していてもよい。電解質層202が1 μm 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1000 μm 以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0123] 負極203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。当該材料は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子205）である。

[0124] 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。

[0125] 負極活物質粒子205は、0.1 μm 以上かつ100 μm 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 μm 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の分散状態が良好になる。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。

[0126] 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の分散状態が良好になる。

[0127] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、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。

[0128] 電池のエネルギー密度および出力を高めるために、負極203は、 $10\mu\text{m}$ 以上かつ $500\mu\text{m}$ 以下の厚みを有していてもよい。

[0129] 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いてもよい。

[0130] 上述されたように、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。

[0131] ハロゲン化物固体電解質の例は、 $\text{Li}_2\text{MgX}'_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}'_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}'_6$ 、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。

[0132] ハロゲン化物固体電解質の他の例は、 $\text{Li}_p\text{Me}_q\text{Y}_r\text{Z}_6$ 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。 m' の値は、Meの価数を表す。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。

。「半金属元素」とは、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeである。

「金属元素」とは、周期表1族から第12族中に含まれる全ての元素（ただし、水素を除く）、および周期表13族から第16族に含まれる全ての元素（ただし、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く）である。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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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

ン伝導度をより高めることができる。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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 ／リットル以下である。

[0145] 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うる。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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0149] 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てもよい。

[0150] 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うる。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る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る2種以上の混合物が、結着剤として使用されてもよい。

[0151] 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。

[0152] 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ィスカークラス、
- (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。

[0153] 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。

[0154] 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

[0155] 以下、実施例A、B、CおよびDを参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0156] 実施例Aによる固体電解質材料は、上述の組成式（1）により表すことができる。

[0157] <実施例A1>

（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、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および MgCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{MgCl}_2=3.15:0.85:0.15$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が、メノウ製乳鉢中で粉砕され、混合された。得られた混合粉は、アルミナ製のつぼに入れられ、乾燥アルゴン雰囲気中で600℃、1時間焼成された。得られた焼成物は、メノウ乳鉢中で粉砕された。このようにして、実施例A1による固体電解質材料の粉末が得られた。実施例A1による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{3.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Cl}_6$ により表される組成を有していた。

[0158] （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。

[0159] 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。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。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。

[0160] 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 A1 による固体電解質材料のイオン伝導度が評価された。

[0161] 乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例 A1 による固体電解質材料の粉末が加圧成形ダイス 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 A1 による固体電解質材料の粉末 101 に、パンチ上部 301 およびパンチ下部 303 を用いて、360 MPa の圧力が印加された。

[0162] 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。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。固体電解質材料のインピーダンスは、室温において、電気化学インピーダンス測定法により測定された。

[0163] 図 3 は、実施例 A1 による固体電解質材料の AC インピーダンス測定により得られた Cole-Cole プロットを示すグラフである。

[0164] 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、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 (5) に基づいて、イオン伝導度が算出された。

[0165] $\sigma = (R_{SE} \times S / t)^{-1} \dots (5)$

ここで、 σ は、イオン伝導度を表す。S は、固体電解質材料のパンチ上部 301 との接触面積を表す。すなわち、S は、図 2 において、枠型 302 の中空部の断面積に等しい。 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を表す。t は、固体電解質材料の厚みを表す。すなわち、t は

、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。

[0166] 25℃で測定された、実施例A1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $1.24 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0167] (X線回折測定)

図4は、実施例A1による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図4に示される結果は、下記の方法により測定された。

[0168] -50℃以下の露点を有するドライ環境で、X線回折装置(Rigaku社、MiniFlex600)を用いて、実施例A1による固体電解質材料のX線回折パターンが測定された。X線源として、Cu-K α 線(波長1.5405 Åおよび1.5444 Å)を用い、 $\theta-2\theta$ 法によりX線回折パターンが測定された。

[0169] 実施例A1による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、13.0°以上かつ15.0°以下の範囲に1つのピークが存在し、26.0°以上かつ35.0°以下の範囲に3つのピークが存在していた。したがって、実施例A1による固体電解質材料は、第1結晶相(すなわち、単斜晶)を含有していた。観測された第1結晶相由来の明瞭なX線回折ピーク角度は、表2に示される。

[0170] (電池の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、実施例A1による固体電解質材料およびLiCoO₂が、30:70の体積比率となるように用意された。これらの材料が乳鉢中で混合され、混合物が得られた。

[0171] 9.5mmの内径を有する絶縁性の筒の中で、実施例A1による固体電解質材料(80mg)、上記の混合物(10mg)が、この順に積層された。得られた積層体に720MPaの圧力が印加され、実施例A1による固体電解質材料から形成された固体電解質層、および、上記の混合物から形成された正極が形成された。固体電解質層は、400μmの厚みを有していた。

[0172] 次に、固体電解質層に、金属In(厚さ200μm)、金属Li(厚さ2

00 μm ）、金属In（厚さ200 μm ）が順に積層された。得られた積層体に80 MPaの圧力が印加され、負極が形成された。

[0173] 次に、ステンレス鋼から形成された集電体が正極および負極に取り付けられ、当該集電体に集電リードが取り付けられた。

[0174] 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、当該筒の内部が密閉された。このようにして、実施例A1による電池が得られた。

[0175] （充放電試験）

図5は、実施例A1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、下記の方法により測定された。

[0176] 実施例A1による電池は、25℃の恒温槽に配置された。

[0177] 54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、3.68 Vの電圧に達するまで、実施例A1による電池が充電された。当該電流密度は、0.05 Cレートに相当する。

[0178] 次に、54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、1.88 Vの電圧に達するまで、実施例A1による電池が放電された。

[0179] 充放電試験の結果、実施例A1による電池は、0.97 mAhの初期放電容量を有していた。

[0180] ＜実施例A2からA24＞

（固体電解質材料の作製）

実施例A2においては、原料粉としてLiCl、YbCl₃、およびMgCl₂が、LiCl : YbCl₃ : MgCl₂ = 3.1 : 0.9 : 0.1のモル比となるように用意された。

[0181] 実施例A3においては、原料粉としてLiCl、YbCl₃、およびZnCl₂が、LiCl : YbCl₃ : ZnCl₂ = 3.1 : 0.9 : 0.1のモル比となるように用意された。

[0182] 実施例A4においては、原料粉としてLiCl、YbCl₃、およびZnCl₂が、LiCl : YbCl₃ : ZnCl₂ = 3.2 : 0.8 : 0.2のモル比

となるように用意された。

[0183] 実施例A5においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.3:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0184] 実施例A6においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.4:0.6:0.4$ のモル比となるように用意された。

[0185] 実施例A7においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.5:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0186] 実施例A8においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.2:0.6:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0187] 実施例A9においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3:0.6:0.6$ のモル比となるように用意された。

[0188] 実施例A10においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.9:0.9:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0189] 実施例A11においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.6:1:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0190] 実施例A12においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.3:1.1:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0191] 実施例A13においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.7:1:0.15$ のモル比となるように用意された。

- [0192] 実施例A14においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.8:1:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0193] 実施例A15においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2.9:1:0.05$ のモル比となるように用意された。
- [0194] 実施例A16においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.35:0.75:0.2$ のモル比となるように用意された。
- [0195] 実施例A17においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=3.5:0.7:0.2$ のモル比となるように用意された。
- [0196] 実施例A18においては、原料粉として LiBr 、 YbCl_3 、および ZnBr_2 が、 $\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{ZnBr}_2=2.8:1:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0197] 実施例A19においては、原料粉として LiBr 、 YbBr_3 、および ZnBr_2 が、 $\text{LiBr}:\text{YbBr}_3:\text{ZnBr}_2=2.8:1:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0198] 実施例A20においては、原料粉として LiBr 、 LiI 、 YbCl_3 、 YbI_3 、および ZnBr_2 が、 $\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YbBr}_3:\text{ZnBr}_2=0.8:2:0.67:0.33:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0199] 実施例A21においては、原料粉として LiBr 、 LiCl 、 YbCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZnCl}_2=2:0.8:1:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0200] 実施例A22においては、原料粉として LiBr 、 LiCl 、 YbCl_3 、および MgCl_2 が、 $\text{LiBr}:\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{MgCl}_2=2:0.8:1:0.1$ のモル比となるように用意された。

- [0201] 実施例A23においては、原料粉としてLiBr、LiCl、YbCl₃、およびCaCl₂が、LiBr:LiCl:YbCl₃:CaCl₂=2:0.8:1:0.1のモル比となるように用意された。
- [0202] 実施例A24においては、原料粉としてLiBr、LiCl、YbCl₃、およびSrCl₂が、LiBr:LiCl:YbCl₃:SrCl₂=2:0.8:1:0.1のモル比となるように用意された。
- [0203] 実施例A2からA17においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で600℃、1時間焼成された。
- [0204] 実施例A18、A19、およびA21からA24においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で550℃、1時間焼成された。
- [0205] 実施例A20においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で480℃、1時間焼成された。
- [0206] 上記の事項以外は、実施例A1と同様にして、実施例A2からA24による固体電解質材料が得られた。
- [0207] (イオン伝導度の評価)
実施例A2からA24による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例A1と同様にして測定された。測定結果は、表1に示される。
- [0208] (X線回折測定)
実施例A2からA24による固体電解質材料のX線回折パターンが、実施例A1と同様に測定された。
- [0209] 図4から図6は、実施例A2からA24による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。具体的には、図4は、実施例A3からA14、およびA16からA24による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図5は、実施例A2、A3、およびA15による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図6は、実施例A8からA17による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。実施例A4からA7、およびA18からA24は、第1結晶相を含有していた。実施例A2は、第2結晶相を有していた。実施例A3は、第1結晶相および第2

結晶相を含有していた。実施例 A 8 から A 14、A 16、および A 17 は、第 1 結晶相および第 3 結晶相を含有していた。実施例 A 15 は、第 2 結晶相および第 3 結晶相を含有していた。観測された第 1、第 2、および第 3 結晶相由来のピーク角度は、それぞれ表 2 から表 4 に示される。

[0210] (充放電試験)

実施例 A 2 から A 24 による固体電解質材料を用いて、実施例 1 と同様にして、実施例 A 2 から A 24 による電池が得られた。実施例 A 2 から A 24 による電池を用いて、実施例 A 1 と同様に充放電試験が実施された。その結果、実施例 A 2 から A 24 による電池は、実施例 A 1 による電池と同様に、良好に充電および放電された。

[0211] <比較例 A 1 および A 2>

(固体電解質材料の作製)

比較例 A 1 においては、原料粉として LiCl 、および YbCl_3 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 = 3 : 1$ のモル比となるように用意された。また、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で 600°C 、1 時間焼成された。

[0212] 比較例 A 2 においては、原料粉として LiBr 、および YbBr_3 が、 $\text{LiBr} : \text{YbBr}_3 = 3 : 1$ のモル比となるように用意された。また、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で 550°C 、1 時間焼成された。

[0213] 上記の事項以外は、実施例 A 1 と同様にして、比較例 A 1 および A 2 による固体電解質材料が得られた。

[0214] (イオン伝導度の評価)

比較例 A 1 および A 2 による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例 A 1 と同様にして測定された。測定結果は、表 1 に示される。

[0215] (X線回折測定)

比較例 A 1 および A 2 による固体電解質材料の X 線回折パターンが、実施例 A 1 と同様に測定された。

[0216] 図 5 は、比較例 A 1 による固体電解質材料の X 線回折パターンを示すグラフである。図 A 4 は、比較例 A 2 による固体電解質材料の X 線回折パターン

を示すグラフである。比較例 A 1 による固体電解質材料は、第 2 結晶相を含有していた。比較例 A 2 による固体電解質材料は、第 1 結晶相を含有していた。観測された第 1、および第 2 結晶相由来の X 線回折ピーク角度は、表 2 および表 3 に示される。

[0217] 実施例 A および比較例 A の固体電解質材料の組成は、表 1 に示される。また、組成式 (1) における a、b、x、および y に対応する値、ならびに M の元素種は、表 1 に示される。

[0218] [表 1]

	組成	M	a	b	x	y	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 A1	$\text{Li}_{3.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{Cl}_6$	Mg	0.85	0.15	0	0	1.24×10^{-4}
実施例 A2	$\text{Li}_{3.1}\text{Yb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Cl}_6$	Mg	0.9	0.1	0	0	1.01×10^{-4}
実施例 A3	$\text{Li}_{3.1}\text{Yb}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Cl}_6$	Zn	0.9	0.1	0	0	2.52×10^{-4}
実施例 A4	$\text{Li}_{3.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	0.8	0.2	0	0	3.55×10^{-4}
実施例 A5	$\text{Li}_{3.3}\text{Yb}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Cl}_6$	Zn	0.7	0.3	0	0	2.56×10^{-4}
実施例 A6	$\text{Li}_{3.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Cl}_6$	Zn	0.6	0.4	0	0	3.07×10^{-4}
実施例 A7	$\text{Li}_{3.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zn	0.5	0.5	0	0	8.64×10^{-5}
実施例 A8	$\text{Li}_{3.2}\text{Yb}_{0.8}\text{Zn}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zn	0.6	0.5	0	0	1.63×10^{-4}
実施例 A9	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.6}\text{Zn}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zn	0.6	0.6	0	0	8.29×10^{-5}
実施例 A10	$\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{0.9}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	0.9	0.2	0	0	3.29×10^{-4}
実施例 A11	$\text{Li}_{2.8}\text{YbZn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	1	0.2	0	0	2.76×10^{-4}
実施例 A12	$\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{1.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	1.1	0.2	0	0	1.42×10^{-4}
実施例 A13	$\text{Li}_{2.7}\text{YbZn}_{0.15}\text{Cl}_6$	Zn	1	0.15	0	0	7.33×10^{-5}
実施例 A14	$\text{Li}_{2.8}\text{YbZn}_{0.1}\text{Cl}_6$	Zn	1	0.1	0	0	1.19×10^{-4}
実施例 A15	$\text{Li}_{2.9}\text{YbZn}_{0.05}\text{Cl}_6$	Zn	1	0.05	0	0	7.36×10^{-5}
実施例 A16	$\text{Li}_{3.35}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	0.75	0.2	0	0	1.59×10^{-4}
実施例 A17	$\text{Li}_{3.5}\text{Yb}_{0.7}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_6$	Zn	0.7	0.2	0	0	9.73×10^{-5}
実施例 A18	$\text{Li}_{2.8}\text{YbZn}_{0.1}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	Zn	1	0.1	3	0	1.95×10^{-3}
実施例 A19	$\text{Li}_{2.8}\text{YbZn}_{0.1}\text{Br}_6$	Zn	1	0.1	6	0	1.32×10^{-4}
実施例 A20	$\text{Li}_{2.8}\text{Zn}_{0.1}\text{YbCl}_2\text{Br}_3\text{I}_2$	Zn	1	0.1	2	2	3.38×10^{-4}
実施例 A21	$\text{Li}_{2.8}\text{YbZn}_{0.1}\text{Br}_3\text{Cl}_4$	Zn	1	0.1	2	0	2.15×10^{-3}
実施例 A22	$\text{Li}_{2.8}\text{YbMg}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Mg	1	0.1	2	0	1.33×10^{-3}
実施例 A23	$\text{Li}_{2.8}\text{YbCa}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Ca	1	0.1	2	0	1.21×10^{-3}
実施例 A24	$\text{Li}_{2.8}\text{YbSr}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Sr	1	0.1	2	0	1.60×10^{-3}
比較例 A1	Li_3YbCl_6	—	1	0	0	0	4.98×10^{-5}
比較例 A2	Li_3YbBr_6	—	1	6	0	0	3.31×10^{-5}

[0219] [表2]

	第1結晶相由来の回折ピーク角度(°)	
	13.0° から15.0°	26.0° から35.0°
実施例A1	14.64	27.87、29.49、33.90
実施例A3	14.72	27.95、29.26、33.99
実施例A4	14.56	27.94、29.22、33.89
実施例A5	14.64	27.87、29.22、33.89
実施例A6	14.68	27.91、29.22、33.93
実施例A7	14.68	27.90、29.20、33.93
実施例A8	14.64	27.94、29.20、33.89
実施例A9	14.61	27.83、29.15、33.88
実施例A10	14.60	27.87、29.16、33.89
実施例A11	14.56	27.84、29.15、33.83
実施例A12	14.86	27.90、29.22、33.86
実施例A13	14.60	27.87、29.19、33.89
実施例A14	14.61	27.91、29.19、33.90
実施例A16	14.64	27.94、29.22、33.93
実施例A17	14.60	27.90、29.22、33.89
実施例A18	14.15	27.03、28.47、32.83
実施例A19	13.88	27.90、29.19、32.14
実施例A20	13.77	26.08、27.82、30.22
実施例A21	14.33	27.33、28.85、33.17
実施例A22	14.27	27.26、28.75、33.13
実施例A23	14.29	27.29、28.78、33.13
実施例A24	14.31	27.30、28.80、33.17
比較例A2	13.84	27.67、28.96、32.11

[0220] [表3]

	第2結晶相由来の回折ピーク角度(°)		
	22.0° から 23.5°	31.0° から 35.0°	40.0° から 42.0°
実施例A2	22.86	31.58、32.18、33.85	41.10
実施例A3	22.97	31.66、32.26、33.99	41.21
実施例A15	22.90	31.62、32.19、33.93	41.14
比較例A1	22.82	31.57、32.16、33.88	41.07

[0221]

[表4]

	第3結晶相由来の回折ピーク角度(°)		
	21.0° から 24.0°	31.0° から 35.0°	40.0° から 42.0°
実施例A8	21.54、23.69	31.58、32.20、33.89	41.13
実施例A9	21.60、23.62	31.47、32.07、33.88	41.03
実施例A10	21.51、23.66	31.55、32.18、33.89	41.10
実施例A11	21.50、23.59	31.51、32.11、33.83	41.06
実施例A12	21.46、23.65	31.54、32.15、33.86	41.10
実施例A13	21.51、23.66	31.58、32.15、33.89	41.10
実施例A14	21.51、23.66	31.58、32.19、33.90	41.11
実施例A15	21.53、23.70	31.62、32.19、33.93	41.14
実施例A16	21.61、23.69	31.58、32.19、33.93	41.13
実施例A17	21.61、23.66	31.55、32.18、33.89	41.10

[0222] <考察>

実施例A1からA24による固体電解質材料は、室温近傍において $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0223] 実施例A1からA24を比較例A1およびA2と比較すると明らかなように、固体電解質材料が組成式(1)によって表され、Li、Yb、およびXに加えてMを含む場合には、Mを含まない場合と比較して、固体電解質は格段に高いイオン伝導度を有する。これは、固体電解質材料がMを含むことにより、結晶格子内に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ためであると考えられる。

[0224] 実施例A1からA6を実施例A7と比較すると明らかなように、 $0 < b$ かつ $a + b = 1$ であり（すなわち、YbがMで部分置換されており）、および $b \leq 0.4$ が充足される場合、固体電解質材料はさらに高いイオン伝導度を有する。これは、bの値が大きくなると、高いリチウムイオン伝導度を有し

やすい第1、第2、および第3結晶相とは異なる結晶相が析出するためであると考えられる。実施例7による固体電解質材料のX線回折パターンにおいては、 Li_2ZnCl_4 に由来する回折ピークが観測された。

[0225] 実施例A4、A10、およびA11を実施例A12、A16、およびA17と比較すると明らかなように、 $b = 0.2$ が充足される場合、固体電解質材料は $0.8 \leq a \leq 1$ のときにより高いイオン伝導度を有する。これは、イオン伝導キャリアであるLiと、結晶格子の骨格（すなわち、イオン伝導経路）を形成するYbおよびMが量比として最適な関係にあるためであると考えられる。

[0226] 実施例A11を実施例A13、A14、およびA15と比較すると明らかなように、 $a = 1$ が充足される場合、固体電解質材料は $b = 0.2$ のときにより高いイオン伝導度を有する。これは、リチウムイオン空孔が形成されることにより、リチウムイオンが拡散しやすくなるためであると考えられる。

[0227] 実施例A18、A20、およびA21を実施例A14およびA19と比較すると明らかなように、Xが2種類以上の元素を含有するとき、格段に固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内のYbX₆八面体の大きさが最適化されることにより、リチウムイオン伝導経路が形成されやすくなるからであると考えられる。

[0228] 実施例A2、A3、およびA21からA24を互いに比較すると明らかなように、MがZnであれば、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、Mg、Ca、Sr、およびZnの中で、ZnがYbと最も近いイオン半径を有するため、結晶格子にリチウムイオン伝導を阻害する歪みが導入されにくいためであると考えられる。

[0229] 実施例A1からA24による電池は、室温において充電および放電された。

[0230] 実施例A1からA24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かった。

[0231] 実施例Bによる固体電解質材料は、上述の組成式(2)により表すことが

できる。

[0232] <実施例 B 1>

(固体電解質材料の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl} : \text{LiBr} : \text{YbCl}_3 : \text{YCl}_3 = 2 : 1 : 0.9 : 0.1$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が、メノウ製乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、アルミナ製るつぼに入れられ、乾燥アルゴン雰囲気中で 550°C 、1 時間焼成された。得られた焼成物は、メノウ乳鉢中で粉碎された。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 B 1 による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$ により表される組成を有していた。

[0233] (イオン伝導度の評価)

実施例 A 1 と同様にして、実施例 B 1 による固体電解質材料のイオン伝導度が評価された。

[0234] 図 8 は、実施例 B 1 による固体電解質材料の AC インピーダンス測定により得られた $\text{Cole}-\text{Cole}$ プロットを示すグラフである。

[0235] 25°C で測定された、実施例 B 1 による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $1.20 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0236] (X 線回折測定)

図 9 は、実施例 B 1 による固体電解質材料の X 線回折パターンを示すグラフである。図 9 に示される結果は、実施例 A 1 と同様にして測定された。

[0237] 実施例 B 1 による固体電解質材料の X 線回折パターンにおいて、 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の範囲に 1 つのピークが存在し、 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の範囲に 2 つのピークが存在していた。したがって、実施例 B 1 による固体電解質材料は、第 5 結晶相（すなわち、単斜晶）を含有していた。観測された第 5 結晶相由来の明瞭な X 線回折ピーク角度は、表 6 に示される。

[0238] (電池の作製)

実施例 A 1 による固体電解質材料の代わりに実施例 B 1 の固体電解質材料を用いたこと以外は、実施例 A 1 と同様にして、実施例 B 1 による電池が得られた。

[0239] (充放電試験)

図 1 1 は、実施例 B 1 による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、実施例 A 1 と同様にして測定された。

[0240] 充放電試験の結果、実施例 B 1 による電池は、0.84 mAh の初期放電容量を有していた。

[0241] <実施例 B 2 から B 3 3>

(固体電解質材料の作製)

実施例 B 2 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.8 : 0.2 のモル比となるように用意された。

[0242] 実施例 B 3 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.7 : 0.3 のモル比となるように用意された。

[0243] 実施例 B 4 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.6 : 0.4 のモル比となるように用意された。

[0244] 実施例 B 5 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.5 : 0.5 のモル比となるように用意された。

[0245] 実施例 B 6 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.3 : 0.7 のモル比となるように用意された。

[0246] 実施例 B 7 においては、原料粉として LiCl、LiBr、YbCl₃、および YCl₃ が、LiCl : LiBr : YbCl₃ : YCl₃ = 2 : 1 : 0.1 : 0.9 のモル比となるように用意された。

- [0247] 実施例B 8においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=2:1:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0248] 実施例B 9においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=2:1:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。
- [0249] 実施例B 10においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=2:1:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。
- [0250] 実施例B 11においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=2:1:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。
- [0251] 実施例B 12においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:2:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。
- [0252] 実施例B 13においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:2:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。
- [0253] 実施例B 14においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:2:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。
- [0254] 実施例B 15においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:2:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。
- [0255] 実施例B 16においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:2:0.1:0.9$ のモル比となるように用意された。
- [0256] 実施例B 17においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、

および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=1:2:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0257] 実施例B18においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=1:2:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0258] 実施例B19においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=1:2:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0259] 実施例B20においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および GdCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{GdCl}_3=1:2:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。

[0260] 実施例B21においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1.7:1:0.8:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0261] 実施例B22においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1.7:1:0.7:0.4$ のモル比となるように用意された。

[0262] 実施例B23においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=3:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0263] 実施例B24においては、原料粉として LiBr 、 YbBr_3 、および YBr_3 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=3:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0264] 実施例B25においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:1.5:0.5:0.7:0.3$ のモル比となるように用意された。

[0265] 実施例B26においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 Y

bCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:1.5:0.5:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0266] 実施例B27においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=1:1.5:0.5:0.3:0.7$ のモル比となるように用意された。

[0267] 実施例B28においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 YbCl_3 、および YCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3=0.5:1.5:1:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0268] 実施例B29においては、原料粉として LiCl 、 LiI 、 YbBr_3 、および YBr_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiI}:\text{YbBr}_3:\text{YBr}_3=2:1:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0269] 実施例B30においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 YbCl_3 、および YBr_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{LiI}:\text{YbCl}_3:\text{YBr}_3=0.5:0.5:2:0.5:0.5$ のモル比となるように用意された。

[0270] 実施例B31においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および InCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{InCl}_3=1:2:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0271] 実施例B32においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および TbCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{TbCl}_3=1:2:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0272] 実施例B33においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および SmCl_3 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{SmCl}_3=1:2:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0273] 実施例B2からB22、B24、B32、およびB33においては、原料

粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で550℃、1時間焼成された。

[0274] 実施例B23においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で600℃、1時間焼成された。

[0275] 実施例B25からB30においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で480℃、1時間焼成された。

[0276] 実施例B31においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で350℃、5時間焼成された。

[0277] 上記の事項以外は、実施例B1と同様にして、実施例B2からB33による固体電解質材料が得られた。

[0278] (イオン伝導度の評価)

実施例B2からB33による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例A1と同様にして測定された。測定結果は、表5に示される。

[0279] (X線回折測定)

実施例B2からB33による固体電解質材料のX線回折パターンが、実施例A1と同様にして測定された。

[0280] 図9および図10は、実施例B2からB33による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。具体的には、図9は、実施例B2からB5、B8からB10、B12からB22、およびB24からB33による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図10は、実施例B6、B7、B9からB11、B19、B20、およびB23による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。実施例B2からB5、B8、B12からB18、B21、B22、およびB24からB33は、第5結晶相を含有していた。実施例B6、B7、B11、およびB23は、第6結晶相を含有していた。実施例B9、B10、B19、およびB20は、第5結晶相および第6結晶相を含有していた。観測された第5および第6結晶相由来のピーク角度は、それぞれ表6および表7に示される。

[0281] (充放電試験)

実施例B2からB33による固体電解質材料を用いて、実施例A1と同様

にして、実施例 B 2 から B 3 3 による電池が得られた。実施例 B 2 から B 3 3 による電池を用いて、実施例 A 1 と同様に充放電試験が実施された。その結果、実施例 B 2 から B 3 3 による電池は、実施例 B 1 による電池と同様に、良好に充電および放電された。

[0282] <比較例 B 1 および B 2>

比較例 B 1 および B 2 による固体電解質材料として、それぞれ上述の比較例 A 1 および A 2 による固体電解質材料が使用された。

[0283] 図 9 および図 10 は、比較例 B 1 および B 2 による固体電解質材料の X 線回折パターンを示すグラフである。比較例 B 2 による固体電解質材料は、第 5 結晶相を含有していた。比較例 B 1 による固体電解質材料は、I C S D C o l l e c t i o n C o d e 5 0 1 5 2 に開示される Li_3YbCl_6 と同様の構造を有していた。比較例 B 2 で観測された第 5 結晶相由来の X 線回折ピーク角度は、表 6 に示される。

[0284] 実施例 B および比較例 B による固体電解質材料の組成は、表 5 に示される。また、組成式 (2) における a、b、x、および y に対応する値、ならびに M の元素種は、表 5 に示される。

[0285]

[表5]

	組成	M	a	b	x	y	イオン伝導度 (S/cm)
実施例B1	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.1	1	0	1.20×10^{-3}
実施例B2	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.2	1	0	1.31×10^{-3}
実施例B3	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.3	1	0	1.42×10^{-3}
実施例B4	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.4	1	0	1.16×10^{-3}
実施例B5	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.5	1	0	1.09×10^{-3}
実施例B6	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.7	1	0	8.07×10^{-4}
実施例B7	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1	0.9	1	0	7.22×10^{-4}
実施例B8	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Gd	1	0.1	1	0	9.95×10^{-4}
実施例B9	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Gd	1	0.3	1	0	9.31×10^{-4}
実施例B10	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Gd	1	0.5	1	0	5.84×10^{-4}
実施例B11	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Gd	1	0.7	1	0	5.82×10^{-4}
実施例B12	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Y	1	0.1	2	0	1.46×10^{-3}
実施例B13	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Y	1	0.3	2	0	1.72×10^{-3}
実施例B14	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Y	1	0.5	2	0	1.09×10^{-3}
実施例B15	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Y	1	0.7	2	0	1.44×10^{-3}
実施例B16	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Y	1	0.9	2	0	1.02×10^{-3}
実施例B17	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Gd	1	0.1	2	0	1.33×10^{-3}
実施例B18	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Gd	1	0.3	2	0	1.29×10^{-3}
実施例B19	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Gd	1	0.5	2	0	1.66×10^{-3}
実施例B20	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Gd	1	0.7	2	0	1.80×10^{-3}
実施例B21	$\text{Li}_{2.7}\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.3}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1.1	0.3	1	0	7.91×10^{-4}
実施例B22	$\text{Li}_{2.7}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.4}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	1.1	0.4	1	0	7.71×10^{-4}
実施例B23	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cl}_6$	Y	1	0.3	0	0	5.32×10^{-5}
実施例B24	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Br}_6$	Y	1	0.3	6	0	7.43×10^{-5}
実施例B25	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Cl}_4\text{Br}_{1.5}\text{I}_{0.5}$	Y	1	0.3	1.5	0.5	1.51×10^{-3}
実施例B26	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_4\text{Br}_{1.5}\text{I}_{0.5}$	Y	1	0.5	1.5	0.5	1.46×10^{-3}
実施例B27	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.3}\text{Y}_{0.7}\text{Cl}_4\text{Br}_{1.5}\text{I}_{0.5}$	Y	1	0.7	1.5	0.5	1.42×10^{-3}
実施例B28	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_{3.5}\text{Br}_{1.5}\text{I}_1$	Y	1	0.5	1.5	1	1.94×10^{-3}
実施例B29	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_2\text{Br}_3\text{I}_1$	Y	1	0.5	3	1	2.21×10^{-3}
実施例B30	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{I}_2$	Y	1	0.5	2	2	1.11×10^{-3}
実施例B31	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	In	1	0.1	2	0	7.34×10^{-4}
実施例B32	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Tb	1	0.1	2	0	1.74×10^{-3}
実施例B33	$\text{Li}_3\text{Yb}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Br}_2\text{Cl}_4$	Sm	1	0.1	2	0	1.25×10^{-3}
比較例B1	Li_3YbCl_6	—	1	0	0	0	4.98×10^{-5}
比較例B2	Li_3YbBr_6	—	1	0	6	0	3.31×10^{-5}

[表6]

	第5結晶相由来の回折ピーク角度(°)	
	13.0° から15.0°	26.0° から35.0°
実施例B1	14.49	29.12、33.45
実施例B2	14.45	29.11、33.47
実施例B3	14.45	29.09、33.40
実施例B4	14.46	29.10、33.44
実施例B5	14.41	29.03、33.39
実施例B8	14.45	29.08、33.43
実施例B9	14.45	29.09、33.38
実施例B10	14.45	28.14、33.36
実施例B12	14.19	28.32、32.92
実施例B13	14.18	28.32、32.95
実施例B14	14.15	28.57、32.87
実施例B15	14.15	28.58、32.87
実施例B16	14.14	28.39、32.76
実施例B17	14.33	28.78、33.10
実施例B18	14.30	28.77、33.03
実施例B19	14.29	28.77、32.95
実施例B20	14.26	28.70、32.76
実施例B21	14.49	29.08、33.44
実施例B22	14.56	27.71、32.03
実施例B24	13.77	27.56、31.96
実施例B25	14.15	28.32、32.86
実施例B26	14.30	28.28、32.91
実施例B27	14.19	28.39、32.73
実施例B28	14.15	28.21、32.76
実施例B29	13.77	27.64、31.92
実施例B30	13.50	27.06、31.31
実施例B31	14.29	28.52、33.14
実施例B32	14.34	28.80、33.13
実施例B33	14.30	28.77、33.09
比較例B2	13.84	27.67、32.11

[0287]

[表7]

	第6結晶相由来の回折ピーク角度(°)		
	20.5° から 24.0°	30.0° から 35.0°	39.0° から 42.0°
実施例B6	21.42、23.27	31.05、31.66、33.28	40.41
実施例B7	21.46、23.30	31.06、31.69、33.32	40.45
実施例B9	21.31、23.21	31.01、31.58、33.38	40.34
実施例B10	21.42、23.24	30.98、31.69、33.36	40.38
実施例B11	21.45、23.27	30.94、31.50、33.14	40.45
実施例B19	21.00、22.93	30.59、31.20、32.95	39.74
実施例B20	20.93、22.90	30.56、31.15、32.74	39.74
実施例B23	21.80、23.69	31.58、32.15、33.90	41.13

[0288] <考察>

実施例B1からB33による固体電解質材料は、室温近傍において $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0289] 実施例B1からB33を比較例B1およびB2と比較すると明らかなように、固体電解質材料が組成式(2)によって表され、Li、Yb、およびXに加えてMを含む場合には、Mを含まない場合と比較して、固体電解質は格段に高いイオン伝導度を有する。これは、固体電解質材料がMを含むことにより、結晶格子内に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ためであると考えられる。

[0290] 実施例B1からB5、およびB8を、実施例B6、B7、B9、およびB11と比較すると明らかなように、 $a=1$ 、 $x=1$ 、および $y=0$ が充足される場合、Mに含まれる元素の種類によらず、固体電解質材料は第5結晶相からなる場合（すなわち、第6結晶相を含まない場合）により高いイオン伝導度を有する。これは、 $x \leq 1$ 、 $y=0$ が充足される場合のアニオン副格子において、第5結晶相は第6結晶相よりもリチウムイオンが拡散するための

伝導経路を適切に形成しやすいためであると考えられる。

[0291] 実施例 B 1 2 から B 1 8 を実施例 B 1 9 および B 2 0 と比較すると明らかなように、 $a = 1$ 、 $x = 2$ 、 $y = 0$ が充足される場合、固体電解質材料は第 5 結晶相に加えて第 6 結晶相を含んでいる場合でも、高いイオン伝導度を有する。これは、 $x = 2$ 、 $y = 0$ が充足される場合のアニオン副格子においては、第 6 結晶相は第 5 結晶相と同様にリチウムイオンが拡散するための伝導経路を適切に形成しやすいためであると考えられる。

[0292] 実施例 B 2 から B 4 を実施例 B 2 1 および B 2 2 と比較すると明らかなように、 a の値が 1 である場合、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、イオン伝導キャリアである Li と、結晶格子の骨格（すなわち、イオン伝導経路）を形成する Yb および M が、量比として最適な関係にあるためであると考えられる。

[0293] 実施例 B 3 および B 1 3 を実施例 B 2 3 および B 2 4 と比較すると明らかなように、 $0 < x < 6$ が充足される場合、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、 X が 2 種類以上の元素を含む場合、結晶格子内に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ためであると考えられる。

[0294] 実施例 B 2 5 から B 3 0 から明らかなように、 y の値が 0 超であっても、固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。また、実施例 B 2 8 および B 2 9 を実施例 B 1 4、B 2 6、および B 3 0 と比較すると明らかなように、特に y の値が 1 である場合に、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、 l の量が 1 モルのときに、結晶格子内のリチウムイオンが拡散するための経路が最適化されるためであると考えられる。

[0295] 実施例 B 1 2、B 1 7、B 3 1、B 3 2、および B 3 3 を互いに比較すると明らかなように、 M が、 Y 、 Gd 、 Tb 、または Sm である場合、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。 M が、 Y 、 Gd 、または Tb である場合、固体電解質材料はさらに高いイオン伝導度を有する。

[0296] 実施例 B 1 から B 3 3 による電池は、室温において充電および放電された

。

[0297] 実施例B 1 からB 3 3 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かった。

[0298] 実施例C による固体電解質材料は、上述の組成式（3）により表することができる。

[0299] <実施例C 1>

（固体電解質材料の作製）

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl}:\text{YbCl}_3:\text{ZrCl}_4=2.9:0.9:0.1$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が、メノウ製乳鉢中で粉碎され、混合された。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、12時間、500rpmでミリング処理された。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C 1による固体電解質材料は、 $\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cl}_6$ により表される組成を有していた。

[0300] （イオン伝導度の評価）

実施例A 1と同様にして、実施例C 1による固体電解質材料のイオン伝導度が評価された。

[0301] 25℃で測定された、実施例C 1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $3.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0302] （X線回折測定）

図13は、実施例C 1による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図13に示される結果は、実施例A 1と同様にして測定された。

[0303] 実施例C 1による固体電解質材料は、X線回折パターンにおいて、 14.0° 以上かつ 18.0° 以下、 29.0° 以上かつ 35.0° 以下、 48.0° 以上かつ 52.0° 以下の回折角 2θ の範囲に、それぞれ少なくとも1つのピークを有していた。したがって、実施例C 1による固体電解質材料は、第8結晶相を含有していた。観測された第8結晶相由来のX線回折ピーク

角度は、表 9 に示される。

[0304] (電池の作製)

実施例 A 1 による固体電解質材料の代わりに実施例 C 1 の固体電解質材料を用いたこと以外は、実施例 A 1 と同様にして、実施例 C 1 による電池が得られた。

[0305] (充放電試験)

図 1 5 は、実施例 C 1 による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、実施例 A 1 と同様にして測定された。

[0306] 充放電試験の結果、実施例 C 1 による電池は、0.86mAh の初期放電容量を有していた。

[0307] <実施例 C 2 から C 2 4>

(固体電解質材料の作製)

実施例 C 2 においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.7 : 0.7 : 0.3$ のモル比となるように用意された。

[0308] 実施例 C 3 においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.5 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0309] 実施例 C 4 においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.1 : 0.1 : 0.9$ のモル比となるように用意された。

[0310] 実施例 C 5 においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{LiBr} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 0.5 : 2 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0311] 実施例 C 6 においては、原料粉として LiBr 、 YbCl_3 、 YbBr_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiBr} : \text{YbCl}_3 : \text{YbBr}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.5 : 0.33 : 0.17 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0312] 実施例 C 7 においては、原料粉として LiBr 、 YbBr_3 、および ZrCl_4

I_4 が、 $LiBr : YbBr_3 : ZrCl_4 = 2.5 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0313] 実施例C8においては、原料粉として $LiBr$ 、 $YbBr_3$ 、および $ZrBr_4$ が、 $LiBr : YbBr_3 : ZrBr_4 = 2.5 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0314] 実施例C9においては、原料粉として $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $YbCl_3$ 、および $ZrCl_4$ が、 $LiCl : LiBr : LiI : YbCl_3 : ZrCl_4 = 0.5 : 1 : 1 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0315] 実施例C10においては、原料粉として $LiBr$ 、 LiI 、 $YbCl_3$ 、 $YbBr_3$ 、および $ZrCl_4$ が、 $LiBr : LiI : YbCl_3 : YbBr_3 : ZrCl_4 = 0.5 : 2 : 0.33 : 0.17 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0316] 実施例C11においては、原料粉として $LiCl$ 、 $YbCl_3$ 、および $HfCl_4$ が、 $LiCl : YbCl_3 : HfCl_4 = 2.9 : 0.9 : 0.1$ のモル比となるように用意された。

[0317] 実施例C12においては、原料粉として $LiCl$ 、 $YbCl_3$ 、および $HfCl_4$ が、 $LiCl : YbCl_3 : HfCl_4 = 2.5 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0318] 実施例C13においては、原料粉として $LiCl$ 、 $YbCl_3$ 、および $HfCl_4$ が、 $LiCl : YbCl_3 : HfCl_4 = 2.1 : 0.1 : 0.9$ のモル比となるように用意された。

[0319] 実施例C14においては、原料粉として $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $YbCl_3$ 、および $HfCl_4$ が、 $LiCl : LiBr : YbCl_3 : HfCl_4 = 0.5 : 2 : 0.5 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0320] 実施例C15においては、原料粉として $LiBr$ 、 $YbCl_3$ 、 $YbBr_3$ 、および $HfCl_4$ が、 $LiBr : YbCl_3 : YbBr_3 : HfCl_4 = 2.5 : 0.33 : 0.17 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0321] 実施例C16においては、原料粉として $LiCl$ 、 $YbCl_3$ 、および Zr

Cl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.4 : 0.8 : 0.3$ のモル比となるように用意された。

[0322] 実施例C17においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.3 : 0.7 : 0.4$ のモル比となるように用意された。

[0323] 実施例C18においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.2 : 0.6 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0324] 実施例C19においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.9 : 0.5 : 0.4$ のモル比となるように用意された。

[0325] 実施例C20においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.8 : 0.4 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0326] 実施例C21においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.7 : 0.3 : 0.6$ のモル比となるように用意された。

[0327] 実施例C22においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.5 : 0.7 : 0.35$ のモル比となるように用意された。

[0328] 実施例C23においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.4 : 0.6 : 0.45$ のモル比となるように用意された。

[0329] 実施例C24においては、原料粉として LiCl 、 YbCl_3 、および ZrCl_4 が、 $\text{LiCl} : \text{YbCl}_3 : \text{ZrCl}_4 = 2.45 : 0.55 : 0.5$ のモル比となるように用意された。

[0330] 上記の事項以外は、実施例C1と同様にして、実施例C2からC24による固体電解質材料が得られた。

[0331] (イオン伝導度の評価)

実施例C 2からC 2 4による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例A 1と同様にして測定された。測定結果は、表8に示される。

[0332] (X線回折測定)

実施例C 2からC 1 5による固体電解質材料のX線回折パターンが、実施例A 1と同様にして測定された。

[0333] 図1 3は、実施例C 2からC 4、およびC 1 1からC 1 3による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図1 4は、実施例C 5からC 1 0、C 1 4、およびC 1 5による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。実施例C 2からC 4、およびC 1 1からC 1 3は、第8結晶相を含有していた。実施例C 5からC 1 0、C 1 4、およびC 1 5は、第9結晶相を含有していた。観測された第8、および第9結晶相由来のピーク角度は、それぞれ表9および表1 0に示される。

[0334] (充放電試験)

実施例C 2からC 2 4による固体電解質材料を用いて、実施例A 1と同様にして、実施例C 2からC 2 4による電池が得られた。実施例C 2からC 2 4による電池を用いて、実施例A 1と同様に充放電試験が実施された。その結果、実施例C 2からC 2 4による電池は、実施例C 1による電池と同様に、良好に充電および放電された。

[0335] <比較例C 1およびC 2>

比較例C 1およびC 2による固体電解質材料として、それぞれ上述の比較例A 1およびA 2による固体電解質材料が使用された。

[0336] 実施例Cおよび比較例Cによる固体電解質材料の組成は、表8に示される。また、組成式(3)におけるa、b、x、およびyに対応する値、ならびにMの元素種は、表8に示される。

[0337]

[表8]

	組成	M	a	b	x	y	イオン伝導度 (S/cm)
実施例C1	$\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cl}_6$	Zr	0.9	0.1	0	0	3.76×10^{-4}
実施例C2	$\text{Li}_{2.7}\text{Yb}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Zr	0.7	0.3	0	0	6.14×10^{-4}
実施例C3	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zr	0.5	0.5	0	0	8.57×10^{-4}
実施例C4	$\text{Li}_{2.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Cl}_6$	Zr	0.1	0.9	0	0	8.36×10^{-4}
実施例C5	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_4\text{Br}_2$	Zr	0.5	0.5	2	0	5.12×10^{-4}
実施例C6	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_3\text{Br}_3$	Zr	0.5	0.5	3	0	3.69×10^{-4}
実施例C7	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_2\text{Br}_4$	Zr	0.5	0.5	4	0	2.87×10^{-4}
実施例C8	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Br}_6$	Zr	0.5	0.5	6	0	1.23×10^{-4}
実施例C9	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_4\text{Br}_1\text{I}_1$	Zr	0.5	0.5	1	1	7.13×10^{-4}
実施例C10	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_3\text{Br}_1\text{I}_2$	Zr	0.5	0.5	1	2	1.13×10^{-3}
実施例C11	$\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{0.9}\text{Hf}_{0.1}\text{Cl}_6$	Hf	0.9	0.1	0	0	3.88×10^{-4}
実施例C12	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_6$	Hf	0.5	0.5	0	0	6.94×10^{-4}
実施例C13	$\text{Li}_{2.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Hf}_{0.9}\text{Cl}_6$	Hf	0.1	0.9	0	0	4.34×10^{-4}
実施例C14	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_4\text{Br}_2$	Hf	0.5	0.5	2	0	4.46×10^{-4}
実施例C15	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Cl}_3\text{Br}_3$	Hf	0.5	0.5	3	0	3.49×10^{-4}
実施例C16	$\text{Li}_{2.4}\text{Yb}_{0.8}\text{Zr}_{0.3}\text{Cl}_6$	Zr	0.8	0.3	0	0	6.39×10^{-4}
実施例C17	$\text{Li}_{2.3}\text{Yb}_{0.7}\text{Zr}_{0.4}\text{Cl}_6$	Zr	0.7	0.4	0	0	7.21×10^{-4}
実施例C18	$\text{Li}_{2.2}\text{Yb}_{0.6}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zr	0.6	0.5	0	0	7.97×10^{-4}
実施例C19	$\text{Li}_{2.9}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Cl}_6$	Zr	0.5	0.4	0	0	4.07×10^{-4}
実施例C20	$\text{Li}_{2.8}\text{Yb}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zr	0.4	0.5	0	0	4.24×10^{-4}
実施例C21	$\text{Li}_{2.7}\text{Yb}_{0.3}\text{Zr}_{0.6}\text{Cl}_6$	Zr	0.3	0.6	0	0	4.69×10^{-4}
実施例C22	$\text{Li}_{2.5}\text{Yb}_{0.7}\text{Zr}_{0.35}\text{Cl}_6$	Zr	0.7	0.35	0	0	8.28×10^{-4}
実施例C23	$\text{Li}_{2.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Zr}_{0.45}\text{Cl}_6$	Zr	0.6	0.45	0	0	8.65×10^{-4}
実施例C24	$\text{Li}_{2.45}\text{Yb}_{0.55}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$	Zr	0.55	0.5	0	0	9.54×10^{-4}
比較例C1	Li_3YbCl_6	—	1	0	0	0	4.98×10^{-5}
比較例C2	Li_3YbBr_6	—	1	0	6	0	3.31×10^{-5}

[0338]

[表9]

	第8結晶相由来の明瞭な回折ピーク角度(°)		
	14.0° から 18.0°	29.0° から 35.0°	48.0° から 52.0°
実施例C1	15.85	33.85	48.87
実施例C2	16.00	31.81	48.91
実施例C3	16.08	31.77	49.29
実施例C4	16.22	32.04	49.86
実施例C11	15.51	33.85	48.64
実施例C12	16.08	31.85	49.29
実施例C13	16.22	32.11	49.97

[0339] [表10]

	第9結晶相由来の明瞭な回折ピーク角度(°)	
	26.0° から35.0°	13.0° から17.0°
実施例C5	28.92、33.36	14.53
実施例C6	28.66、33.20	14.68
実施例C7	28.28、32.83	14.18
実施例C8	27.83、32.38	13.99
実施例C9	28.36、32.98	14.15
実施例C10	27.41、31.96	13.77
実施例C14	28.86、33.40	14.49
実施例C15	28.62、33.17	14.34

[0340] <考察>

実施例C1からC24による固体電解質材料は、室温近傍において $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0341] 実施例C1からC24を比較例C1およびC2と比較すると明らかなように、固体電解質材料が組成式(3)によって表され、Li、Yb、およびXに加えてMを含む場合には、Mを含まない場合と比較して、固体電解質材料は格段に高いイオン伝導度を有する。これは、固体電解質材料がMを含むことにより、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ため

であると考えられる。なお、実施例では、MとしてZrまたはHfが含まれていた。

[0342] 実施例C2からC4、C12、およびC13を実施例C1およびC11と比較すると明らかなように、YbをMで30%以上置換した場合（すなわち、 $a \leq 0.7$ かつ $b \geq 0.3$ ）、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内に有意な量のリチウムイオン空孔が形成されることで、リチウムイオンが拡散しやすくなるためであると考えられる。

[0343] 実施例C3を実施例C2およびC4と、実施例C12を実施例C13と比較すると明らかなように、YbをMで50%置換した場合（すなわち、 $a = 0.5$ かつ $b = 0.5$ ）、固体電解質材料は格段に高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内のリチウムイオンの量とリチウムイオン空孔の量の比率が最適化されるためであると考えられる。

[0344] 実施例C3、C5からC8、C12、C14、およびC15を互いに比較すると明らかなように、 $y = 0$ が充足される場合、固体電解質材料はxの値が小さいほど高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内のリチウムイオン伝導経路の広さが、C1に対してイオン半径が大きいBrの増加に従って狭くなり、リチウムイオンが拡散しにくくなるためであると考えられる。

[0345] 実施例C9およびC10を実施例C5およびC6と比較すると明らかなように、 $y > 0$ が充足される場合、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内に分極率が高いIが導入されることで、リチウムイオンが拡散しやすくなるためであると考えられる。

[0346] 実施例C16からC24から明らかなように、Mが結晶格子内でYbと同じサイトを置換していない場合（すなわち、 $a + b > 1$ ）または、LiがYbと同じサイトを占めている場合（すなわち、 $a + b < 1$ ）でも、固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。

[0347] 実施例C16からC18およびC22からC24を、実施例C19からC21と比較すると明らかなように、 $a + b > 1$ が充足される場合、 $a + b < 1$ が充足される場合よりも固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。こ

れは、 $a + b > 1$ が充足される場合、結晶格子内にリチウムイオンが拡散する経路が形成されやすいためであると考えられる。

[0348] 実施例 C 2 2 から C 2 4 を実施例 C 1 6 から C 1 8 と比較すると明らかに、 $a + b = 1.05$ が充足される場合、 $a + b = 1.1$ が充足される場合よりも、固体電解質材料は高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内のリチウムイオンの量が最適化されるためであると考えられる。

[0349] 実施例 C 1 から C 2 4 による電池は、室温において充電および放電された。

[0350] 実施例 C 1 から C 2 4 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かった。

[0351] 実施例 D による固体電解質材料は、上述の組成式 (4) により表すことができる。

[0352] <実施例 D 1>

(固体電解質材料の作製)

乾燥アルゴン雰囲気中で、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl} : \text{LiBr} : \text{YbCl}_3 : \text{YCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 2.15 : 1 : 0.65 : 0.2 : 0.15$ のモル比となるように用意された。これらの原料粉が、メノウ製乳鉢中で粉砕され、混合された。得られた混合粉は、アルミナ製るつぼに入れられ、乾燥アルゴン雰囲気中で 550°C 、1 時間焼成された。得られた焼成物は、メノウ乳鉢中で粉砕された。このようにして、実施例 D 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、 $\text{Li}_{3.15}\text{Yb}_{0.65}\text{Y}_{0.2}\text{Zn}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$ により表される組成を有していた。

[0353] (イオン伝導度の評価)

実施例 A 1 と同様にして、実施例 D 1 による固体電解質材料のイオン伝導度が評価された。

[0354] 図 1 6 は、実施例 D 1 による固体電解質材料の AC インピーダンス測定により得られた $\text{Cole} - \text{Cole}$ プロットを示すグラフである。

[0355] 25℃で測定された、実施例D1による固体電解質材料のイオン伝導度は、 $6.25 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

[0356] (X線回折測定)

図17は、実施例D1による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図17に示される結果は、実施例A1と同様にして測定された。

[0357] 実施例D1による固体電解質材料のX線回折パターンにおいて、 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の範囲に1つのピークが存在し、 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の範囲に2つのピークが存在していた。したがって、実施例D1による固体電解質材料は、第11結晶相（すなわち、単斜晶）を含有していた。観測された第11結晶相由来の明瞭なX線回折ピーク角度は、表12に示される。

[0358] (電池の作製)

実施例A1による固体電解質材料の代わりに実施例D1による固体電解質材料を用いたこと以外は、実施例A1と同様にして、実施例D1による電池が得られた。

[0359] (充放電試験)

図19は、実施例D1による電池の初期放電特性を示すグラフである。初期充放電特性は、実施例A1と同様にして測定された。

[0360] 充放電試験の結果、実施例D1による電池は、 0.93 mAh の初期放電容量を有していた。

[0361] <実施例D2からD27>

(固体電解質材料の作製)

実施例D2においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および MgCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{MgCl}_2=2.15:1:0.65:0.2:0.15$ のモル比となるように用意された。

[0362] 実施例D3においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 Y

Cl_3 、および CaCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{CaCl}_2=2.15:1:0.65:0.2:0.15$ のモル比となるように用意された。

[0363] 実施例D4においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{ZnCl}_2=1.8:1:0.7:0.3:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0364] 実施例D5においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および MgCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{MgCl}_2=1.8:1:0.7:0.3:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0365] 実施例D6においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および CaCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{CaCl}_2=1.8:1:0.7:0.3:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0366] 実施例D7においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および SrCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{SrCl}_2=1.8:1:0.7:0.3:0.1$ のモル比となるように用意された。

[0367] 実施例D8においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 YCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{YCl}_3:\text{ZnCl}_2=0.2:3:0.7:0.1:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0368] 実施例D9においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、 InCl_3 、および ZnCl_2 が、 $\text{LiCl}:\text{LiBr}:\text{YbCl}_3:\text{InCl}_3:\text{ZnCl}_2=0.2:3:0.7:0.1:0.2$ のモル比となるように用意された。

[0369] 実施例D10においては、原料粉として LiCl 、 LiBr 、 YbCl_3 、

TbCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:TbCl₃:ZnCl₂=0.2:3:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0370] 実施例D11においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、GdCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:GdCl₃:ZnCl₂=0.2:3:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0371] 実施例D12においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、SmCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:SmCl₃:ZnCl₂=0.2:3:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0372] 実施例D13においては、原料粉としてLiCl、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=3.2:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0373] 実施例D14においては、原料粉としてLiBr、YbBr₃、YBr₃、およびZnBr₂が、LiBr:YbBr₃:YBr₃:ZnBr₂=3.2:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0374] 実施例D15においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=2.2:1:0.7:0.1:0.2のモル比となるように用意された。

[0375] 実施例D16においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=2.1:1:0.65:0.25:0.1のモル比となるように用意された。

[0376] 実施例D17においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=2.1:1:0.8:0.1:0.1のモル比となるように用意

された。

[0377] 実施例D18においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=2.1:1:0.7:0.2:0.1のモル比となるように用意された。

[0378] 実施例D19においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=2.05:1:0.7:0.25:0.05のモル比となるように用意された。

[0379] 実施例D20においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=1.6:1:0.7:0.3:0.2のモル比となるように用意された。

[0380] 実施例D21においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=1.7:1:0.7:0.3:0.15のモル比となるように用意された。

[0381] 実施例D22においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびZnCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:ZnCl₂=1.9:1:0.7:0.3:0.05のモル比となるように用意された。

[0382] 実施例D23においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびMgCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:MgCl₂=2.1:1:0.65:0.25:0.1のモル比となるように用意された。

[0383] 実施例D24においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびMgCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:MgCl₂=1.7:1:0.7:0.3:0.15のモル比となるように用

意された。

[0384] 実施例D25においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびCaCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:CaCl₂=2.1:1:0.65:0.25:0.1のモル比となるように用意された。

[0385] 実施例D26においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびCaCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:CaCl₂=1.9:1:0.7:0.3:0.05のモル比となるように用意された。

[0386] 実施例D27においては、原料粉としてLiCl、LiBr、YbCl₃、YCl₃、およびCaCl₂が、LiCl:LiBr:YbCl₃:YCl₃:CaCl₂=1.7:1:0.7:0.3:0.15のモル比となるように用意された。

[0387] 実施例D2からD8、D10からD12、およびD14からD27においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で550℃、1時間焼成された。

[0388] 実施例D9においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で350℃、5時間焼成された。

[0389] 実施例D13においては、原料粉の混合物は、乾燥アルゴン雰囲気中で600℃、1時間焼成された。

[0390] 上記の事項以外は、実施例D1と同様にして、実施例D2からD27による固体電解質材料が得られた。

[0391] (イオン伝導度の評価)

実施例D2からD27による固体電解質材料のイオン伝導度は、実施例A1と同様にして測定された。測定結果は、表11に示される。

[0392] (X線回折測定)

実施例D2からD27による固体電解質材料のX線回折パターンが、実施例A1と同様にして測定された。

[0393] 図17および図18は、実施例D2からD27による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。具体的には、図17は、実施例D2、D4、D5、D7からD19、D22からD24、およびD26による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。図18は、実施例D3、D6、D20からD22、およびD25からD27による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。実施例D2、D4、D5、D7からD19、D23、およびD24は、第11結晶相を含有していた。実施例D3、D6、D20、D21、およびD25は、第12結晶相を含有していた。実施例D22、およびD26は、第11結晶相および第12結晶相を含有していた。観測された第11および第12結晶相由来のピーク角度は、それぞれ表12および表13に示される。

[0394] (充放電試験)

比較例D1およびD2による固体電解質材料として、それぞれ上述の比較例A1およびA2による固体電解質材料が使用された。

[0395] 図17および図18は、比較例D1およびD2による固体電解質材料のX線回折パターンを示すグラフである。比較例D2による固体電解質材料は、第11結晶相を含有していた。比較例D1による固体電解質材料は、 Li_3YbCl_6 と同様の構造を有していた。比較例D2で観測された第11結晶相由来のX線回折ピーク角度は、表12に示される。

[0396] 実施例Dおよび比較例Dによる固体電解質材料の組成は、表11に示される。また、組成式(4)におけるa、b、c、x、およびyに対応する値、ならびにM1およびM2の元素種は、表11に示される。

[0397]

[表11]

	組成	M1	M2	a	b	c	x	イオン伝導度 (S/cm)
実施例D1	$\text{Li}_{1.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.2}\text{Zn}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.65	0.2	0.15	1	6.25×10^{-4}
実施例D2	$\text{Li}_{1.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.2}\text{Mg}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Mg	0.65	0.2	0.15	1	5.19×10^{-4}
実施例D3	$\text{Li}_{1.15}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Ca	0.65	0.2	0.15	1	4.25×10^{-4}
実施例D4	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Zn}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.3	0.1	1	9.74×10^{-4}
実施例D5	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Mg	0.7	0.3	0.1	1	7.61×10^{-4}
実施例D6	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Ca	0.7	0.3	0.1	1	6.00×10^{-4}
実施例D7	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Sr	0.7	0.3	0.1	1	1.03×10^{-3}
実施例D8	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	Y	Zn	0.7	0.1	0.2	3	6.75×10^{-4}
実施例D9	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Zn}_{0.3}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	In	Zn	0.7	0.1	0.2	3	4.77×10^{-4}
実施例D10	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Tb}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	Tb	Zn	0.7	0.1	0.2	3	6.92×10^{-4}
実施例D11	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Gd}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	Gd	Zn	0.7	0.1	0.2	3	7.78×10^{-4}
実施例D12	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Sm}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_3\text{Cl}_3$	Sm	Zn	0.7	0.1	0.2	3	7.18×10^{-4}
実施例D13	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.1	0.2	0	3.93×10^{-4}
実施例D14	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_3$	Y	Zn	0.7	0.1	0.2	6	7.19×10^{-5}
実施例D15	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.2}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.1	0.2	1	5.10×10^{-4}
実施例D16	$\text{Li}_{1.1}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.65	0.25	0.1	1	8.00×10^{-4}
実施例D17	$\text{Li}_{1.1}\text{Yb}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.8	0.1	0.1	1	7.30×10^{-4}
実施例D18	$\text{Li}_{1.1}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{Zn}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.2	0.1	1	7.51×10^{-4}
実施例D19	$\text{Li}_{1.05}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.25}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.25	0.05	1	1.01×10^{-3}
実施例D20	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Zn}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.3	0.2	1	5.42×10^{-4}
実施例D21	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Zn}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.3	0.15	1	7.29×10^{-4}
実施例D22	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Zn	0.7	0.3	0.05	1	9.39×10^{-4}
実施例D23	$\text{Li}_{1.1}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Mg	0.65	0.25	0.1	1	8.01×10^{-4}
実施例D24	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Mg}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Mg	0.7	0.3	0.15	1	3.67×10^{-4}
実施例D25	$\text{Li}_{1.1}\text{Yb}_{0.85}\text{Y}_{0.25}\text{Ca}_{0.1}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Ca	0.65	0.25	0.1	1	6.22×10^{-4}
実施例D26	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ca}_{0.05}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Ca	0.7	0.3	0.05	1	9.13×10^{-4}
実施例D27	$\text{Li}_{1.2}\text{Yb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ca}_{0.15}\text{Br}_1\text{Cl}_5$	Y	Ca	0.7	0.3	0.15	1	5.87×10^{-4}
比較例D1	Li_3YbCl_6	—	—	0	0	0		4.98×10^{-5}
比較例D2	Li_3YbBr_6	—	—	0	0	6		3.31×10^{-5}

[0398]

[表2]

	第1結晶相由来の回折ピーク角度(°)	
	13.0° から15.0°	26.0° から35.0°
実施例D1	14.45	29.11、33.44
実施例D2	14.42	29.06、33.43
実施例D4	14.45	29.08、33.43
実施例D5	14.45	29.08、33.41
実施例D7	14.52	29.15、33.44
実施例D8	14.11	28.25、32.79
実施例D9	14.15	28.32、32.91
実施例D10	14.18	28.51、32.83
実施例D11	14.16	28.30、32.79
実施例D12	14.27	28.43、32.98
実施例D13	14.64	29.19、33.90
実施例D14	13.92	27.71、32.11
実施例D15	14.49	29.19、33.55
実施例D16	14.53	29.19、33.48
実施例D17	14.49	29.16、33.51
実施例D18	14.49	29.15、33.47
実施例D19	14.46	29.12、33.43
実施例D22	14.49	29.11、33.47
実施例D23	14.46	29.12、33.44
実施例D24	14.49	29.15、33.48
実施例D26	14.49	29.12、33.36
比較例D2	13.84	27.67、32.11

[0399]

[表3]

	第2結晶相由来の回折ピーク角度(°)		
	20.5° から 24.0°	30.0° から 35.0°	39.0° から 42.0°
実施例D3	21.35、23.24	30.98、31.62、33.25	40.34
実施例D6	21.42、23.28	31.09、31.70、33.29	40.41
実施例D20	21.53、23.39	31.20、31.77、33.40	40.53
実施例D21	21.46、23.32	31.13、31.73、33.36	40.49
実施例D22	21.27、23.31	31.02、31.66、33.47	40.41
実施例D25	21.35、23.20	30.98、31.59、33.21	40.34
実施例D26	21.45、23.29	31.09、31.73、33.36	40.45
実施例D27	21.43、23.28	31.09、31.62、33.28	40.41

[0400] <考察>

実施例D1からD27による固体電解質材料は、室温近傍において $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上の高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0401] 実施例D1からD27を比較例D1およびD2と比較すると明らかなように、固体電解質材料が組成式(1)によって表され、Li、Yb、およびXに加えてM1およびM2を含む場合には、M1およびM2を含まない場合と比較して、固体電解質は格段に高いイオン伝導度を有する。これは、固体電解質材料がM1およびM2を含むことにより、結晶格子内に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ためであると考えられる。

[0402] 実施例D1、D2、D4、D5、およびD7を実施例D3およびD6と比較すると明らかなように、固体電解質材料がM2としてMg、Sr、またはZnを含む場合、固体電解質材料は特に高いイオン伝導度を有する。これは、M2がMg、Sr、またはZnである場合、固体電解質材料が第11結晶相を形成しやすいためであると考えられる。組成式(4)により表される材料においては、第12結晶相よりも第11結晶相の方が、リチウムイオンが拡散するための伝導経路が適切に形成されやすい。

[0403] 実施例D8、およびD10からD12を実施例D9と比較すると明らかなように、固体電解質材料がM1としてY、Tb、Gd、またはSmを含む場合、固体電解質材料は特に高いイオン伝導度を有する。これは、M1がYb

よりも大きなイオン半径を有する元素であるY、Tb、Gd、またはSmである場合、結晶格子内に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ためであると考えられる。

[0404] 実施例D8およびD13を実施例D14と比較すると明らかなように、 x の値が3以下である場合、固体電解質材料はより高いイオン伝導度を有する。これは、 x の値が3以下である場合のアニオン骨格の大きさがリチウムイオン伝導に好適であるためだと考えられる。

[0405] 実施例D16からD19、およびD22を実施例D15、D20、およびD21と比較すると明らかなように、M2がZnである場合、固体電解質材料は c の値が0.1以下である場合により高いイオン伝導度を有する。また、実施例D5およびD23を実施例D2およびD24と比較すると明らかなように、M2がMgである場合も、固体電解質材料は c の値が0.1以下である場合により高いイオン伝導度を有する。さらに、実施例D6、D25、およびD26を実施例D3およびD27と比較すると明らかなように、M2がCaである場合も、固体電解質材料は c の値が0.1以下である場合により高いイオン伝導度を有する。これは、結晶格子内において、2価カチオンはリチウムイオン伝導の拡散を阻害しやすいためであると考えられる。

[0406] 実施例D1からD27による電池は、室温において充電および放電された。

[0407] 実施例D1からD27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かった。

[0408] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、室温近傍で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

[0409] 本開示の固体電解質材料とその製造方法は、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

- [0410] 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
- 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

請求の範囲

- [請求項1] Li 、 Yb 、 M 、および X からなり、
 M は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Y 、 Tb 、 Gd 、 Sm 、 In 、 Zr 、および Hf 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、
 固体電解質材料。
- [請求項2] M は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、および Zn からなる群より選択される少なくとも1つである、
 請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] M は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、および Zn からなる群より選択される少なくとも1つである、
 請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 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1つである、
 請求項1から3のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] M は、 Zn を含有する、
 請求項1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] 以下の組成式(1)により表され、
 $\text{Li}_{6-3a-2b}\text{Yb}_a\text{M}_b\text{Cl}_{6-x-y}\text{Br}_x\text{I}_y \cdots$ (1) ここで、
 以下の5つの数式： $0.2 \leq a < 1.4$ 、
 $0 < b < 0.9$ 、
 $0 \leq x \leq 6$ 、
 $0 \leq y \leq 3$ 、および
 $0 \leq x + y \leq 6$ が充足される、
 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。
- [請求項7] 数式： $0.5 \leq a \leq 1.1$ 、が充足される、

請求項6に記載の固体電解質材料。

[請求項8] 数式： $0 < b \leq 0.6$ 、が充足される、

請求項6または7に記載の固体電解質材料。

[請求項9] 数式： $0 \leq y \leq 2$ 、が充足される、

請求項6から8のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項10] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、

13. 0° 以上かつ15. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、

26. 0° 以上かつ35. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在する、

請求項1から9のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項11] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、

22. 0° 以上かつ23. 5° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、

31. 0° 以上かつ35. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、

40. 0° 以上かつ42. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在する、

請求項1から9のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項12] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、

21. 0° 以上かつ24. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つピークが存在し、

31. 0° 以上かつ35. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、

40. 0° 以上かつ42. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも

も1つのピークが存在する、

請求項1から9のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項13] Mは、Y、T b、G d、S m、およびI nからなる群より選択される少なくとも1つである、
請求項1に記載の固体電解質材料。

[請求項14] Mは、Y、T b、G d、およびS mからなる群より選択される少なくとも1つである、請求項13に記載の固体電解質材料。

[請求項15] Xは、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、
請求項13または14に記載の固体電解質材料。

[請求項16] 以下の組成式(2)により表され、

$$Li_{6-3a}(Yb_{1-b}M_b)_aCl_{6-x-y}Br_xI_y \cdots (2)$$
 ここで、以下の5つの数式：
 $0.5 \leq a \leq 1.5$ 、
 $0 < b < 1$ 、
 $0 \leq x \leq 6$ 、
 $0 \leq y \leq 3$ 、および
 $0 \leq x + y \leq 6$ が充足される、

請求項13から16のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項17] 数式： $1 \leq a \leq 1.1$ 、が充足される、
請求項16に記載の固体電解質材料。

[請求項18] 数式： $0 \leq y \leq 2$ 、が充足される、
請求項16または17に記載の固体電解質材料。

[請求項19] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、
 13.0° 以上かつ 15.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、
 26.0° 以上かつ 35.0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在する、

請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項20] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、

20.5°以上かつ24.0°以下の回折角2 θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、

30.0°以上かつ35.0°以下の回折角2 θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、

39.0°以上かつ42.0°以下の回折角2 θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在する、

請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

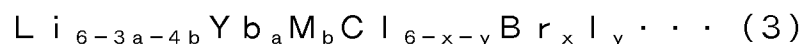
[請求項21] Mは、ZrおよびHfからなる群より選択される少なくとも1つである、

請求項 1 に記載の固体電解質材料。

[請求項22] 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1つである、

請求項 21 に記載の固体電解質材料。

[請求項23] 以下の組成式(3)により表され、



ここで、以下の6つの数式：

$$0 < a < 1.5、$$

$$0 < b < 1.5、$$

$$0 < 3a + 4b < 6$$

$$0 \leq x \leq 6、$$

$$0 \leq y \leq 3、および$$

$$0 \leq x + y \leq 6が充足される、$$

請求項 21 または 22 に記載の固体電解質材料。

[請求項24] 数式：0 < a < 1が充足される、

請求項 23 に記載の固体電解質材料。

- [請求項25] 数式： $0 < b < 1$ が充足される、
請求項23または24に記載の固体電解質材料。
- [請求項26] 数式： $0 \leq x \leq 3$ が充足される、
請求項23から25のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項27] 数式： $0 \leq y \leq 2$ が充足される、
請求項23から26のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項28] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって
得られるX線回折パターンにおいて、
14. 0° 以上かつ18. 0° 以下、29. 0° 以上かつ35. 0° 以下、48. 0° 以上かつ52. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に、
それぞれ少なくとも1つのピークが存在する、
請求項21から27のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項29] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって
得られるX線回折パターンにおいて、
26. 0° 以上かつ35. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも
も2つのピークが存在し、かつ、
13. 0° 以上かつ17. 0° 以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも
も1つのピークが存在する、
請求項21から27のいずれか一項に記載の固体電解質材料。
- [請求項30] Mは、M1およびM2からなり、
M1は、Y、Tb、Gd、Sm、およびLnからなる群より選択さ
れる少なくとも1つであり、
M2は、Mg、Ca、Sr、Ba、およびZnからなる群より選択
される少なくとも1つである、
請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項31] M1は、Y、Tb、Gd、およびSmからなる群より選択される1
つである、
請求項30に記載の固体電解質材料。

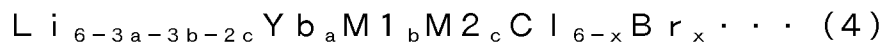
[請求項32] M2は、Mg、Ca、Sr、およびZnからなる群より選択される少なくとも1つである、

請求項30または31に記載の固体電解質材料。

[請求項33] 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つである、

請求項30から32のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項34] 以下の組成式(4)により表され、



ここで、以下の4つの数式：

$$0.3 \leq a \leq 1.2,$$

$$0 < b \leq 0.5,$$

$$0 < c \leq 0.4, \text{ および、}$$

$$0 \leq x \leq 6, \text{ が充足される、}$$

請求項30から33のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項35] 数式： $0.65 \leq a < 1$ 、が充足される、

請求項34に記載の固体電解質材料。

[請求項36] 数式： $0 < b \leq 0.3$ 、が充足される、

請求項34または35に記載の固体電解質材料。

[請求項37] 数式： $0 < c \leq 0.2$ 、が充足される、

請求項34から36のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項38] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、

13.0°以上かつ15.0°以下の回折角2 θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在し、かつ、

26.0°以上かつ35.0°以下の回折角2 θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在する、請求項30から37のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項39] Cu-K α 線を用いた前記固体電解質材料のX線回折測定によって

得られるX線回折パターンにおいて、

20.5°以上かつ24.0°以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、

30.0°以上かつ35.0°以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも2つのピークが存在し、かつ、

39.0°以上かつ42.0°以下の回折角 2θ の範囲に少なくとも1つのピークが存在する、

請求項30から37のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項40]

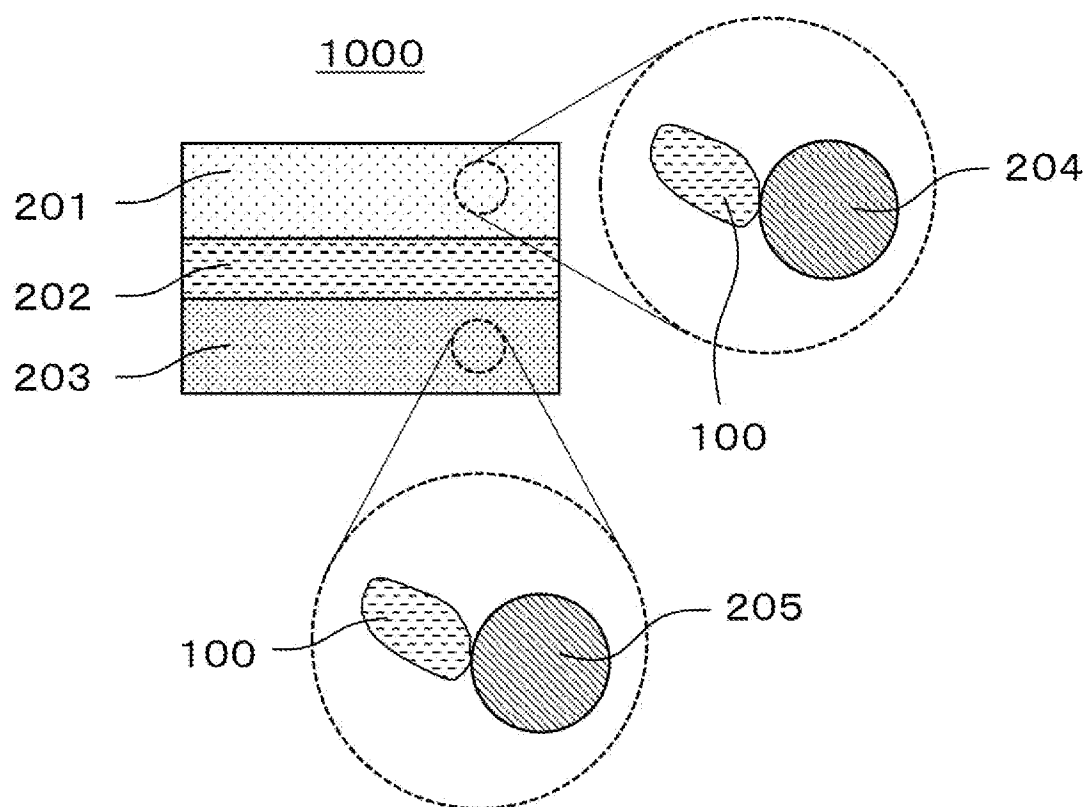
正極、

負極、および

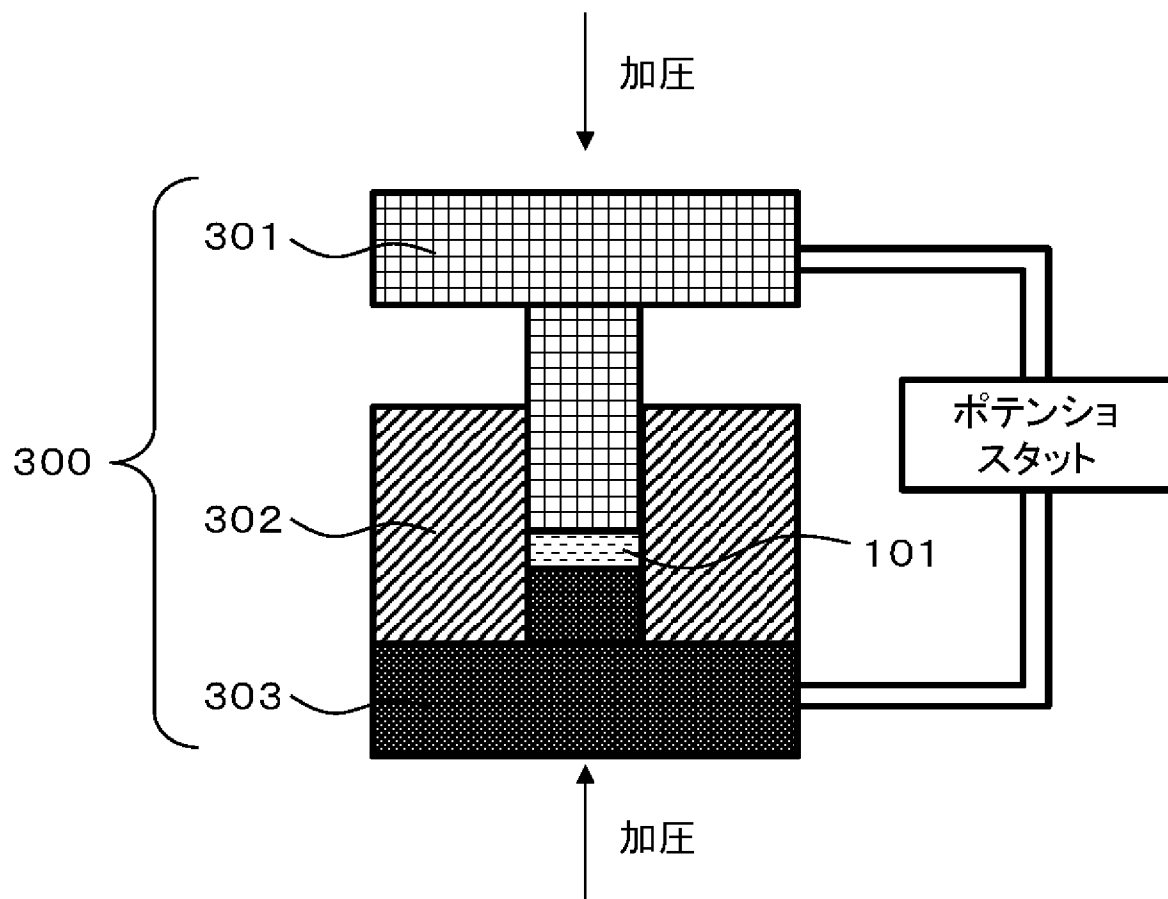
前記正極および前記負極の間に設けられている電解質層、
を備え、

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39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。

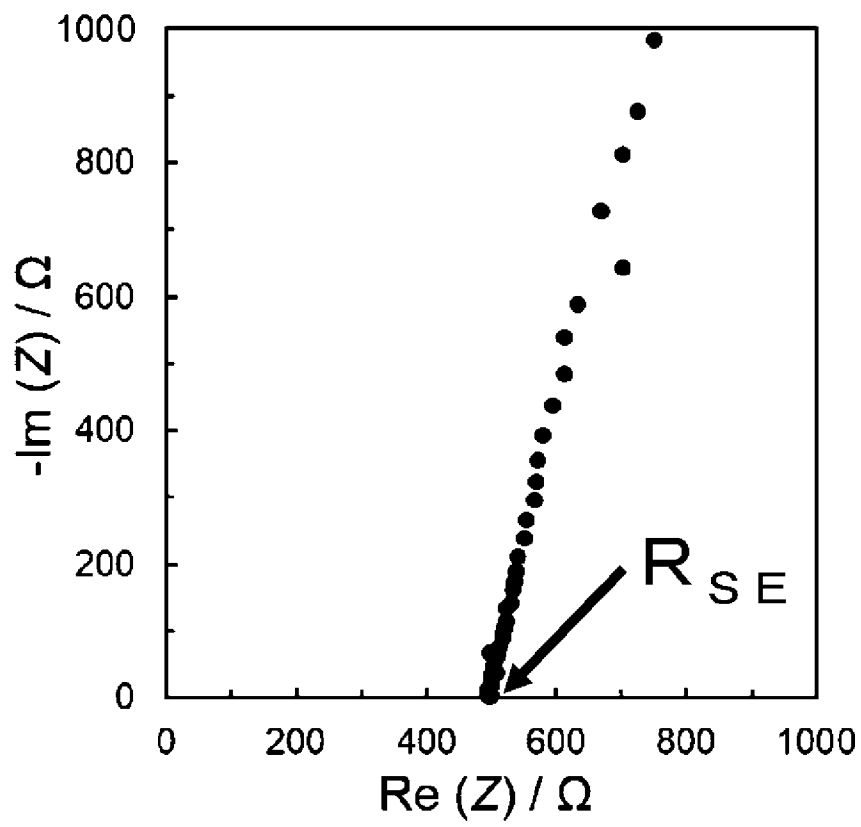
[図1]



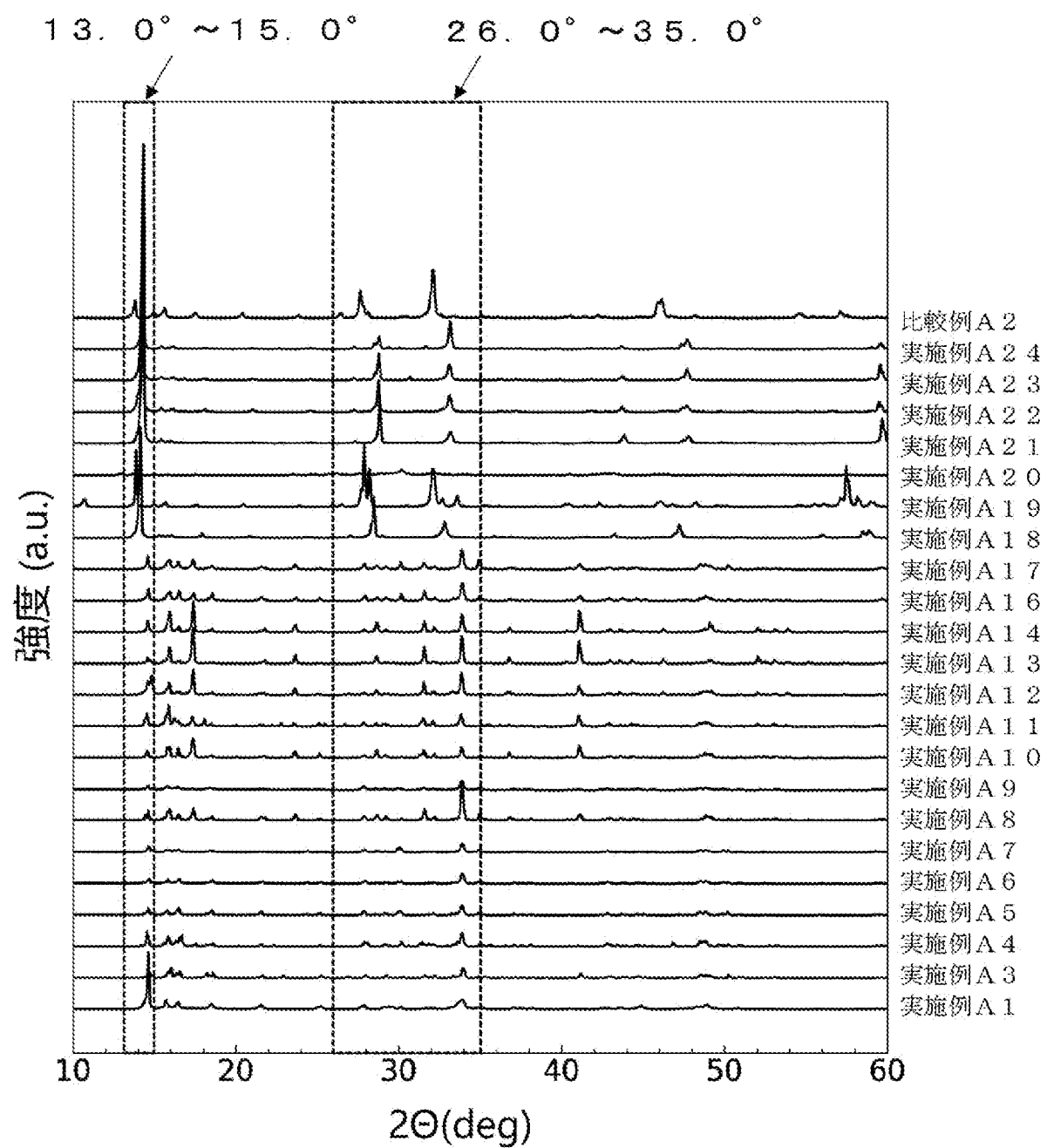
[図2]



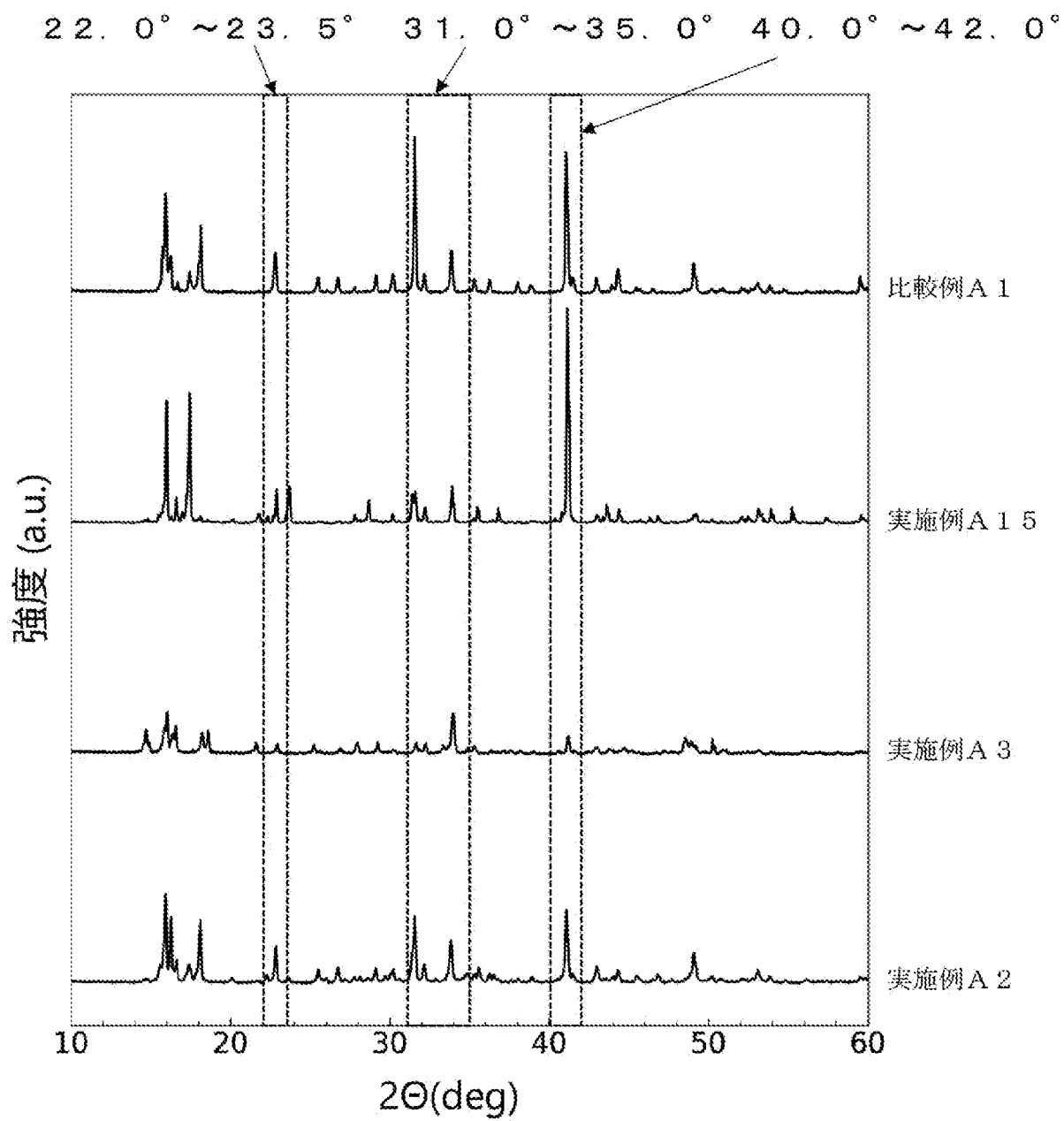
[図3]



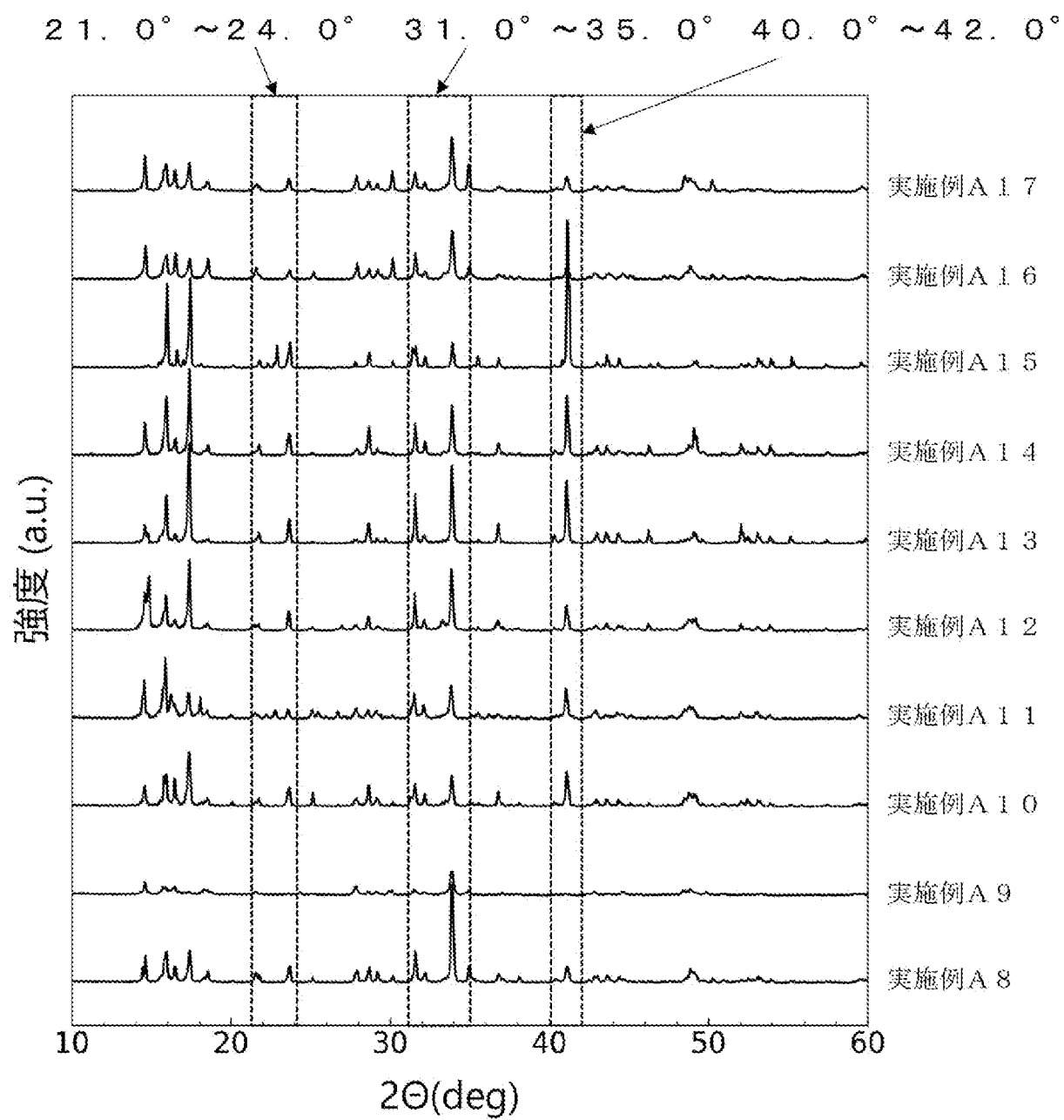
[図4]



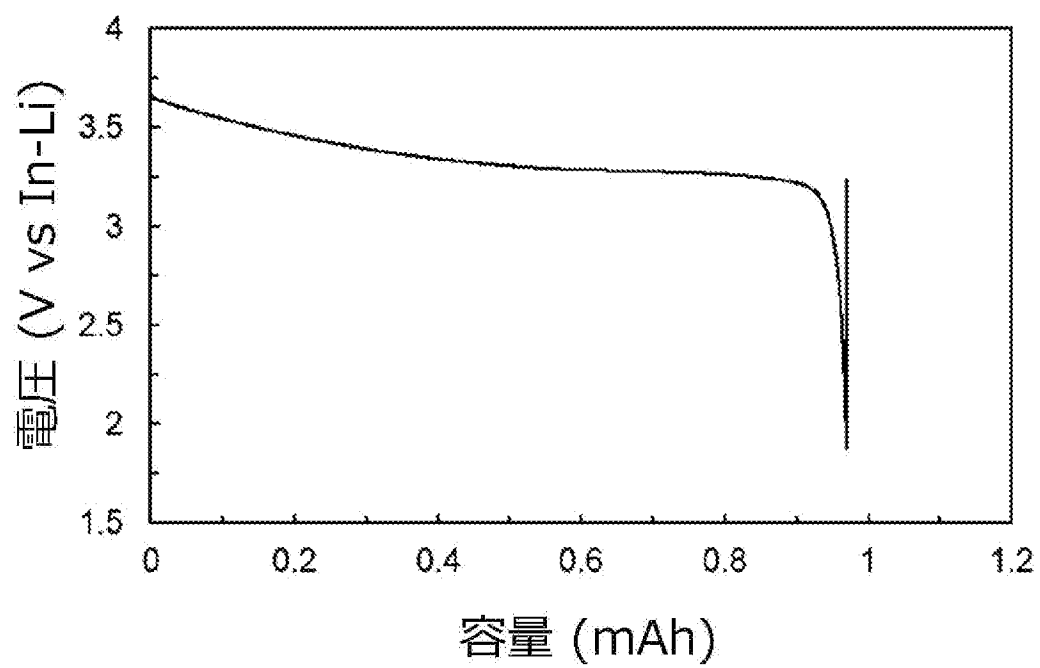
[図5]



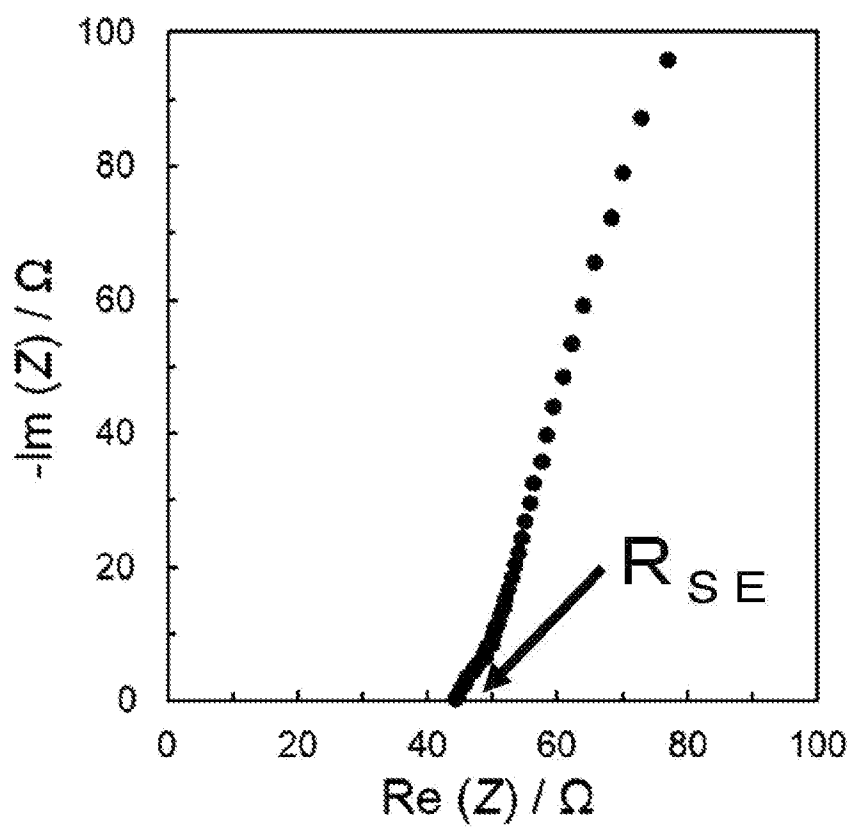
[図6]



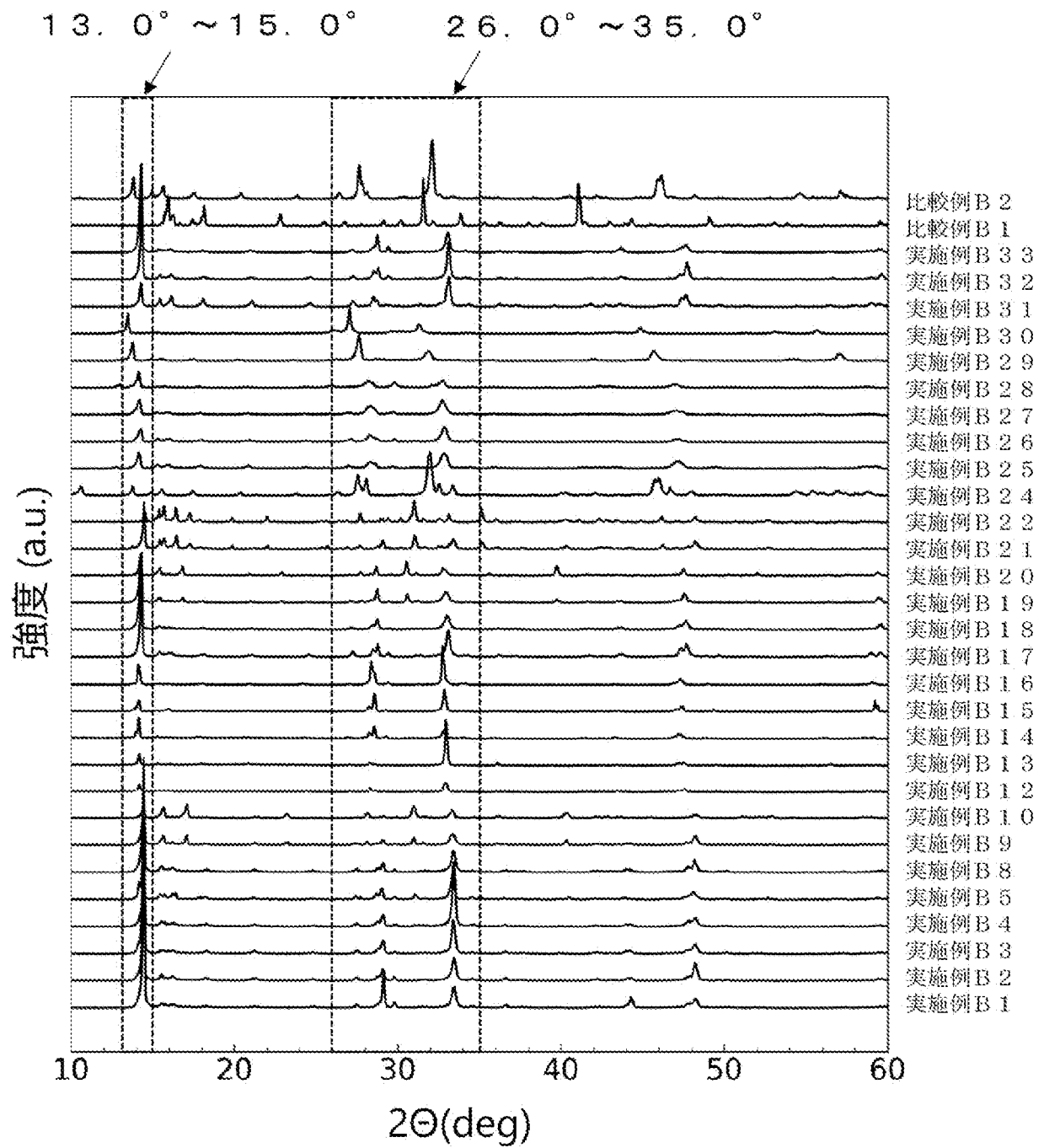
[図7]



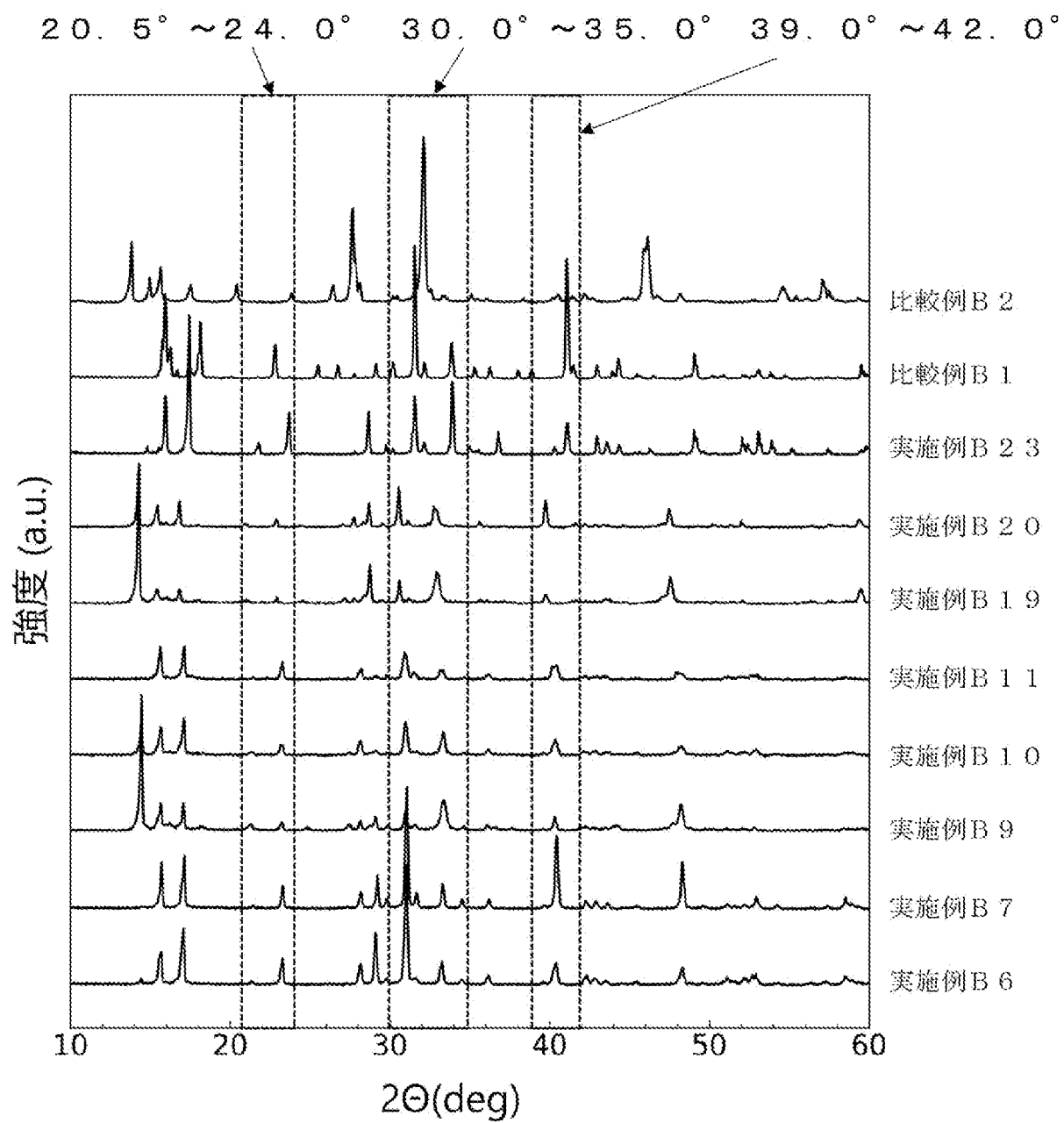
[図8]



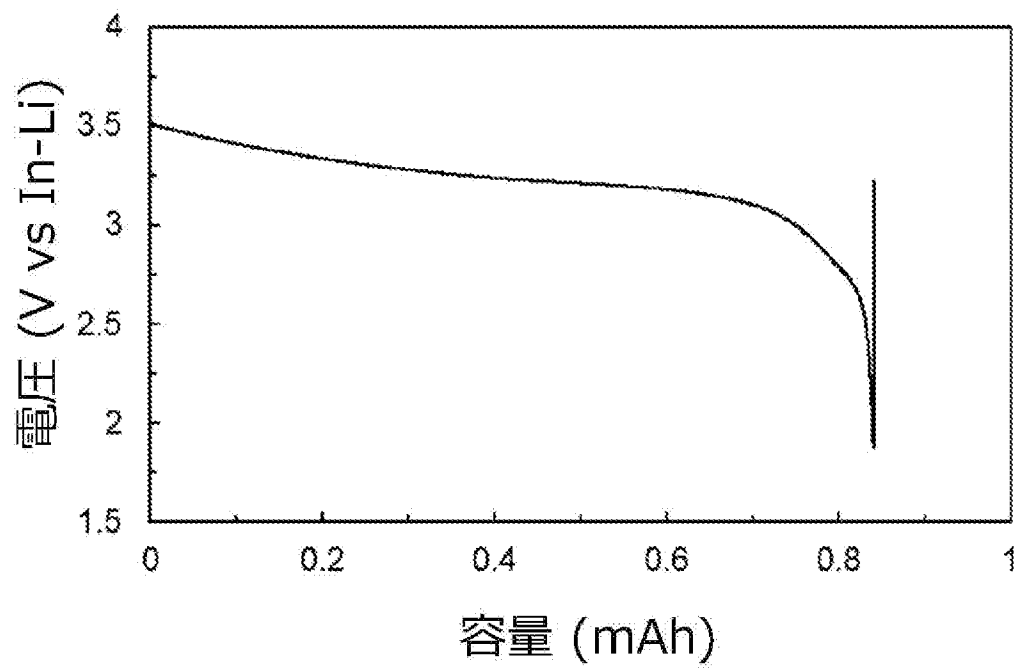
[図9]



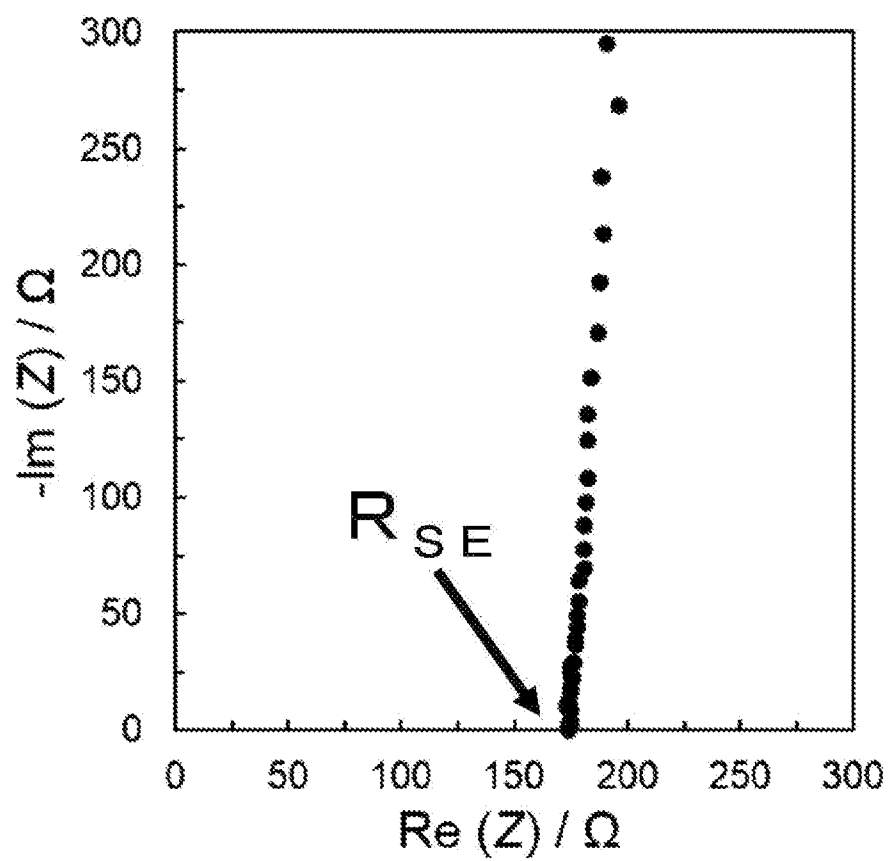
[図10]



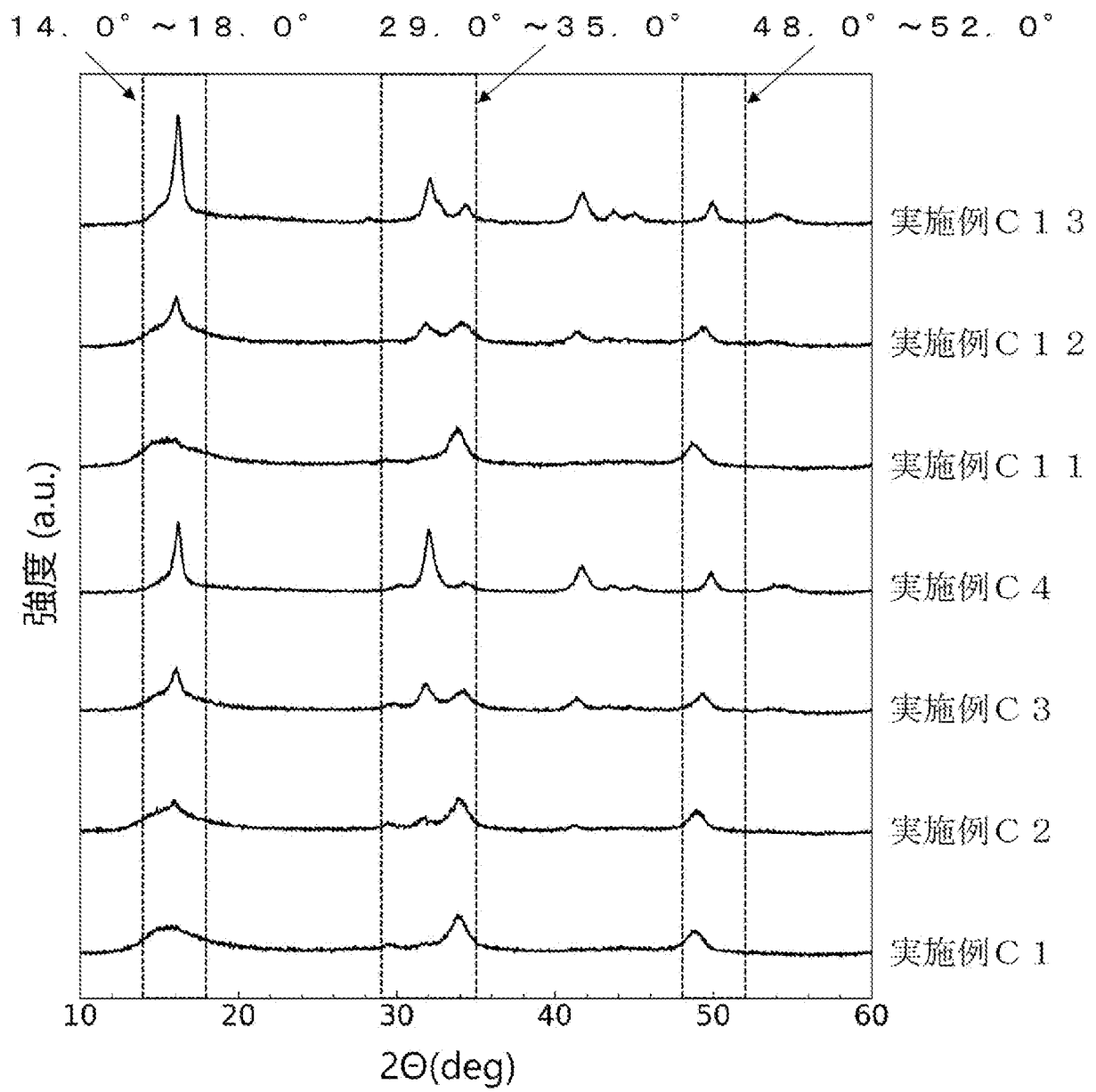
[図11]



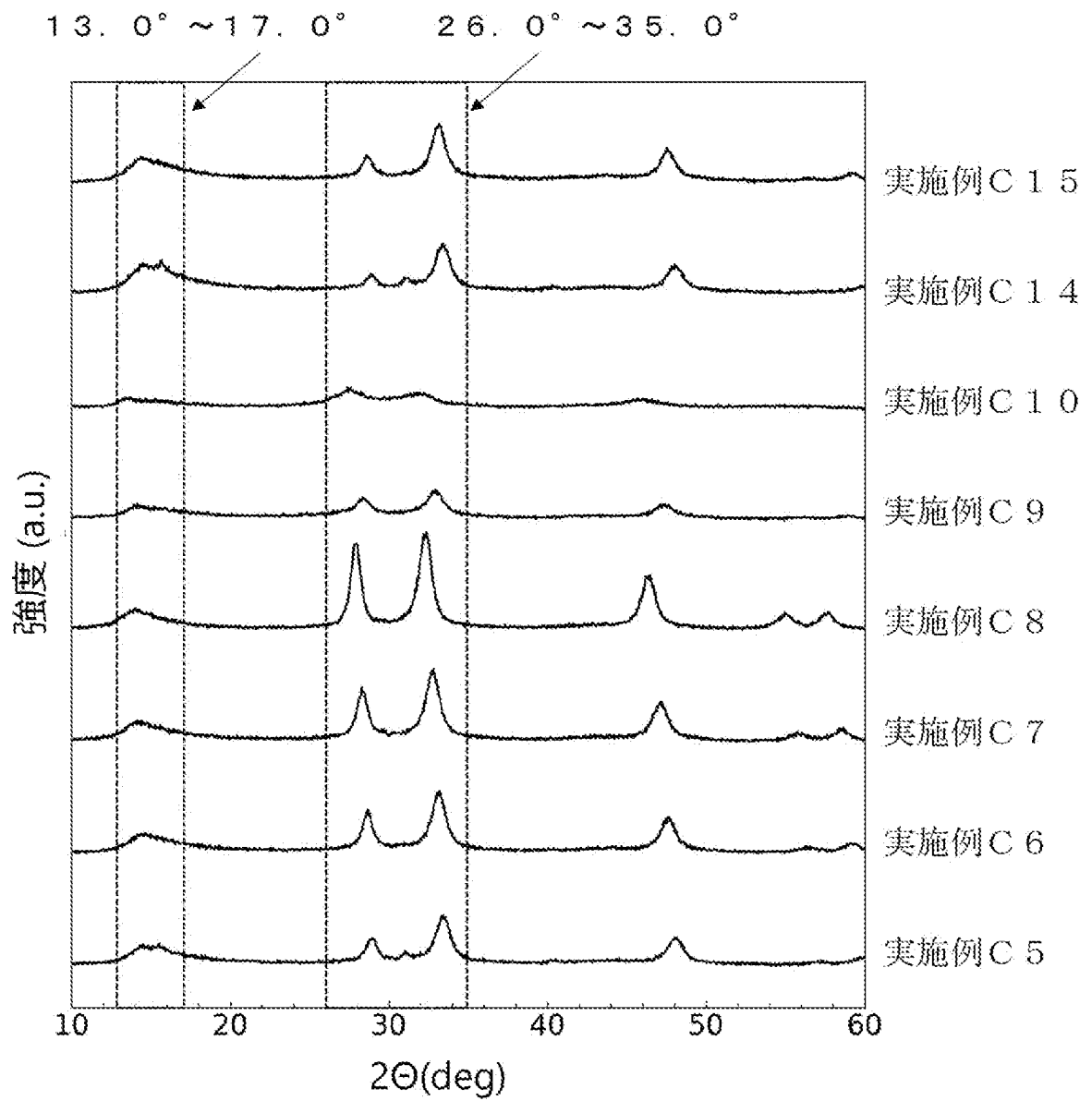
[図12]



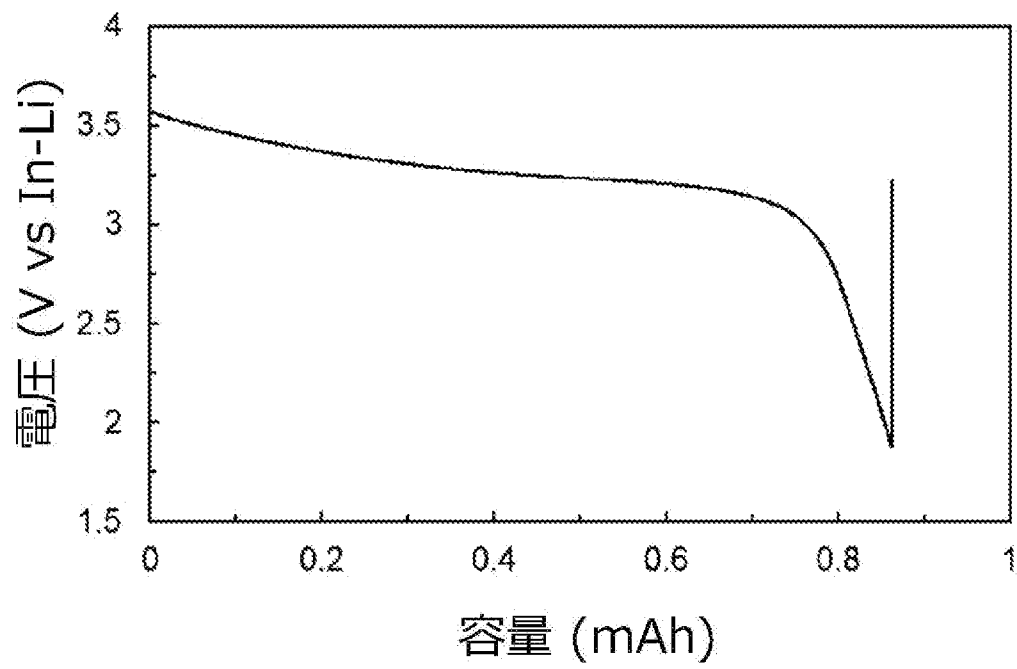
[図13]



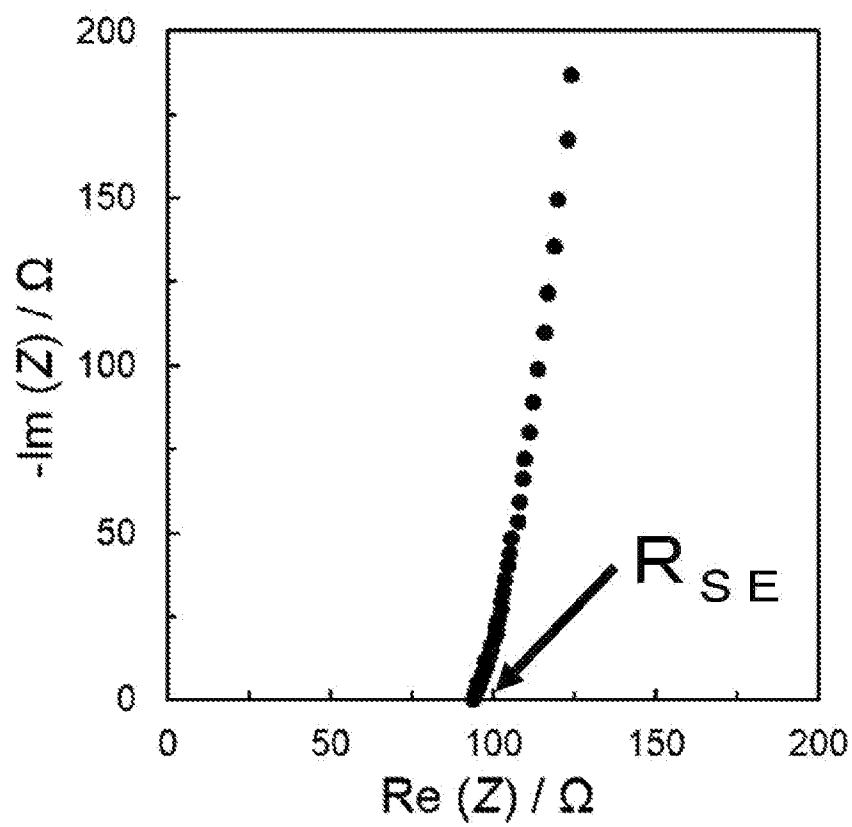
[図14]



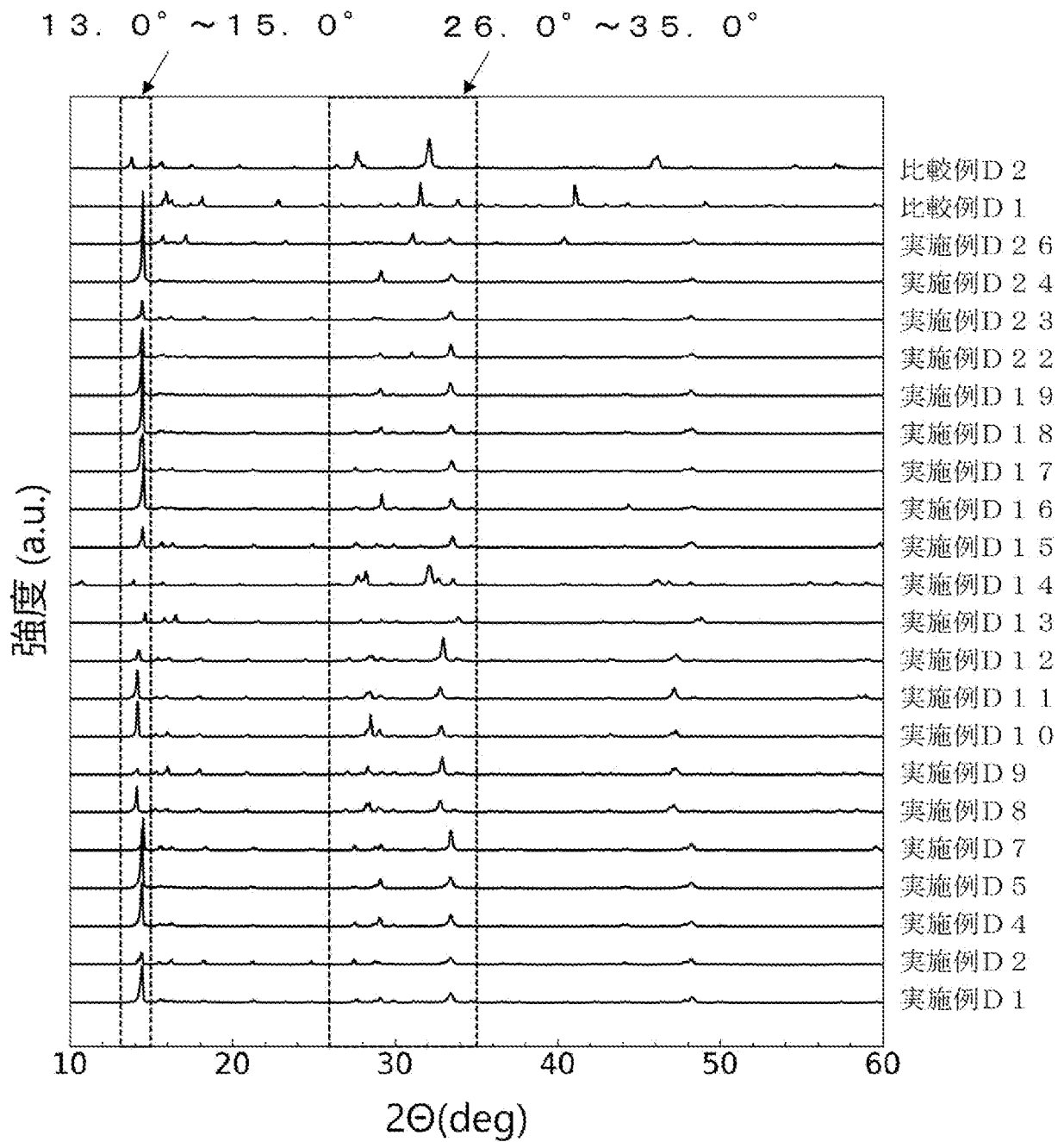
[図15]



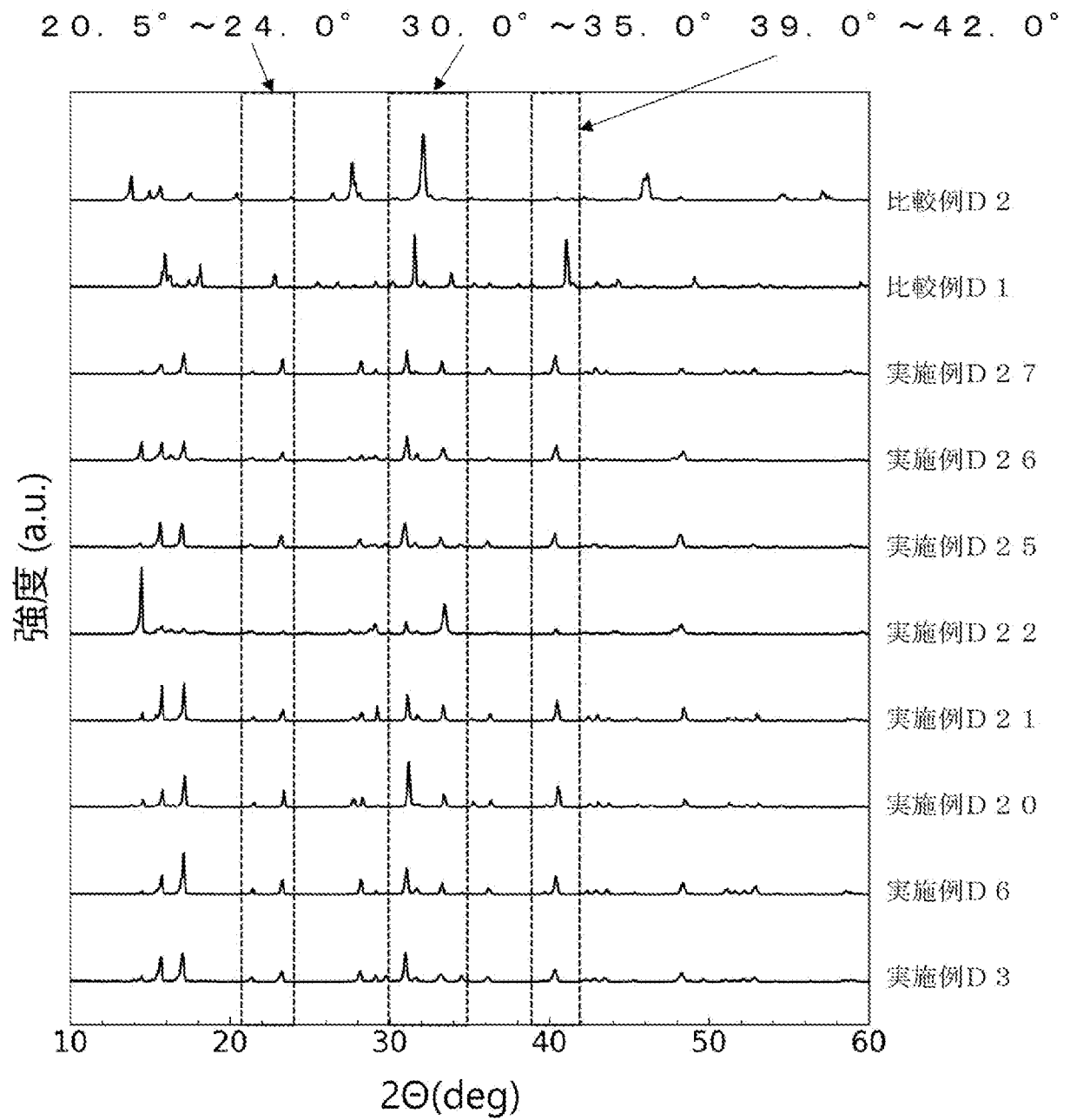
[図16]



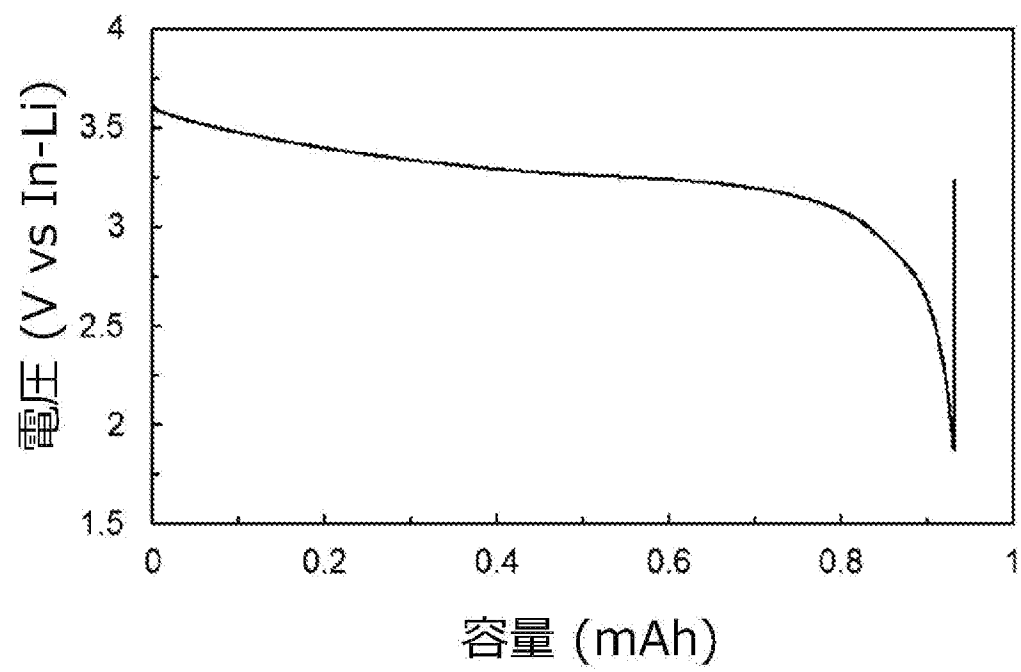
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 9/00(2006.01)i; **C01G 15/00**(2006.01)i; **C01G 25/00**(2006.01)i; **C01G 27/00**(2006.01)i; **C03C 10/16**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i; **C01F 17/36**(2020.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i

FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; C01F17/36; C03C10/16; C01G15/00 B; C01G25/00; C01G27/00; C01G9/00 B

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)

C01G9/00; C01G15/00; C01G25/00; C01G27/00; C03C10/16; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; C01F17/36

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 2018-92863 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 14 June 2018 (2018-06-14) paragraphs [0019]-[0068], fig. 1-9	1-3, 13-14, 21, 40
A		4-12, 15-20, 22-39
X	CN 111900462 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 06 November 2020 (2020-11-06) paragraphs [0005]-[0074], fig. 1-6	1, 4, 13, 15, 21-22, 40
P, X	JP 2021-163522 A (TDK CORP.) 11 October 2021 (2021-10-11) paragraphs [0017]-[0106], example 15, fig. 1-5	1-4, 13-15, 21-22, 28, 40

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2022

Date of mailing of the international search report

01 February 2022

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/JP2021/044436

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-92863	A	14 June 2018	US 2018/0159129 A1 paragraphs [0028]-[0110], fig. 1-9	
CN	111900462	A	06 November 2020	(Family: none)	
JP	2021-163522	A	11 October 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 9/00(2006.01)i; C01G 15/00(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 27/00(2006.01)i; C03C 10/16(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; C01F 17/36(2020.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01B1/06 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z; H01M4/13; C01F17/36; C03C10/16; C01G15/00 B; C01G25/00; C01G27/00; C01G9/00 B																	
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）） C01G9/00; C01G15/00; C01G25/00; C01G27/00; C03C10/16; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01B1/06; C01F17/36 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 2 2 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 2 2 年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年							
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年																
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 2 2 年																
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 2 2 年																
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 2 2 年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-92863 A（トヨタ自動車株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 段落[0019]-[0068], 図1-9</td> <td>1-3, 13-14, 21, 40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4-12, 15-20, 22-39</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111900462 A（CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.） 06.11.2020（2020-11-06） 段落[0005]-[0074], 図1-6</td> <td>1, 4, 13, 15, 21-22, 40</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2021-163522 A（TDK株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 段落[0017]-[0106], 実施例15, 図1-5</td> <td>1-4, 13-15, 21-22, 28, 40</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2018-92863 A（トヨタ自動車株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 段落[0019]-[0068], 図1-9	1-3, 13-14, 21, 40	A		4-12, 15-20, 22-39	X	CN 111900462 A（CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.） 06.11.2020（2020-11-06） 段落[0005]-[0074], 図1-6	1, 4, 13, 15, 21-22, 40	P, X	JP 2021-163522 A（TDK株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 段落[0017]-[0106], 実施例15, 図1-5	1-4, 13-15, 21-22, 28, 40
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	JP 2018-92863 A（トヨタ自動車株式会社）14.06.2018（2018-06-14） 段落[0019]-[0068], 図1-9	1-3, 13-14, 21, 40															
A		4-12, 15-20, 22-39															
X	CN 111900462 A（CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.） 06.11.2020（2020-11-06） 段落[0005]-[0074], 図1-6	1, 4, 13, 15, 21-22, 40															
P, X	JP 2021-163522 A（TDK株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 段落[0017]-[0106], 実施例15, 図1-5	1-4, 13-15, 21-22, 28, 40															
☐ 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 20.01.2022		国際調査報告の発送日 01.02.2022															
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） 北嶋 賢二 5G 3792 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/JP2021/044436

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-92863	A	14.06.2018	US 2018/0159129 A1 段落[0028]-[0110], 図1-9	
CN	111900462	A	06.11.2020	(ファミリーなし)	
JP	2021-163522	A	11.10.2021	(ファミリーなし)	