(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/137153 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01G 35/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/042903

(22) 国際出願日： 2019年10月31日(31.10.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-248585 2018年12月28日(28.12.2018) JP
特願 2018-248586 2018年12月28日(28.12.2018) JP
特願 2019-159080 2019年8月30日(30.08.2019) JP

(71) 出願人: パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 田中 良明(**TANAKA Yoshiaki**). 酒井 章裕(**SAKAI Akihiro**). 浅野 哲也(**ASANO Tetsuya**). 宮崎 晃暢(**MIYAZAKI Akinobu**).

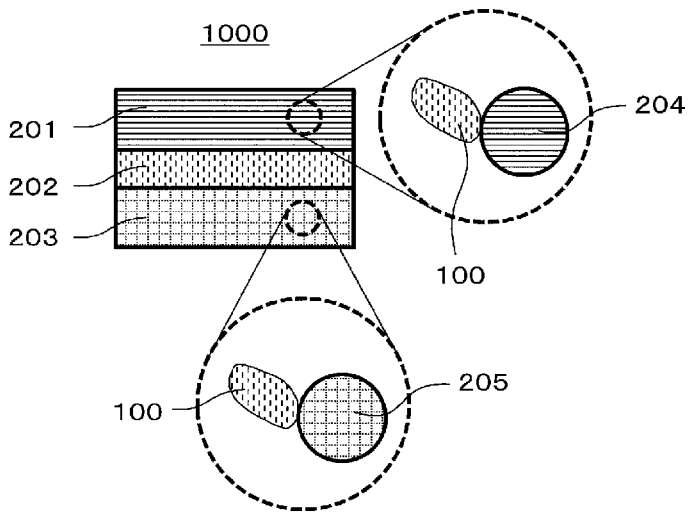
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(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:** The present disclosure provides a solid electrolyte material having a high lithium-ion conductivity. The solid electrolyte material according to the present disclosure contains Li, M, O, and X, wherein M is at least one element selected from the group consisting of Nb and Ta, and X is at least one element selected from the group consisting of Cl, Br, and I.

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

WO 2020/137153 A1

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 固体電解質材料およびそれを用いた電池

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。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１１－１２９３１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の目的は、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の固体電解質材料は、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸを含み、ここで、Ｍは、ＮｂおよびＴａからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

発明の効果

[0006] 本開示は、高いリチウムイオン伝導度を有する固体電解質材料を提供する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、第２実施形態による電池１０００の断面図を示す。

[図2]図２は、第２実施形態による電極材料１１００の断面図を示す。

[図3]図３は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられる加

圧成形ダイス３００の模式図を示す。

[図4]図４は、サンプル１－１による固体電解質材料のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

[図5]図５は、サンプル１－１および１－８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、サンプル１－１から１－４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、サンプル１－５から１－７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8]図８は、サンプル１－１による電池の初期放電特性を示すグラフである。

[図9]図９は、サンプル２－１による固体電解質材料のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。

[図10]図１０は、サンプル２－１から２－１３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、サンプル２－１４から２－２２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12]図１２は、サンプル２－２３から２－２８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]図１３は、サンプル２－１による電池の初期放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 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。

[0009] （第１実施形態）

第１実施形態による固体電解質材料は、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸを含む。Ｍは、ＮｂおよびＴａからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。第１実施形態による固体電解質材料は、高いリチウムイオン

伝導度を有する。

[0010] 第１実施形態による固体電解質材料は、優れた充放電特性を有する電池を得るために用いられ得る。当該電池の例は、全固体二次電池である。

[0011] 第１実施形態による固体電解質材料は、想定される電池の使用温度範囲（例えば、－３０℃から８０℃の範囲）において、高いリチウムイオン伝導度を維持できる。したがって、第１実施形態による固体電解質材料が用いられた電池は、温度変化がある環境においても安定的に動作することができる。

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

[0013] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第１実施形態による固体電解質材料は、実質的に、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸからなっていてもよい。「第１実施形態による固体電解質材料が、実質的に、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸからなる」とは、第１実施形態による固体電解質材料を構成する全元素の物質量の合計に対する、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸの物質量の合計のモル比が、９０％以上であることを意味する。一例として、当該モル比は、９５％以上であってもよい。

[0014] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、第１実施形態による固体電解質材料は、Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸのみからなっていてもよい。

[0015] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Ｘは、ヨウ素（すなわち、Ｉ）を含んでもよい。Ｘに対するＩのモル比は、３０％以下であってもよい。

[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およびＢｒからなる群より選択される少なくとも一種の元素であってもよい。

[0017] 固体電解質材料のイオン伝導性を高めるために、Ｘは、Ｃｌを含んでいて

もよい。

[0018] 以下、第１実施形態による固体電解質材料の第１例および第２例が説明される。第１実施形態による固体電解質材料の第１例が「第１固体電解質材料」と記載される。第１実施形態による固体電解質材料の第２例が「第２固体電解質材料」と記載される。

[0019] ＜第１固体電解質材料＞

第１固体電解質材料は、Ｃｕ－Ｋα線を用いた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、回折角２θの値が１２．９°以上１４．１°以下である第１範囲、および、回折角２θの値が２４．０°以上２５．８°以下である第２範囲のうちの少なくとも一方の範囲にピークが存在する第１結晶相を含有する。第１結晶相は高いリチウムイオン伝導度を有する。第１固体電解質材料は、第１結晶相を含有することにより、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。その結果、第１固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0020] Ｘ線回折パターンは、Ｃｕ－Ｋα線（波長１．５４０５ÅおよびＡ１．５４４４Å、すなわち、波長０．１５４０５ｎｍおよび０．１５４４４ｎｍ）を用いて、θ－２θ法によるＸ線回折測定によって取得され得る。

[0021] 第１固体電解質材料は、優れた充放電特性を有する電池を得るために用いられ得る。

[0022] Ｘ線回折パターンにおける回折ピークの回折角は、ＳＮ比（すなわち、バックグラウンドノイズＮに対する信号Ｓの比）の値が３以上で、かつ半値幅が１０°以下である山状の部分の最大強度を示す角度と定義する。半値幅とは、回折ピークの最大強度をI_{MAX}としたとき、強度がI_{MAX}の半分の値となる２つの回折角の差で表わされる幅のことである。

[0023] 第１固体電解質材料のＸ線回折パターンにおいて、第１範囲および第２範囲のそれぞれにピークが存在していてもよい。このような第１結晶相は、より高いリチウムイオン伝導度を有する。したがって、当該第１結晶相を含有する第１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。

[0024] 固体電解質材料のイオン伝導度をさらに高めるために、第１固体電解質材料は、第１結晶相とは異なる第２結晶相をさらに含有していてもよい。すなわち、第１固体電解質材料は、第１結晶相のピークとは異なる回折角２θにピークが存在する第２結晶相をさらに含有していてもよい。第１固体電解質材料が第２結晶相を含有することにより、第１結晶相間のリチウムイオンの伝導が促進され得る。その結果、第１固体電解質材料がより高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0025] 第２結晶相は、第１結晶相の間に介在していてもよい。

[0026] 固体電解質材料のイオン伝導度を高めるために、Ｍに対するＬｉのモル比Ｌｉ／Ｍは、１．０以上２．０以下であってもよい。このようにモル比Ｌｉ／Ｍの値を選択することにより、Ｌｉ濃度が最適化される。

[0027] 固体電解質材料のイオン伝導度と高めるために、Ｘに対するＯのモル比Ｏ／Ｘは、０．１以上０．２５以下であってもよい。このようにモル比Ｏ／Ｘの値を選択することにより、第１結晶相が実現されやすくなる。

[0028] ＜第２固体電解質材料＞

第２固体電解質材料は、Ｃｕ－Ｋα線を用いた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、回折角２θの値が１２．３°以上１５．３°以下である第３範囲にピークが存在する第３結晶相を含有する。第３結晶相は高いイオン伝導度を有する。第２固体電解質材料は、第３結晶相を含有することにより、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。その結果、第２固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0029] 第２固体電解質材料のＸ線回折パターンは、第１固体電解質材料のＸ線回折パターンと同様に測定される。

[0030] 第２固体電解質材料は、優れた充放電特性を有する電池を得るために用いられ得る。

[0031] 第２固体電解質材料のＸ線回折パターンにおけるピークの回折角は、第１固体電解質材料と同様に定義される。

[0032] 固体電解質材料のイオン伝導度をさらに高めるために、第２固体電解質材料は、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２固体電解質材料は、第３結晶相のピークとは異なる回折角２θに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２固体電解質材料が第４結晶相を含有することにより、第３結晶相間のリチウムイオンの伝導が促進され得る。その結果、第２固体電解質材料がより高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0033] 第４結晶相は、第３結晶相の間に介在していてもよい。

[0034] 第２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。

[0035] $Li_xMO_yX_{(5+x-2y)}$ ・・・（１）

ここで、以下の数式

０．１＜ｘ＜７．０、および

０．４＜ｙ＜１．９

が充足される。

[0036] 組成式（１）により表される固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有する。

[0037] 固体電解質材料のイオン伝導度をさらに高めるために、以下の数式

０．２≦ｘ≦６．０、および

０．５≦ｙ≦１．８

が充足されてもよい。

[0038] 固体電解質材料のイオン伝導度をさらに高めるために、数式：０．５≦ｘ≦２．０、が充足されてもよい。望ましくは、数式：０．９≦ｘ≦１．１、が充足されてもよい。

[0039] 元素Ｘは、一部、欠損していてもよい。具体的には、元素Ｘの組成比は、固体電解質材料の原料のモル比から見積もられる値（すなわち、組成式（１）における（５＋ｘ－２ｙ））より小さくてもよい。一例として、元素Ｘの欠損量は、５＋ｘ－２ｙに対して３０％以内である。

[0040] Ｏ（すなわち、酸素）もまた、一部、欠損していてもよい。

[0041] 元素ＸまたはＯに欠損がある場合、リチウムイオンとアニオンとの相互作用が小さくなるため、リチウムイオン伝導度がより向上する。

[0042] 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、および楕円球状である。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。

[0043] 第１実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、０．１μｍ以上１００μｍ以下のメジアン径を有していてもよく、あるいは０．５μｍ以上１０μｍ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および他の材料が良好に分散し得る。

[0044] 粒子のメジアン径は、体積基準の粒度分布における体積累積５０％に相当する粒径（ｄ５０）を意味する。体積基準の粒度分布は、レーザー回折測定装置または画像解析装置により測定され得る。

[0045] 第１実施形態による固体電解質材料の形状が粒子状（例えば、球状）である場合、当該固体電解質材料は、活物質よりも小さいメジアン径を有していてもよい。これにより、第１実施形態による固体電解質材料および活物質が良好な分散状態を形成できる。

[0046] ＜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、下記の方法により、製造され得る。

[0047] 目的の組成を有するように、原料粉が用意される。原料粉の例は、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、または酸ハロゲン化物である。

[0048] 一例として、Ｌｉ、Ｎｂ、Ｏ、およびＣｌから構成される固体電解質材料において、原料混合時のモル比Ｌｉ／Ｍおよびモル比Ｏ／Ｘの値が、それぞれ、２．０および０．２である場合、Li_2Oおよび$NbCl_5$が１：１のモ

ル比で用意される。原料粉の種類を選択することにより、ＭおよびＸの元素種が決定される。原料粉の混合比を選択することにより、Ｌｉ／ＭおよびＯ／Ｘのモル比が決定される。

[0049] 別の例として、目的の組成が$LiNbOCl_4$である（組成式（１）において、ｘおよびｙの値が、それぞれ１．０および１．０に等しい）場合、ＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、１：１のモル比で用意される。原料粉の種類を選択することにより、ＭおよびＸの元素種が決定される。原料粉の混合比を選択することにより、組成式（１）におけるｘおよびｙの値が決定される。

[0050] 原料粉の混合物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により）互いに反応させ、反応物が得られる。反応物は、真空中または不活性雰囲気（例えば、アルゴン雰囲気または窒素雰囲気）中で焼成されてもよい。あるいは、混合物を真空中または不活性ガス雰囲気中で焼成し、反応物を得てもよい。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。

[0051] 原料粉、原料粉の混合比、および反応条件が選択されることにより、第１実施形態による固体電解質材料が目的のＸ線回折ピークの位置（すなわち、結晶構造）を有し得る。

[0052] 固体電解質材料の組成は、例えば、ＩＣＰ発光分光分析法、イオンクロマトグラフィー法、不活性ガス溶融－赤外線吸収法、またはＥＰＭＡ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｐｒｏｂｅ　Ｍｉｃｒｏ　Ａｎａｌｙｚｅｒ）法により決定される。ただし、酸素量は、測定精度が低いため、１０％程度の誤差が含まれ得る。

[0053] （第２実施形態）

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

[0054] 第２実施形態による電池は、正極、電解質層、および負極を備える。電解質層は、正極および負極の間に配置されている。正極、負極、および電解質層からなる群より選択される少なくとも１つは、第１実施形態による固体電

解質材料を含有する。第２実施形態による電池は、優れた充放電特性を有する。

[0055] 図１は、第２実施形態による電池１０００の断面図を示す。

[0056] 電池１０００は、正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３を備える。電解質層２０２は、正極２０１および負極２０３の間に配置されている。

[0057] 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。

[0058] 電解質層２０２は、電解質材料（例えば、固体電解質材料）を含有する。

[0059] 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。

[0060] 固体電解質粒子１００は、第１実施形態による固体電解質材料を含む粒子である。固体電解質粒子１００は、第１実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子であってもよい。第１実施形態による固体電解質材料を主たる成分として含む粒子とは、最も多く含まれる成分が第１実施形態による固体電解質材料である粒子を意味する。固体電解質粒子１００は、第１実施形態による固体電解質材料からなる粒子であってもよい。

[0061] 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。正極２０１は、例えば、正極活物質（例えば、正極活物質粒子２０４）を含有する。

[0062] 正極活物質の例は、リチウム含有遷移金属酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオン材料、フッ素化ポリアニオン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、または遷移金属オキシ窒化物である。リチウム含有遷移金属酸化物の例は、Ｌｉ（ＮｉＣｏＡｌ）O_2、Ｌｉ（ＮｉＣｏＭｎ）O_2、または$LiCoO_2$である。

[0063] 電池のコストおよび安全性の観点から、正極活物質としてリン酸リチウムが使用されてもよい。

[0064] 正極２０１が第１実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ、Ｘがｌ

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

[0065] 正極２０１は、第１実施形態による固体電解質材料だけでなく、正極活物質として遷移金属オキシフッ化物をも含有していてもよい。第１実施形態による固体電解質材料は、遷移金属オキシフッ化物によりフッ化されても、抵抗層が形成されにくい。その結果、電池が高い充放電効率を有する。

[0066] 遷移金属オキシフッ化物は、酸素およびフッ素を含有する。一例として、遷移金属オキシフッ化物は、組成式$Li_pMe_qO_mF_n$により表される化合物であってもよい。ここで、Ｍｅは、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｃｕ、Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｒｕ、Ｗ、Ｂ、Ｓｉ、およびＰからなる群より選択される少なくとも１つの元素であり、かつ、以下の数式：０．５≦ｐ≦１．５、０．５≦ｑ≦１．０、１≦ｍ＜２、および０＜ｎ≦１が充足される。このような遷移金属オキシフッ化物の例は、$Li_{1.05}(Ni_{0.35}Co_{0.35}Mn_{0.3})_{0.95}O_{1.9}F_{0.1}$である。

[0067] 正極活物質粒子２０４は、０．１μｍ以上１００μｍ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０．１μｍ以上のメジアン径を有する場合、正極２０１において、正極活物質粒子２０４および固体電解質粒子１００が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。正極活物質粒子２０４が１００μｍ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。このため、電池が高出力で動作し得る。

[0068] 正極活物質粒子２０４は、固体電解質粒子１００よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、正極活物質粒子２０４および固体電解質

粒子１００が良好な分散状態を形成できる。

[0069] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極２０１において、正極活物質粒子２０４の体積および固体電解質粒子１００の体積の合計に対する正極活物質粒子２０４の体積の比は、０．３０以上かつ０．９５以下であってもよい。

[0070] 図２は、第２実施形態による電極材料１１００の断面図を示す。電極材料１１００は、例えば、正極２０１に含まれる。電極活物質粒子２０６が固体電解質粒子１００と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子２０６の表面には、被覆層２１６が形成されてもよい。これにより、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。被覆層２１６に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

[0071] 固体電解質粒子１００が硫化物固体電解質である場合、被覆材料は、第１実施形態による固体電解質材料であり、かつＸはＣｌおよびＢｒからなる群より選択される少なくとも１種の元素であってもよい。このような第１実施形態による固体電解質材料は、硫化物固体電解質よりも酸化されにくい。その結果、電池の反応過電圧の上昇を抑制できる。

[0072] 固体電解質粒子１００が第１実施形態による固体電解質材料であり、かつＸがＩを含む場合、被覆材料は、第１実施形態による固体電解質材料であり、かつＸはＣｌおよびＢｒからなる群より選択される少なくとも１種の元素であってもよい。Ｉを含まない第１実施形態による固体電解質材料は、Ｉを含む第１実施形態による固体電解質材料よりも酸化されにくい。このため、電池が高い充放電効率を有する。

[0073] 固体電解質粒子１００が第１実施形態による固体電解質材料であり、かつＸがＩを含む場合、被覆材料は、酸化物固体電解質を含んでもよい。当該酸化物固体電解質は、高電位でも優れた安定性を有するニオブ酸リチウムであってもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。

[0074] 正極２０１は、第１正極活物質を含有する第１正極層および第２正極活物質を含有する第２正極層からなっていてもよい。ここで、第２正極層は、第

１正極層および電解質層２０２の間に配置され、第１正極層および第２正極層は、Ｉを含む第１実施形態による固体電解質材料を含有し、かつ第２正極活物質の表面には、被覆層２１６が形成される。以上の構成によれば、電解質層２０２に含まれる第１実施形態による固体電解質材料が、第２正極活物質により酸化されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充電容量を有する。被覆層２０６に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。ただし、被覆材料がハロゲン化物固体電解質である場合、ハロゲン元素としてＩを含まない。第１正極活物質は、第２正極活物質と同じ材料であってもよく、あるいは第２正極活物質と異なる材料であってもよい。

[0075] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、正極２０１は、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0076] 電解質層２０２は、電解質材料を含有する。当該電解質材料は、例えば、固体電解質材料である。電解質層２０２は、固体電解質層であってもよい。電解質層２０２に含まれる固体電解質材料は、第１実施形態による固体電解質材料を含有してもよい。電解質層２０２に含まれる固体電解質材料は、第１実施形態による固体電解質材料のみからなっていてもよい。

[0077] 電解質層２０２に含まれる固体電解質材料は、第１実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料のみから構成されていてもよい。第１実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、$Li_2MgX'_4$、$Li_2FeX'_4$、Ｌｉ（Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ）X'_4、Li_3（Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ）X'_6、またはＬｉＩである。ここで、Ｘ’は、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。

[0078] 電解質層２０２は、第１実施形態による固体電解質材料だけでなく、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を含有していてもよい。

[0079] 電解質層２０２は、１μｍ以上１００μｍ以下の厚みを有していてもよい。電解質層２０２が１μｍ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１００μｍ以下の厚みを有する場合、電池が高出力で動作し得る。

[0080] 負極２０３は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出可能な材料を含有する。負極２０３は、例えば、負極活物質（例えば、負極活物質粒子２０５）を含有する。

[0081] 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。

[0082] 負極活物質は、負極２０３に含まれる固体電解質材料の耐還元性をもとに選択されてもよい。負極２０３が第１実施形態による固体電解質材料を含有する場合、負極活物質として、リチウムに対して０．２７Ｖ以上でリチウムイオンを吸蔵かつ放出可能な材料が使用されてもよい。負極活物質がこのような材料であれば、負極２０３に含まれる第１実施形態による固体電解質材料が還元されるのを抑制できる。その結果、電池が高い充放電効率を有する。当該材料の例は、チタン酸化物、インジウム金属、またはリチウム合金である。チタン酸化物の例は、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTi_2O_4$、またはTiO_2である。

[0083] 負極活物質粒子２０５は、０．１μｍ以上１００μｍ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０．１μｍ以上のメジアン径を有する場合、負極２０３において、負極活物質粒子２０５および固体電解質粒子１００が良好な分散状態を形成できる。これにより、電池の充放電特性が向上する。負極活物質粒子２０５が１００μｍ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。

[0084] 負極活物質粒子２０５は、固体電解質粒子１００よりも大きいメジアン径を有していてもよい。これにより、負極活物質粒子２０５および固体電解質粒子１００が良好な分散状態を形成できる。

[0085] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極２０３において、負極活物質粒子２０５の体積および固体電解質粒子１００の体積の合計に対する負極活物質粒子２０５の体積の比は、０．３０以上かつ０．９５以下であってもよい。

[0086] 図２に示される電極材料１１００は、負極２０２に含有されてもよい。固体電解質粒子１００が負極活物質（すなわち、電極活物質粒子２０６）と反応するのを防ぐために、電極活物質粒子２０６の表面には、被覆層２１６が形成されてもよい。これにより、電池が高い充放電効率を有する。被覆層２１６に含まれる被覆材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、またはハロゲン化物固体電解質である。

[0087] 固体電解質粒子１００が第１実施形態による固体電解質材料である場合、被覆材料は硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、または高分子固体電解質であってもよい。硫化物固体電解質の例は、$Li_2S-P_2S_5$である。酸化物固体電解質の例は、リン酸三リチウムである。高分子固体電解質の例は、ポリエチレンオキシドおよびリチウム塩の複合化合物である。このような高分子固体電解質の例は、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドである。

[0088] 電池のエネルギー密度および出力の観点から、負極２０３は、１０μｍ以上かつ５００μｍ以下の厚みを有していてもよい。

[0089] 正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３から選択される少なくとも１つは、イオン伝導性を高める目的で、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を含有していてもよい。第１実施形態による固体電解質材料とは異なる固体電解質材料の例は、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、または有機ポリマー固体電解質である。

[0090] 本開示において、「硫化物固体電解質」は、硫黄を含有する固体電解質を意味する。「酸化物固体電解質」は、酸素を含有する固体電解質を意味する。酸化物固体電解質は、酸素以外のアニオン（ただし、硫黄アニオンおよびハロゲンアニオンは除く）を含有していてもよい。「ハロゲン化物固体電解質」は、ハロゲン元素を含有し、かつ、硫黄を含有しない固体電解質を意味する。ハロゲン化物固体電解質は、ハロゲン元素だけでなく、酸素を含有していてもよい。

[0091] 硫化物固体電解質の例は、$Li_2S-P_2S_5$、Li_2S-SiS_2、$Li_2S-B_2S_3$、Li_2S-GeS_2、$Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$、または$Li_{10}GeP_2S_{12}$である。

[0092] 酸化物固体電解質の例は、

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

（ｉｉ） （ＬａＬｉ）TiO_3のようなペロブスカイト型固体電解質、

（ｉｉｉ） $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$、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）$Li_7La_3Zr_2O_{12}$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。

[0093] ハロゲン化物固体電解質材料の例は、$Li_aMe'_bY_cZ_6$により表される化合物である。ここで、数式：ａ＋ｍｂ＋３ｃ＝６、およびｃ＞０が充足される。Ｍｅ’は、ＬｉおよびＹ以外の金属元素と半金属元素とからなる群より選択される少なくとも１つである。Ｚは、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも１種の元素である。ｍの値は、Ｍｅ’の価数を表す。

[0094] 「半金属元素」は、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、およびＴｅである。

[0095] 「金属元素」は、周期表第１族から第１２族中に含まれるすべての元素（

ただし、水素を除く）、および、周期表第１３族から第１６族に含まれるすべての元素（ただし、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｃ、Ｎ、Ｐ、Ｏ、Ｓ、およびＳｅを除く）である。

[0096] Ｍｅ’は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎ、Ｓｃ、Ａｌ、Ｇａ、Ｂｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｔａ、およびＮｂからなる群より選択される少なくとも１つの元素であってもよい。

[0097] ハロゲン化物固体電解質の例は、Li_3YCl_6またはLi_3YBr_6である。

[0098] 電解質層２０２が第１実施形態による固体電解質材料を含有する場合、負極２０３は、硫化物固体電解質材料を含有していてもよい。これにより、負極活物質に対して電気化学的に安定な硫化物固体電解質材料が、第１実施形態による固体電解質材料および負極活物質が互いに接触することを抑制する。その結果、電池の内部抵抗が低減される。

[0099] 有機ポリマー固体電解質材料の例は、高分子化合物およびリチウム塩の化合物である。高分子化合物は、エチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有する高分子化合物は、リチウム塩を多く含有できるため、より高いイオン導電率を有する。

[0100] リチウム塩の例は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、または$LiC(SO_2CF_3)_3$である。これらから選択される１種のリチウム塩が単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。

[0101] 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。

[0102] 非水電解液は、非水溶媒および当該非水溶媒に溶けたリチウム塩を含む。

非水溶媒の例は、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、またはフッ素溶媒である。環状炭酸エステル溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはブチレンカーボネートである。鎖状炭酸エステル溶媒の例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、またはジエチルカーボネートである。環状エーテル溶媒の例は、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、または１，３－ジオキソランである。鎖状エーテル溶媒の例は、１，２－ジメトキシエタン、または１，２－ジエトキシエタンである。環状エステル溶媒の例は、γ－ブチロラクトンである。鎖状エステル溶媒の例は、酢酸メチルである。フッ素溶媒の例は、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、またはフルオロジメチレンカーボネートである。これらから選択さる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。

[0103] リチウム塩の例は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、または$LiC(SO_2CF_3)_3$である。これらから選択される１種のリチウム塩が単独で使用されてもよい。あるいは、これらから選択される２種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。リチウム塩の濃度は、例えば、０．５ｍｏｌ／リットル以上２ｍｏｌ／リットル以下の範囲にある。

[0104] ゲル電解質は、非水電解液を含侵させたポリマー材料が使用され得る。ポリマー材料の例は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、またはエチレンオキシド結合を有するポリマーである。

[0105] イオン液体に含まれるカチオンの例は、

（ｉ） テトラアルキルアンモニウムまたはテトラアルキルホスホニウム

のような脂肪族鎖状４級塩類、

（ｉｉ） ピロリジニウム類、モルホリニウム類、イミダゾリニウム類、テトラヒドロピリミジニウム類、ピペラジニウム類、またはピペリジニウム類のような脂肪族環状アンモニウム、または

（ｉｉｉ） ピリジニウム類またはイミダゾリウム類のような含窒ヘテロ環芳香族カチオン

である。

[0106] 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^-、$SO_3CF_3^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$、$N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)^-$、または$C(SO_2CF_3)_3^-$である。

[0107] イオン液体はリチウム塩を含有してもよい。

[0108] 正極２０１、電解質層２０２、および負極２０３から選択される少なくとも１つは、粒子同士の密着性を向上する目的で、結着剤を含有していてもよい。

[0109] 結着剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルフォン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、またはカルボキシメチルセルロースである。結着剤として、共重合体が使用されてもよい。当該結着剤の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、およびヘキサジエンからなる群より選択された２種以上の材料の共重合体である。上記

の材料から選択された２種以上の混合物が使用されてもよい。

[0110] 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。

[0111] 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類、

（ｖｉｉ） 酸化チタンのような導電性金属酸化物、または

（ｖｉｉｉ） ポリアニリン、ポリピロール、またはポリチオフェンのような導電性高分子化合物

である。

[0112] 低コスト化のために、上記の（ｉ）または（ｉｉ）の導電助剤が使用されてもよい。

[0113] 第２実施形態による電池の形状の例は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、および積層型である。

[0114] （実施例）

以下、第１実施例および第２実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

[0115] （第１実施例）

（サンプル１－１）

［固体電解質材料の作製］

－３０℃以下の露点を有するドライ雰囲気（以下、「ドライ雰囲気」と呼ばれる）中で、原料粉としてＬｉ$_2$ＯおよびＮｂＣｌ$_5$が、１：１のＬｉ$_2$Ｏ：

$NbCl_5$モル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉砕して混合され、混合粉が得られた。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、２４時間、６００ｒｐｍでミリング処理された。このようにして、Ｌｉ、Ｎｂ、Ｏ、およびＣｌからなる結晶相を含む、サンプル１－１による固体電解質材料の粉末が得られた。サンプル１－１による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは２．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２であった。

[0116] ［イオン伝導度の評価］

図３は、固体電解質材料のイオン伝導度を評価するために用いられた加圧成形ダイス３００の模式図を示す。

[0117] 加圧成形ダイス３００は、枠型３０１、パンチ下部３０２、およびパンチ上部３０３を具備していた。枠型３０１は、絶縁性のポリカーボネートから形成されていた。パンチ上部３０３およびパンチ下部３０２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。

[0118] 図３に示される加圧成形ダイス３００を用いて、下記の方法により、サンプル１－１による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。

[0119] ドライ雰囲気中で、サンプル１－１による固体電解質材料の粉末（すなわち、図３において、固体電解質材料の粉末４０１）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、サンプル１－１による固体電解質材料に、パンチ下部３０２およびパンチ上部３０３を用いて３００ＭＰａの圧力が印加された。このようにして、サンプル１－１によるイオン伝導度測定セルが得られた。

[0120] 圧力が印加されたまま、パンチ下部３０２およびパンチ上部３０３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３０３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３０２は、対極および参照極に接続された。電気化学的インピーダンス測定法により、室温において、サンプル１－１による固体電解質材料のイオン伝導度が測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は

、２．２ｍＳ／ｃｍであった。

[0121] ［イオン伝導度の温度安定性の評価］

図４は、サンプル１－１による固体電解質材料のイオン伝導度の温度依存性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。

[0122] 上記のサンプル１－１によるイオン伝導度測定セルが、恒温槽に配置された。－３０℃から８０℃の範囲において、昇温過程および降温過程の両方でイオン伝導度が測定された。

[0123] 図４に示されるように、－３０℃から８０℃の範囲において、イオン伝導度の急激な変化は観測されず、サンプル１－１による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を維持していた。

[0124] ［Ｘ線回折］

図５は、サンプル１－１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５に示される結果は、下記の方法により測定された。

[0125] －４５℃以下の露点を有するドライ雰囲気中で、Ｘ線回折装置（ＲＩＧＡＫＵ社、ＭｉｎｉＦｌｅｘ６００）を用いて、サンプル１－１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－Ｋα線（波長１．５４０５ÅおよびＡ１．５４４４Å）が用いられた。

[0126] サンプル１－１による固体電解質材料は、１３．８°（すなわち、第１範囲）および２４．５°（すなわち、第２範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル１－１による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導性を有する第１結晶相を含有していた。

[0127] サンプル１－１による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－１による固体電解質材料は、第１結晶相とは異なる第２結晶相も含有していた。

[0128] ［電池の作製］

－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」と呼ばれる）中で、サンプル１－１による固体電解質材料および正極活

物質である$LiCoO_2$が、５０：５０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。

[0129] ９．５ｍｍの内径を有する絶縁性の筒の中で、サンプル１－１による固体電解質材料（１００ｍｇ）および上記の混合物（１０．８ｍｇ）が、順に積層され、積層体が得られた。この積層体に３６０ＭＰａの圧力が印加され、固体電解質層および正極が形成された。当該固体電解質層は、５００μｍの厚みを有していた。

[0130] 次に、固体電解質層に、２００μｍの厚みを有するＬｉ－Ｉｎ合金が積層され、積層体が得られた。この積層体に８０ＭＰａの圧力が印加され、負極が形成された。

[0131] 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。

[0132] 最後に、絶縁性フェルールを用いて、絶縁性の筒の内部を外気雰囲気から遮断し、当該筒の内部を密閉した。

[0133] このようにして、サンプル１－１による電池が得られた。

[0134] ［充放電試験］

図８は、サンプル１－１による電池の初期放電特性を示すグラフである。図８に示される結果は、下記の方法により、測定された。

[0135] サンプル１－１による電池は、２５℃の恒温槽に配置された。

[0136] ８０μＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で３．６Ｖの電圧に達するまで、サンプル１－１による電池が充電された。当該電流密度は０．０５Ｃレートに相当する。次に、８０μＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で２．５Ｖの電圧に達するまで、サンプル１－１による電池が放電された。当該電流密度は、０．０５Ｃレートに相当する。

[0137] 充放電試験の結果、サンプル１－１による電池は、１．０１ｍＡｈの初期放電容量を有していた。

[0138] （サンプル１－２）

原料粉としてLi_2O、$NbCl_5$、および$NbOCl_3$が、１：１：１のＬ

ｉ$_2$Ｏ：ＮｂＣｌ$_5$：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル１－２による固体電解質材料が得られた。サンプル１－２による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは１．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２５であった。

[0139] サンプル１－２による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．６５ｍＳ／ｃｍであった。

[0140] サンプル１－２による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図６に示される。サンプル１－２による固体電解質材料は、１４．１°（すなわち、第１範囲）および２４．０°（すなわち、第２範囲）に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－２の固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－２による固体電解質材料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0141] （サンプル１－３）

原料粉としてＬｉ$_2$ＯおよびＮｂＣｌ$_5$が、１：２のＬｉ$_2$Ｏ：ＮｂＣｌ$_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル１－３による固体電解質材料が得られた。サンプル１－３による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは１．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．１であった。

[0142] サンプル１－３による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．４×１０$^{-3}$ｍＳ／ｃｍであった。

[0143] サンプル１－３による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図６に示される。サンプル１－３による固体電解質材料は、１４．１°（すなわち、第１範囲）に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－３による固体電解質材料は、ＮｂＣｌ$_5$に由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－３による固体電解質材

料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0144] （サンプル１－４）

サンプル１－１と同様にして、原料粉の混合粉が得られた。混合粉は、アルゴン雰囲気中で、１２時間、３００℃で焼成された。このようにして、サンプル１－４による固体電解質材料が得られた。サンプル１－４による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは２．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２０であった。

[0145] サンプル１－４による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、７．０×１０$^{-2}$ｍＳ／ｃｍであった。

[0146] サンプル１－４による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図６に示される。サンプル１－４による固体電解質材料は、２４．０°（すなわち、第１範囲）に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－４による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－４による固体電解質材料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0147] （サンプル１－５）

サンプル１－１と同様にして、原料粉の混合粉が得られた。混合粉は、２４時間、３００ｒｐｍでミリング処理された。このようにして、サンプル１－５による固体電解質材料が得られた。サンプル１－５による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは２．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２０であった。

[0148] サンプル１－５による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．３７ｍＳ／ｃｍであった。

[0149] サンプル１－５によるＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図７に示される。サンプル１－５による固体電解質材料は、１３．３°（すなわち、第１範囲）および２４．５°（すなわち、第２範囲）

に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－５による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－５による固体電解質材料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0150] （サンプル１－６）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$TaCl_5$が、１：１のＬｉＯＨ：$TaCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル１－６による固体電解質材料が得られた。サンプル１－６による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｔａは１．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２５であった。

[0151] サンプル１－６による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、３．０ｍＳ／ｃｍであった。

[0152] サンプル１－６による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図７に示される。サンプル１－６による固体電解質材料は、１２．９°（すなわち、第１範囲）および２５．８°（すなわち、第２範囲）に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－６による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－６による固体電解質材料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0153] （サンプル１－７）

原料粉としてＬｉＯＨ、$NbCl_5$および$TaCl_5$が、２：１：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$：$TaCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル１－７による固体電解質材料が得られた。サンプル１－７による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／（Ｎｂ、Ｔａ）は１．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．２５であった。

[0154] サンプル１－７による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、２．

０ｍＳ／ｃｍであった。

[0155] サンプル１－７による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図７に示される。サンプル１－７による固体電解質材料は、１３．１°（すなわち、第１範囲）および２５．０°（すなわち、第２範囲）に回折ピークを有していた。さらに、サンプル１－７による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル１－７による固体電解質材料は、第１結晶相および第２結晶相を含有していた。

[0156] （サンプル１－８）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbCl_5$が、１：１のＬｉＣｌ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル１－８による固体電解質材料が得られた。サンプル１－８による固体電解質材料において、モル比Ｌｉ／Ｎｂは１．０であり、モル比Ｏ／Ｃｌは０．０であった。

[0157] サンプル１－８による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、９．５×10^{-5}ｍＳ／ｃｍであった。

[0158] サンプル１－８による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図５に示される。サンプル１－８による固体電解質材料は、第１範囲および第２範囲に回折ピークを有していなかった。

[0159] サンプル１－１から１－８による固体電解質材料について、構成元素、モル比、および測定結果が、表１に示される。

[0160]

[表1]

	構成元素	モル比 Li／M	モル比 O／X	第1範囲の 回折ピーク角度	第2範囲の 回折ピーク角度	イオン伝導度 (mS/cm)
サンプル1－1	Li, Nb, O, Cl	2．0	0．2	13．8°	24．5°	2．2
サンプル1－2	Li, Nb, O, Cl	1．0	0．25	14．1°	24．0°	0．65
サンプル1－3	Li, Nb, O, Cl	1．0	0．1	14．1°	－	1.4×10^{-3}
サンプル1－4	Li, Nb, O, Cl	2．0	0．2	－	24．0°	7.0×10^{-2}
サンプル1－5	Li, Nb, O, Cl	2．0	0．2	13．3°	24．5°	0．37
サンプル1－6	Li, Ta, O, Cl	1．0	0．25	12．9°	25．8°	3．0
サンプル1－7	Li, Nb, Ta, O, Cl	1．0	0．25	13．1°	25．0°	2．0
サンプル1－8	Li, Nb, Cl	1．0	0	－	－	9.5×10^{-5}

[0161] （考察）

表１から明らかなように、サンプル１－１～サンプル１－７による固体電解質材料は、室温において、１×１０$^{-3}$ｍＳ／ｃｍ以上の高いイオン伝導性を有する。サンプル１－１～１－７による固体電解質材料は、サンプル１－８による固体電解質材料よりも、高いイオン伝導性を有する。

[0162] サンプル１－２および１－３を、サンプル１－８と比較すると明らかなように、モル比Ｏ／Ｘが０．１以上０．２５以下であれば、固体電解質材料が高いイオン伝導性を有する。サンプル１－２をサンプル１－３と比較すると明らかなように、モル比Ｏ／Ｘが０．２５であれば、イオン伝導性はさらに高くなる。

[0163] サンプル１－１、１－２、および１－５～１－７を、サンプル１－３および１－４と比較すると明らかなように、Ｘ線回折パターンにおいて、第１範囲および第２のうちの一方のみにピークを有する固体電解質材料よりも、第１範囲および第２範囲の両方にピークを有する固体電解質材料の方が、より高いイオン伝導性を有する。

[0164] サンプル１－６および１－７を、サンプル１－２と比較すると明らかなように、ＭがＴａを含む場合、固体電解質材料がより高いイオン伝導性を有する。

[0165] 図４に示されるように、サンプル１－１による固体電解質材料は、想定される電池の使用温度範囲において、高いリチウムイオン伝導度を維持していた。

[0166] 図８に示されるように、サンプル１－１による電池は、室温において、充電および放電された。

[0167] （第２実施例）

（サンプル２－１）

［固体電解質材料の作製］

ドライ雰囲気中で、原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、１：１の$LiCl:NbOCl_3$モル比となるように用意された。これらの原料粉が乳鉢中で粉砕して混合され、混合粉が得られた。得られた混合粉は、遊星型ボールミルを用い、２４時間、６００ｒｐｍでミリング処理された。このようにして、Ｌｉ、Ｎｂ、Ｏ、およびＣｌからなる結晶相を含有する、サンプル２－１による固体電解質材料の粉末が得られた。ｘおよびｙの値は、それぞれ、１．０および１．０であった。

［イオン伝導度の評価］

サンプル２－１による固体電解質材料のイオン伝導度が、上記のサンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、５．７０ｍＳ／ｃｍであった。

［イオン伝導度の温度安定性の評価］

図９は、サンプル２－１による固体電解質材料のイオン伝導度の温度依存性を示すグラフである。図９に示される結果は、サンプル１－１と同様にして測定された。

[0168] 図９に示されるように、－３０℃から８０℃の範囲において、イオン伝導度の急激な変化は見られず、サンプル２－１による固体電解質材料は、高い

リチウムイオン伝導度を維持していた。

［Ｘ線回折］

図１０は、サンプル２－１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。Ｘ線回折の測定では、サンプル１－１と同様の実験が行われた。

[0169] サンプル２－１による固体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導性を有する第３結晶相を含有していた。

[0170] サンプル２－１による固体電解質材料は、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－１による固体電解質材料は、第３結晶相とは異なる第４結晶相も含有していた。

［電池の作製］

乾燥アルゴン雰囲気中で、サンプル２－１による固体電解質材料および正極活物質である$LiCoO_2$が、５０：５０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、サンプル２－１による固体電解質材料（１００ｍｇ）および上記の混合物（１０．６ｍｇ）が、順に積層され、積層体が得られた。この積層体に３６０ＭＰａの圧力が印加され、固体電解質層および正極が形成された。当該固体電解質層は、５００μｍの厚みを有していた。

[0172] 上記の事項以外は、サンプル１－１と同様にして、サンプル２－１による電池が得られた。

［充放電試験］

図１３は、サンプル２－１による電池の初期放電特性を示すグラフである。図１３に示される結果は、下記の方法により測定された。

[0173] サンプル２－１による電池は、２５℃の恒温槽に配置された。

[0174] ８０μＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で３．６Ｖの電圧に達するまで、サンプル１－

１による電池が充電された。当該電流密度は０．０５Ｃレートに相当する。次に、８０μＡ／ｃｍ^{2}の電流密度で２．５Ｖの電圧に達するまで、サンプル２－１による電池が放電された。当該電流密度は、０．０５Ｃレートに相当する。

[0175] 充放電試験の結果、サンプル２－１による電池は、１．０６ｍＡｈの初期放電容量を有していた。

[0176] （サンプル２－２）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、１．１：１の$LiCl:NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２による固体電解質材料が得られた。

[0177] サンプル２－１による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、５．２３ｍＳ／ｃｍであった。

[0178] サンプル２－２による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－２による固体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0179] （サンプル２－３）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、１．５：１の$LiCl:NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－３による固体電解質材料が得られた。

[0180] サンプル２－３による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、３．２５ｍＳ／ｃｍであった。

[0181] サンプル２－３による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－３による固

体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－３による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0182] （サンプル２－４）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、２：１のＬｉＣｌ：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－４による固体電解質材料が得られた。

[0183] サンプル２－４による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．７３ｍＳ／ｃｍであった。

[0184] サンプル２－４による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－４による固体電解質材料は、１４．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－４による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0185] （サンプル２－５）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、３：１のＬｉＣｌ：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－５による固体電解質材料が得られた。

[0186] サンプル２－５による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．４４ｍＳ／ｃｍであった。

[0187] サンプル２－５による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－５による固体電解質材料は、１４．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、

サンプル２－５による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0188] （サンプル２－６）

原料粉としてＬｉＣｌおよびＮｂＯＣｌ$_3$が、４：１のＬｉＣｌ：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－６による固体電解質材料が得られた。

[0189] サンプル２－６による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．２５ｍＳ／ｃｍであった。

[0190] サンプル２－６による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－６による固体電解質材料は、１３．７°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－６による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0191] （サンプル２－７）

原料粉としてＬｉＣｌおよびＮｂＯＣｌ$_3$が、５：１のＬｉＣｌ：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－７による固体電解質材料が得られた。

[0192] サンプル２－７による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．１２ｍＳ／ｃｍであった。

[0193] サンプル２－７による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－７による固体電解質材料は、１３．４°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－７による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0194] （サンプル２－８）

原料粉としてＬｉＣｌおよびＮｂＯＣｌ$_3$が、６：１のＬｉＣｌ：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－８による固体電解質材料が得られた。

[0195] サンプル２－８による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様にして、測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、８．０６×１０$^{-2}$ｍＳ／ｃｍであった。

[0196] サンプル２－８による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－８による固体電解質材料は、１４．１°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－８による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0197] （サンプル２－９）

原料粉としてＬｉＣｌおよびＮｂＯＣｌ$_3$が、０．９：１のＬｉＣｌ：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－９による固体電解質材料が得られた。

[0198] サンプル２－９による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、５．６０ｍＳ／ｃｍであった。

[0199] サンプル２－９による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－９による固体電解質材料は、１３．８°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－９による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0200] （サンプル２－１０）

原料粉としてＬｉＣｌおよびＮｂＯＣｌ$_3$が、０．８：１のＬｉＣｌ：ＮｂＯＣｌ$_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１０による固体電解質材料が得られた。

[0201] サンプル２－１０による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、２．８３ｍＳ／ｃｍであった。

[0202] サンプル２－１０による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－１０による固体電解質材料は、１３．８°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１０による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0203] （サンプル２－１１）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、０．５：１のＬｉＣｌ：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１１による固体電解質材料が得られた。

[0204] サンプル２－１１による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．２０ｍＳ／ｃｍであった。

[0205] サンプル２－１１による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－１１による固体電解質材料は、１３．８°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１１による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0206] （サンプル２－１２）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、０．３：１のＬｉＣｌ：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１２による固体電解質材料が得られた。

[0207] サンプル２－１３による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．１６ｍＳ／ｃｍであった。

[0208] サンプル２－１２による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と

同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－１２による固体電解質材料は、１３．８°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１２による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0209] （サンプル２－１３）

原料粉としてＬｉＣｌおよび$NbOCl_3$が、０．２：１のＬｉＣｌ：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１３による固体電解質材料が得られた。

[0210] サンプル２－１３による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、３．２９×10^{-2}ｍＳ／ｃｍであった。

[0211] サンプル２－１３による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１０に示される。サンプル２－１３による固体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１３による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0212] （サンプル２－１４）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbCl_5$が、０．５：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１４による固体電解質材料が得られた。

[0213] サンプル２－１４による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、７．７０ｍＳ／ｃｍであった。

[0214] サンプル２－１４による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１４による固体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－１４による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶

相を含有していた。

[0215] （サンプル２－１５）

原料粉としてＬｉＣｌ、Li_2Oおよび$NbOCl_3$が、０．５：０．２５：１のＬｉＣｌ：Li_2O：$NbOCl_3$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１５による固体電解質材料が得られた。

[0216] サンプル２－１５による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．７５ｍＳ／ｃｍであった。

[0217] サンプル２－１５による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１５による固体電解質材料は、１４．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１５による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0218] （サンプル２－１６）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbCl_5$が、１．６：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１６による固体電解質材料が得られた。

[0219] サンプル２－１６による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．１６ｍＳ／ｃｍであった。

[0220] サンプル２－１６による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１６による固体電解質材料は、１２．７°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－１６による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0221] （サンプル２－１７）

原料粉としてＬｉＯＨおよびＮｂＣｌ$_5$が、１．８：１のＬｉＯＨ：ＮｂＣｌ$_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１７による固体電解質材料が得られた。

[0222] サンプル２－１７による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、５．８６×１０$^{-2}$ｍＳ／ｃｍであった。

[0223] サンプル２－１７による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１７による固体電解質材料は、１２．３°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－１７による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0224] （サンプル２－１８）

原料粉としてＬｉＯＨおよびＮｂＣｌ$_5$が、０．９：１のＬｉＯＨ：ＮｂＣｌ$_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－１８による固体電解質材料が得られた。

[0225] サンプル２－１８による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、８．６０ｍＳ／ｃｍであった。

[0226] サンプル２－１８による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１８による固体電解質材料は、１３．９°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－１８による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0227] （サンプル２－１９）

原料粉としてＬｉＯＨおよびＮｂＣｌ$_5$が、０．８：１のＬｉＯＨ：ＮｂＣｌ$_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にし

て、サンプル２－１９による固体電解質材料が得られた。

[0228] サンプル２－１９による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、３．８５ｍＳ／ｃｍであった。

[0229] サンプル２－１９による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－１９による固体電解質材料は、１４．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－１９による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0230] （サンプル２－２０）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbCl_5$、０．７：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２０による固体電解質材料が得られた。

[0231] サンプル２－２０による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．２６ｍＳ／ｃｍであった。

[0232] サンプル２－２０による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－２０による固体電解質材料は、１４．１°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌおよび$NbCl_5$に由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２０による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0233] （サンプル２－２１）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbCl_5$が、０．６：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２１による固体電解質材料が得られた。

[0234] サンプル２－２１による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－

１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．１０ｍＳ／ｃｍであった。

[0235] サンプル２－２１による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－２１による固体電解質材料は、１４．２°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌおよび$NbCl_5$に由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２１による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0236] （サンプル２－２２）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbCl_5$が、０．５：１のＬｉＯＨ：$NbCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２２による固体電解質材料が得られた。

[0237] サンプル２－２２による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、1.61×10^{-4}ｍＳ／ｃｍであった。

[0238] サンプル２－２２による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１１に示される。サンプル２－２２による固体電解質材料は、１４．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌおよび$NbCl_5$に由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２２による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0239] （サンプル２－２３）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$NbBr_5$が、１：１のＬｉＯＨ：$NbBr_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２３による固体電解質材料が得られた。

[0240] サンプル２－２３による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．４０ｍＳ／ｃｍであった。

[0241] サンプル２－２３による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２３による固体電解質材料は、１３．０°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＢｒに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２３による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0242] （サンプル２－２４）

原料粉としてＬｉＯＨ、$NbCl_5$、および$NbBr_5$が、１：０．５：０．５のＬｉＯＨ：$NbCl_5$：$NbBr_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２４による固体電解質材料が得られた。

[0243] サンプル２－２４による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．８７ｍＳ／ｃｍであった。

[0244] サンプル２－２４による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２４による固体電解質材料は、１３．３°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－２４による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0245] （サンプル２－２５）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$TaCl_5$が、１：１のＬｉＯＨ：$TaCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２５による固体電解質材料が得られた。

[0246] サンプル２－２５による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、５．２０ｍＳ／ｃｍであった。

[0247] サンプル２－２５による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と

同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２５による固体電解質材料は、１２．８°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２５による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0248] （サンプル２－２６）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$TaCl_5$が、０．９：１のＬｉＯＨ：$TaCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２６による固体電解質材料が得られた。

[0249] サンプル２－２６による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、７．６８ｍＳ／ｃｍであった。

[0250] サンプル２－２６による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２６による固体電解質材料は、１４．４°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。したがって、サンプル２－２６による固体電解質材料は、第３結晶相を含有していた。

[0251] （サンプル２－２７）

原料粉としてLi_2Oおよび$TaCl_5$が、１：１のLi_2O：$TaCl_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２７による固体電解質材料が得られた。

[0252] サンプル２－２７による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、１．４０ｍＳ／ｃｍであった。

[0253] サンプル２－２７による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２７による固体電解質材料は、１５．３°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＣｌに由来する回折ピークも有していた。したがっ

て、サンプル２－２７による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0254] （サンプル２－２８）

原料粉としてＬｉＯＨおよび$TaBr_5$が、１：１のＬｉＯＨ：$TaBr_5$モル比となるように用意された。これ以外は、サンプル２－１と同様にして、サンプル２－２８による固体電解質材料が得られた。

[0255] サンプル２－２８による固体電解質材料のイオン伝導度が、サンプル１－１と同様に測定された。その結果、２２℃で測定されたイオン伝導度は、０．３３ｍＳ／ｃｍであった。

[0256] サンプル２－２８による固体電解質材料のＸ線回折が、サンプル１－１と同様に測定された。測定結果は、図１２に示される。サンプル２－２８による固体電解質材料は、１２．５°（すなわち、第３範囲）に回折ピークを有していた。さらに、ＬｉＢｒに由来する回折ピークも有していた。したがって、サンプル２－２８による固体電解質材料は、第３結晶相および第４結晶相を含有していた。

[0257] サンプル２－１～２－２２による固体電解質材料について、ＭおよびＸの元素種、ｘおよびｙの値、ならびに測定結果が、表２に示される。サンプル２－２３～２－２８による固体電解質材料について、ＭおよびＸの元素種、ｘおよびｙの値、ならびに測定結果が、表３に示される。

[0258]

[表2]

	M	X	x	y	第3範囲の回折ピーク角度	イオン伝導度（mS／cm）
サンプル2－1	Nb	Cl	1.0	1.0	13.9°	5.70
サンプル2－2	Nb	Cl	1.1	1.0	13.9°	5.23
サンプル2－3	Nb	Cl	1.5	1.0	13.9°	3.25
サンプル2－4	Nb	Cl	2.0	1.0	14.0°	1.73
サンプル2－5	Nb	Cl	3.0	1.0	14.0°	0.44
サンプル2－6	Nb	Cl	4.0	1.0	13.7°	0.25
サンプル2－7	Nb	Cl	5.0	1.0	13.4°	0.12
サンプル2－8	Nb	Cl	6.0	1.0	14.1°	8.06×10^{-2}
サンプル2－9	Nb	Cl	0.9	1.0	13.8°	5.60
サンプル2－10	Nb	Cl	0.8	1.0	13.8°	2.83
サンプル2－11	Nb	Cl	0.5	1.0	13.8°	1.20
サンプル2－12	Nb	Cl	0.3	1.0	13.8°	0.16
サンプル2－13	Nb	Cl	0.2	1.0	13.9°	3.29×10^{-2}
サンプル2－14	Nb	Cl	1.0	1.0	13.9°	7.70
サンプル2－15	Nb	Cl	1.0	1.25	14.0°	1.75
サンプル2－16	Nb	Cl	1.6	1.6	12.7°	0.16
サンプル2－17	Nb	Cl	1.8	1.8	12.3°	5.86×10^{-2}
サンプル2－18	Nb	Cl	0.9	0.9	13.9°	8.60
サンプル2－19	Nb	Cl	0.8	0.8	14.0°	3.85
サンプル2－20	Nb	Cl	0.7	0.7	14.1°	1.26
サンプル2－21	Nb	Cl	0.6	0.6	14.2°	0.10
サンプル2－22	Nb	Cl	0.5	0.5	14.0°	1.61×10^{-4}

[0259]

[表3]

	M	X	x	y	第3範囲の回折ピーク角度	イオン伝導度（mS／cm）
サンプル2－23	Nb	Br	1．0	1．0	13．0°	0．40
サンプル2－24	Nb	Br、Cl	1．0	1．0	13．3°	0．87
サンプル2－25	Ta	Cl	1．0	1．0	12．8°	5．20
サンプル2－26	Ta	Cl	0．9	0．9	14．4°	7．68
サンプル2－27	Ta	Cl	2．0	1．0	15．3°	1．40
サンプル2－28	Ta	Br	1．0	1．0	12．5°	0．33

[0260] （考察）

表２および表３から明らかなように、サンプル２－１～２－２８による固体電解質材料は、室温において、１×１０$^{-4}$ｍＳ／ｃｍ以上の高いイオン伝導性を有する。サンプル２－１～２－２８による固体電解質材料は、サンプル１－８による固体電解質材料よりも、高いイオン伝導性を有する。

[0261] サンプル２－１～２－４、および２－９～２－１１を、サンプル２－５～２－８、２－１２、および２－１３と比較すると明らかなように、ｘの値が０．５以上２．０以下であれば、固体電解質材料がより高いイオン伝導性を有する。サンプル２－１～２－３、２－９、および２－１０を、サンプル２－４～２－８、２－１２、および２－１３と比較すると明らかなように、ｘの値が０．８以上１．５以下であれば、さらにイオン伝導性は高くなる。サンプル２－１、２－２、および２－９を、サンプル２－３および２－１０と比較すると明らかなように、ｘの値が０．９以上１．１以下であれば、イオン伝導性はさらに高くなる。

[0262] サンプル２－１、２－１４、２－１６～２－１９を比較すると明らかなように、ｘの値がｙの値と等しい場合、ｘおよびｙの値が０．８以上１．０以下であれば、固体電解質材料がより高いイオン伝導性を有する。

[0263] サンプル２－１および２－２４をサンプル２－２３と比較する、あるいは

、サンプル２－２５をサンプル２－２８と比較すると明らかなように、ＸがＣｌを含む場合、固体電解質材料がより高いイオン伝導性を有する。

[0264] サンプル２－１、２－４、２－１８、および２－２３を、サンプル２－２５、２－２７、２－２６、および２－２８を比較すると明らかなように、ＭがＮｂを含む場合、固体電解質材料がより高いイオン伝導性を有する。

[0265] サンプル２－１による固体電解質材料は、想定される電池の使用温度範囲において、高いリチウムイオン伝導度を維持していた。

[0266] サンプル２－１による電池は、室温において、充電および放電された。

[0267] 以上のように、本開示による固体電解質材料は、高いリチウムイオン伝導度を有するため、優れた充放電特性を有する電池を提供するために適切である。

産業上の利用可能性

[0268] 本開示の固体電解質材料は、例えば、全固体リチウムイオン二次電池のために利用される。

符号の説明

[0269] １００ 固体電解質粒子

２０１ 正極

２０２ 電解質層

２０３ 負極

２０４ 正極活物質粒子

２０５ 負極活物質粒子

２０６ 電極活物質粒子

２１６ 被覆層

３００ 加圧成形ダイス

３０１ 枠型

３０２ パンチ下部

３０３ パンチ上部

４０１ 固体電解質材料の粉末

１０００　電池

１１００　電極材料

請求の範囲

[請求項1] Ｌｉ、Ｍ、Ｏ、およびＸを含み、

ここで、

Ｍは、ＮｂおよびＴａからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、

Ｘは、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩからなる群より選択される少なくとも一種の元素である、

固体電解質材料。

[請求項2] Ｘは、ＣｌおよびＢｒからなる群より選択される少なくとも一種の元素である、

請求項１に記載の固体電解質材料。

[請求項3] Ｘは、Ｃｌを含む、

請求項１または２に記載の固体電解質材料。

[請求項4] Ｃｕ－Ｋα線を用いた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、回折角２θの値が１２．９°以上１４．１°以下である第１範囲および回折角２θの値が２４．０°以上２５．８°以下である第２範囲のうちの少なくとも一方の範囲にピークが存在する第１結晶相を含有する、

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] 前記第１範囲および前記第２範囲のそれぞれにピークが存在する、

請求項４に記載の固体電解質材料。

[請求項6] 前記第１結晶相とは異なる第２結晶相をさらに含有する、

請求項４または５に記載の固体電解質材料。

[請求項7] Ｍに対するＬｉのモル比Ｌｉ／Ｍは、１．０以上２．０以下である、

請求項１から６のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項8] Ｘに対するＯのモル比Ｏ／Ｘは、０．１以上０．２５以下である、

請求項１から６のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項9] Ｃｕ－Ｋα線を用いた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、回折角２θの値が１２．３°以上１５．３°以下である第３範囲にピークが存在する第３結晶相を含有する、

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10] 前記第３結晶相とは異なる第４結晶相をさらに含有する、

請求項９に記載の固体電解質材料。

[請求項11] 以下の組成式（１）により表され、

$Li_xMO_yX_{(5+x-2y)}$ ・・・（１）

ここで、以下の数式

０．１＜ｘ＜７．０、および

０．４＜ｙ＜１．９

が充足される、

請求項１から３、９、および１０のいずれか一項に記載の固体電解質材料。

[請求項12] 以下の数式

０．２≦ｘ≦６．０、および

０．５≦ｙ≦１．８

が充足される、

請求項１１に記載の固体電解質材料。

[請求項13] 数式：０．５≦ｘ≦２．０、が充足される、

請求項１２に記載の固体電解質材料。

[請求項14] 数式：０．９≦ｘ≦１．１が充足される、

請求項１３に記載の固体電解質材料。

[請求項15] 正極、

負極、および

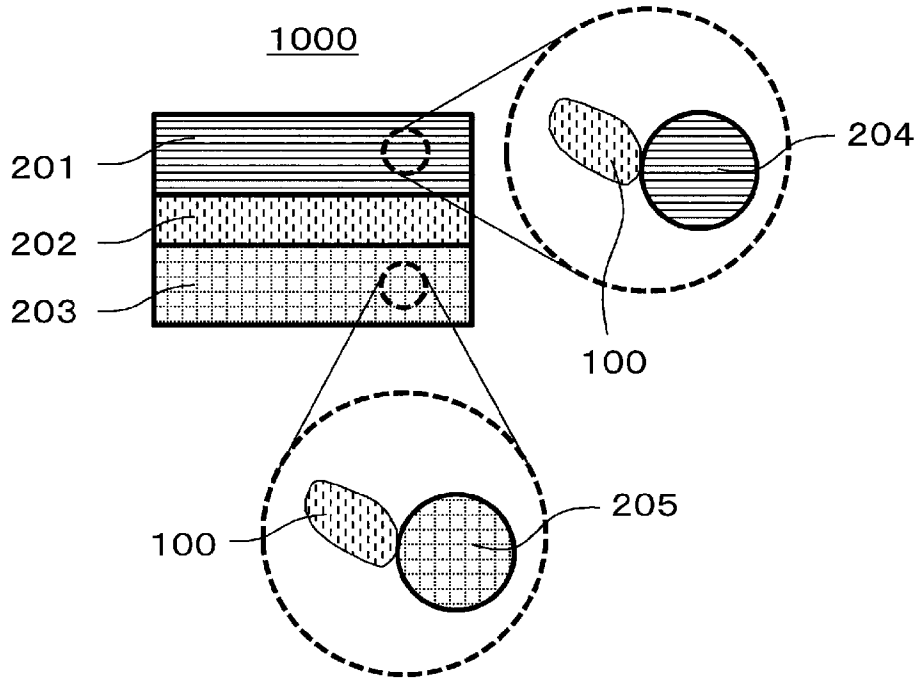
前記正極および前記負極の間に配置されている電解質層、を備え、

前記正極、前記負極、および前記電解質層からなる群より選択される少なくとも１つは、請求項１から１４のいずれか一項に記載の固体

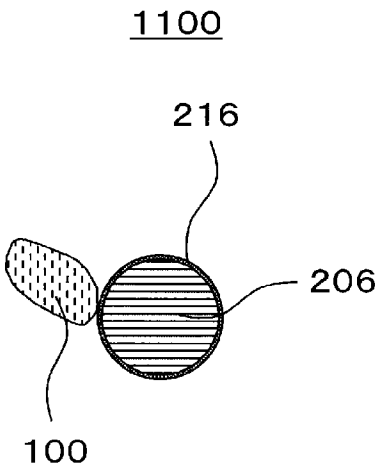
電解質材料を含有する、

電池。

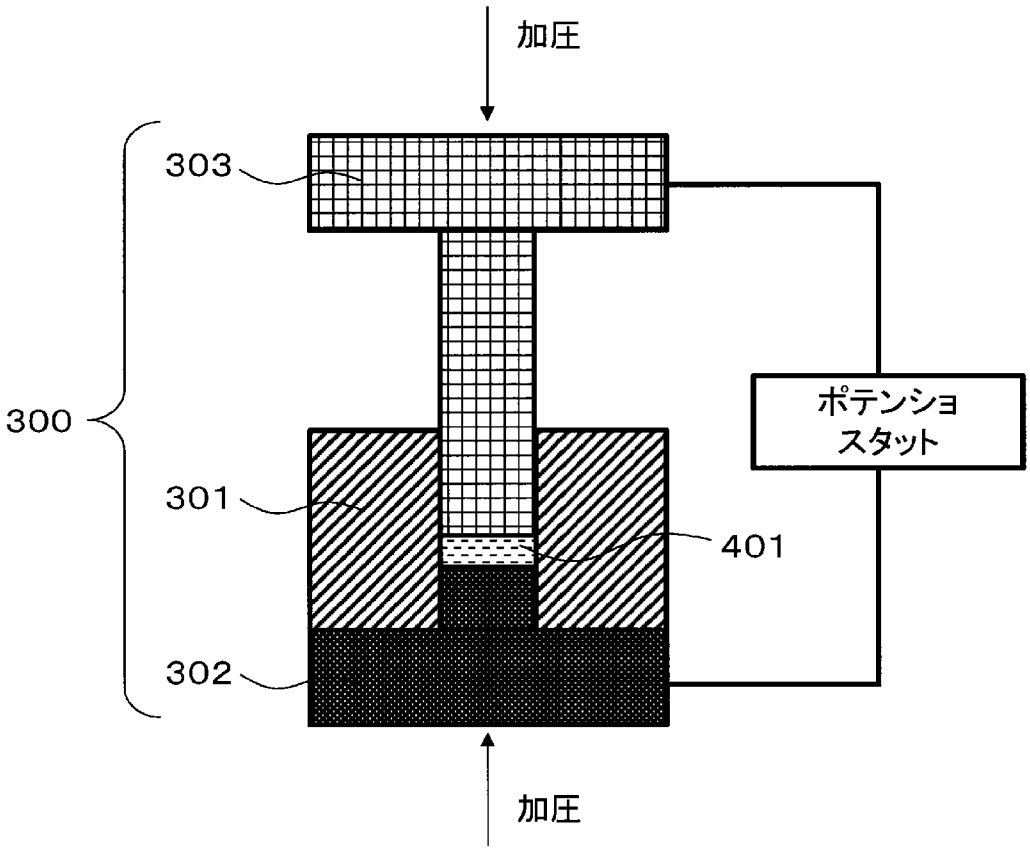
[図1]



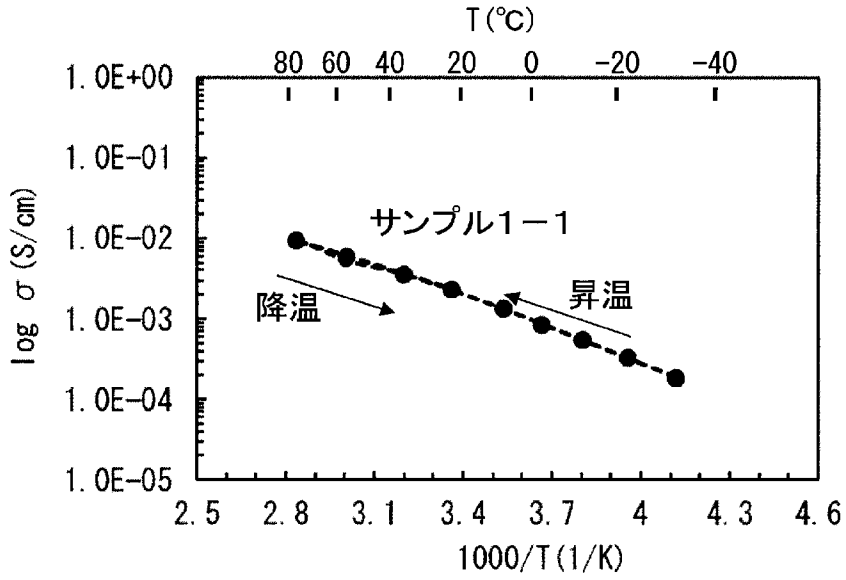
[図2]



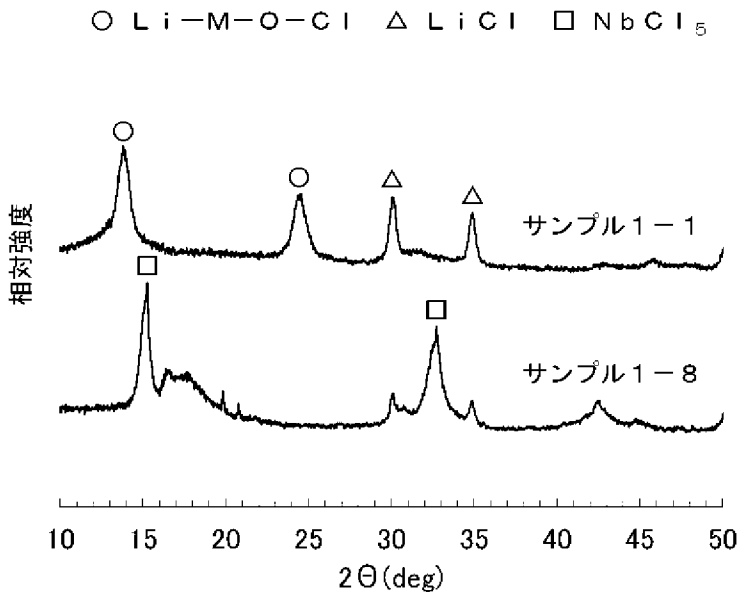
[図3]


加圧
303
300
301
302
401
ポテンショスタット
加圧

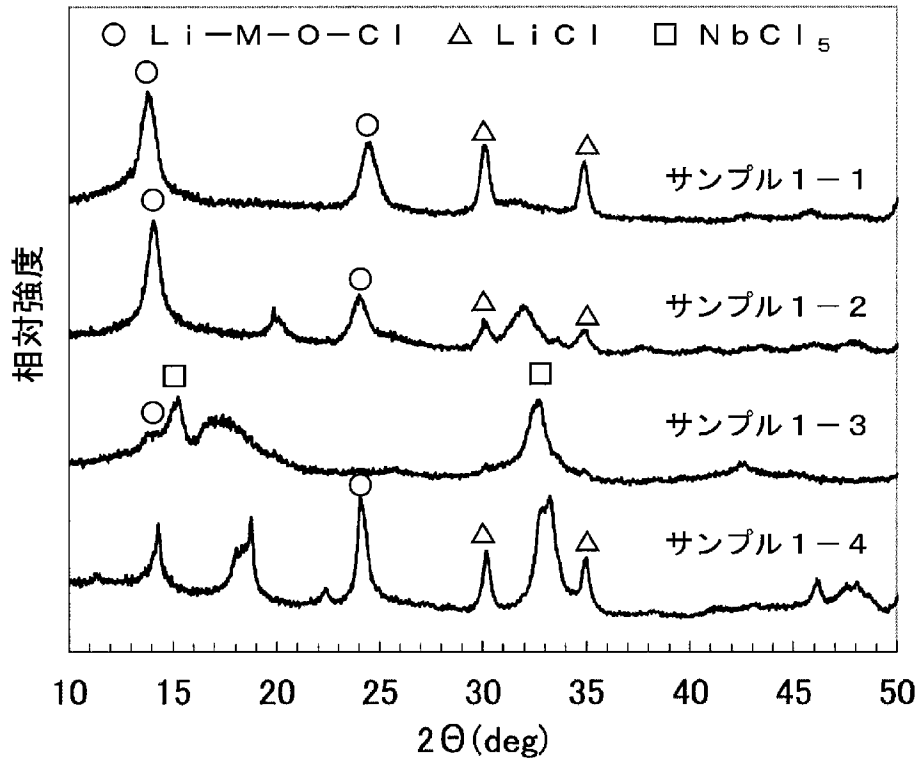
[図4]


T(℃)
80 60 40 20 0 -20 -40
1.0E+00
1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
log σ(S/cm)
サンプル1－1
降温
昇温
2.5 2.8 3.1 3.4 3.7 4 4.3 4.6
1000/T(1/K)

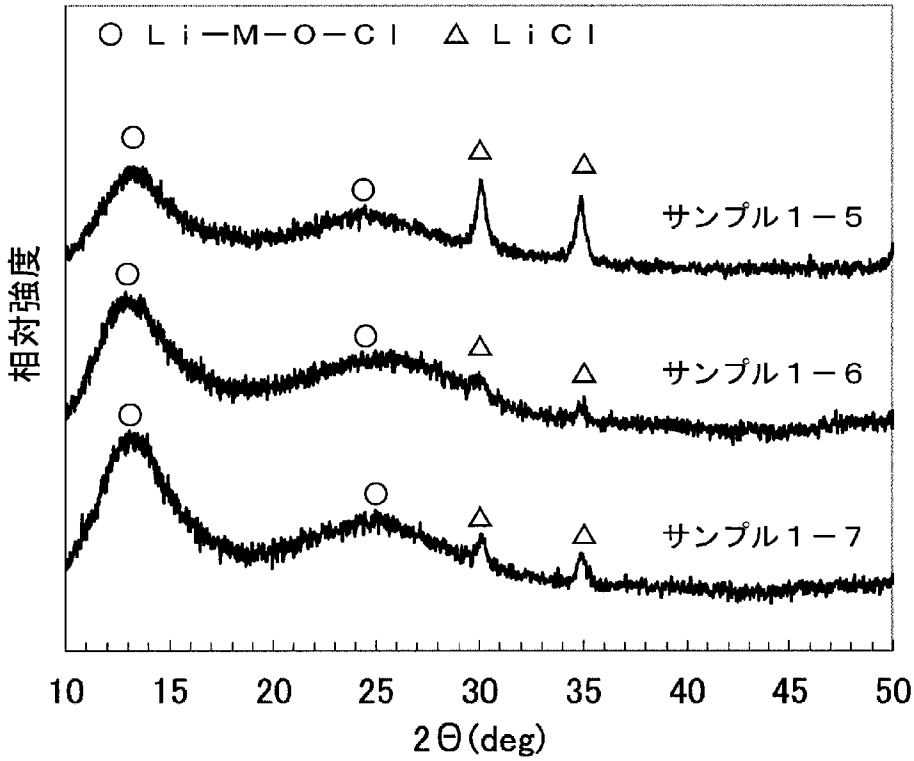
[図5]


○ Li−M−O−Cl △ LiCl □ NbCl5
相対強度
サンプル１－１
サンプル１－８
10 15 20 25 30 35 40 45 50
2Θ(deg)

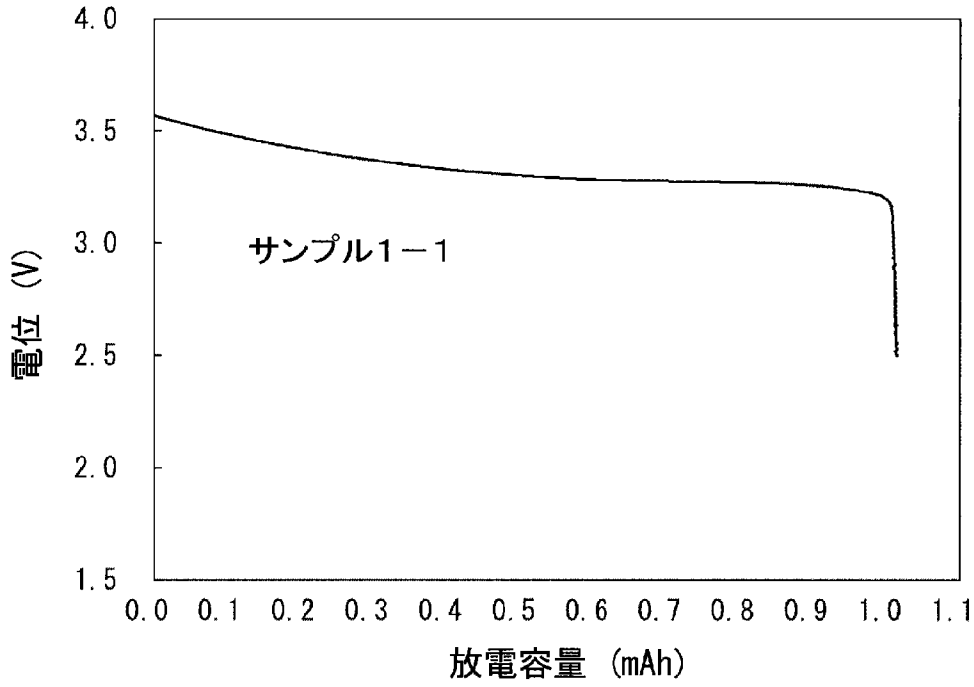
[図6]


○ Li−M−O−Cl △ LiCl □ NbCl5
相対強度
サンプル１－１
サンプル１－２
サンプル１－３
サンプル１－４
10 15 20 25 30 35 40 45 50
2Θ(deg)

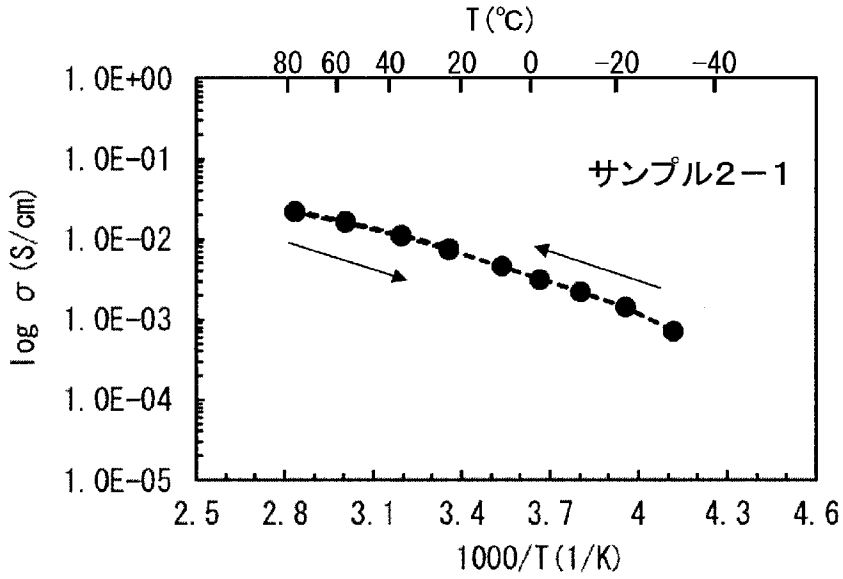
[図7]


○ Li－M－O－Cl △ LiCl
サンプル１－５
サンプル１－６
サンプル１－７
相対強度
10 15 20 25 30 35 40 45 50
2Θ(deg)

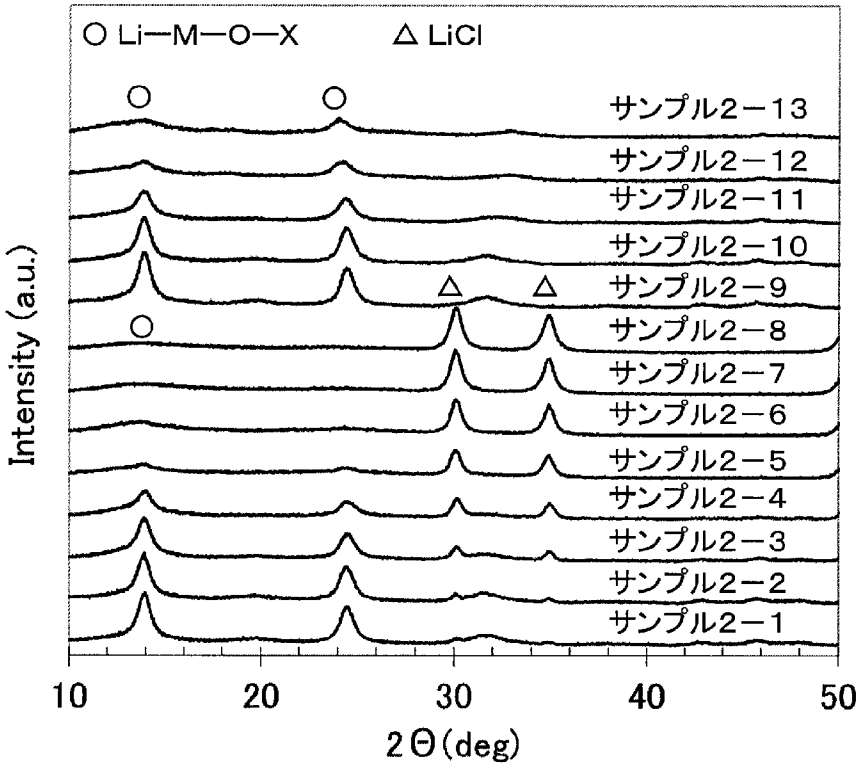
[図8]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
電位（V）
サンプル1－1
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1
放電容量（mAh）

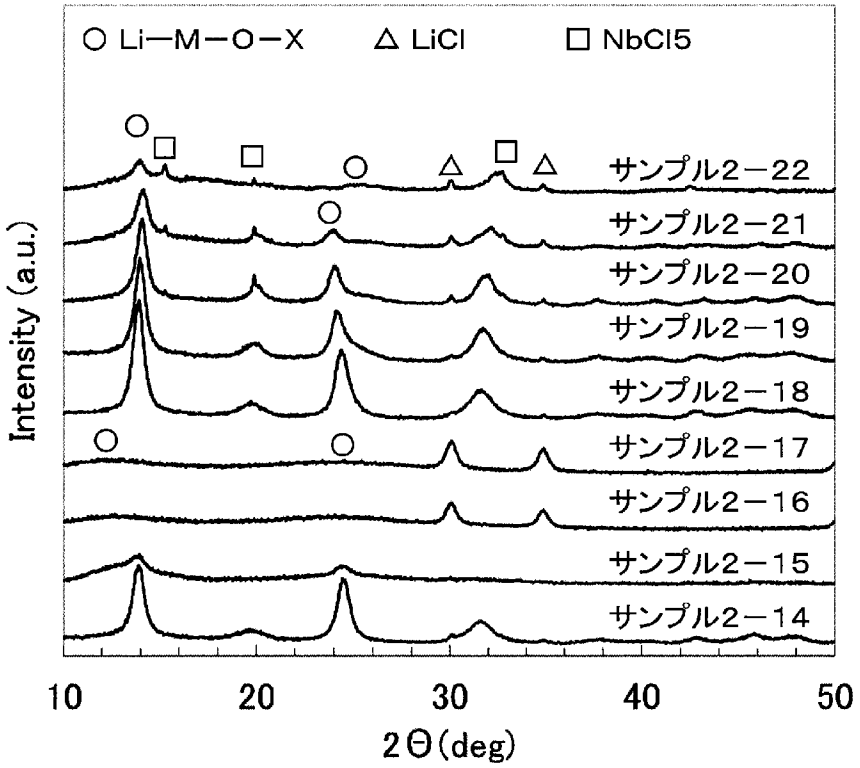
[図9]


T(℃)
80 60 40 20 0 -20 -40
1.0E+00
1.0E-01
1.0E-02
1.0E-03
1.0E-04
1.0E-05
log σ(S/cm)
サンプル2－1
2.5 2.8 3.1 3.4 3.7 4 4.3 4.6
1000/T(1/K)

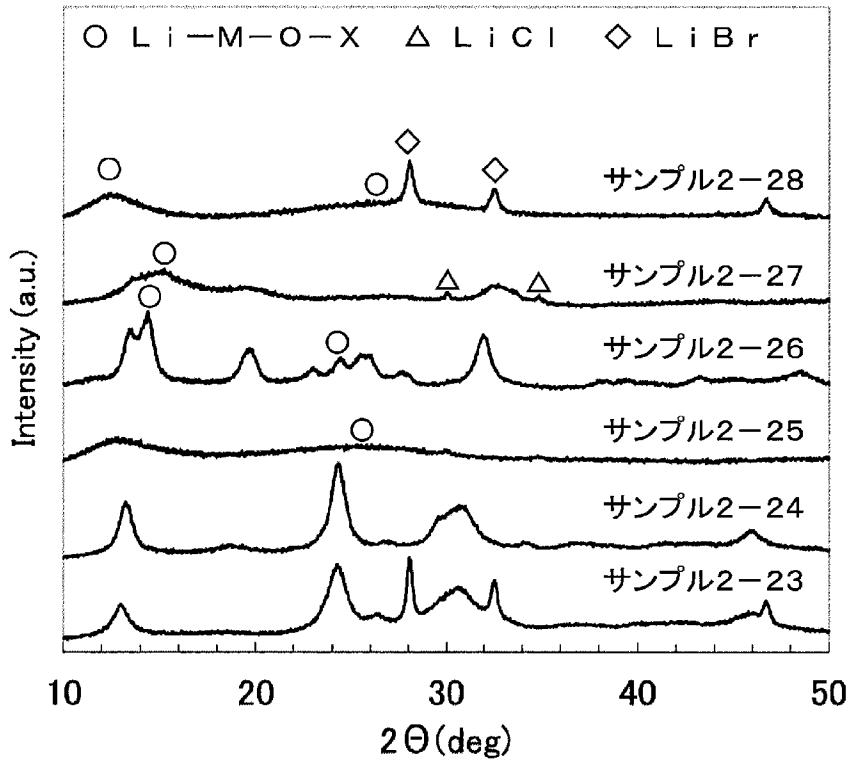
[図10]


○ Li—M—O—X
△ LiCl
サンプル2－13
サンプル2－12
サンプル2－11
サンプル2－10
サンプル2－9
サンプル2－8
サンプル2－7
サンプル2－6
サンプル2－5
サンプル2－4
サンプル2－3
サンプル2－2
サンプル2－1
Intensity (a.u.)
10 20 30 40 50
2Θ(deg)

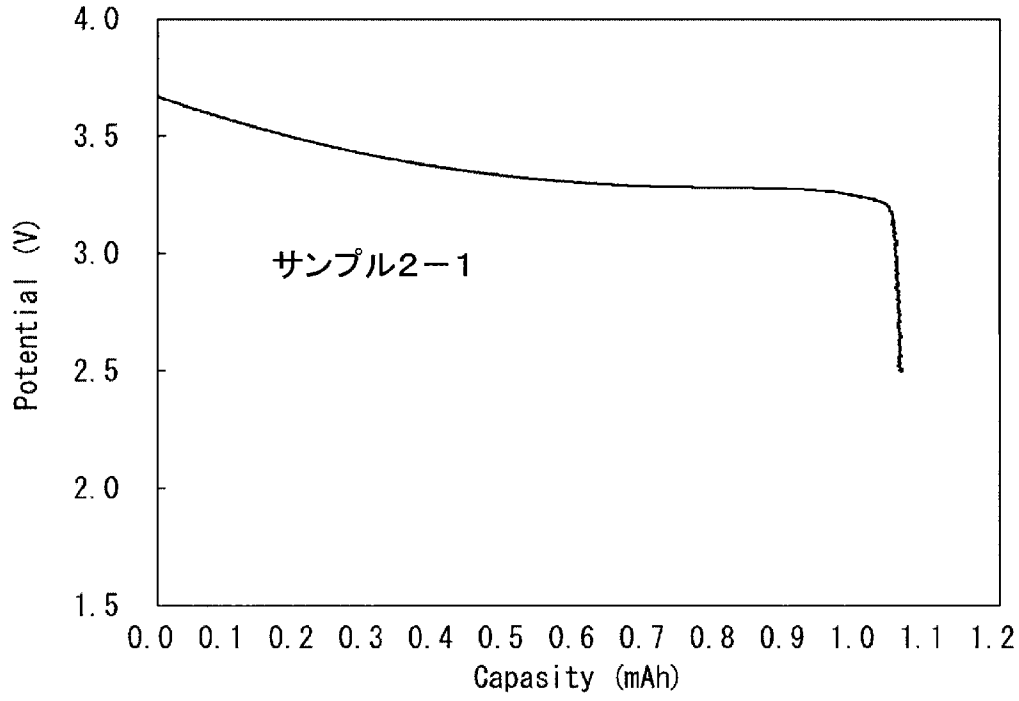
[図11]


○ Li—M—O—X
△ LiCl
□ NbCl5
サンプル2－22
サンプル2－21
サンプル2－20
サンプル2－19
サンプル2－18
サンプル2－17
サンプル2－16
サンプル2－15
サンプル2－14
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2Θ(deg)

[図12]


○ Li—M—O—X
△ LiCl
◇ LiBr
サンプル2－28
サンプル2－27
サンプル2－26
サンプル2－25
サンプル2－24
サンプル2－23
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
2Θ(deg)

[図13]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
Potential (V)
サンプル2－1
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2
Capasity (mAh)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/042903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01B1/06(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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)
Int. Cl. H01B1/06, C01G33/00, C01G35/00, H01B1/08, H01M10/052, H01M10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 A	JP 2004-235155 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 19 August 2004, claims & US 2004/0151986 A1, claims & EP 14443582 A1 & KR 10-0513726 B1	1-3, 15 4-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15.11.2019	26.11.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０４２９０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01B1/06(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

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））

Int.Cl.　H01B1/06, C01G33/00, C01G35/00, H01B1/08, H01M10/052, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2004-235155 A（三星電子株式会社）2004.08.19, 特許請求の範囲 & US 2004/0151986 A1,claims & EP 1443582 A1 & KR 10-0513726 B1	1-3,15 4-14

☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
１５．１１．２０１９	２６．１１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｇ　９４５９
和田　財太
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５２６