(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
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/005091 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01G 11/56* (2013.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/023035

(22) 国際出願日： 2024年6月25日(25.06.2024)

(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 2023-108816 2023年6月30日(30.06.2023) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山野 裕飛(**YAMANO, Yuhi**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 東亞合成株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 傑士(**GOTO, Takeshi**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 東亞合成株式会社内 Tokyo (JP). 名取 孝章(**NATORI, Takaaki**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 東亞合成株式会社内 Tokyo (JP). 仲野 朋子(**NAKANO, Tomoko**); 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 東亞合成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山田 強 (**YAMADA, Tsuyoshi**); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目１３番２４号 第一はせ川ビル６階 あいぎ特許事務所 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2025/005091 A1

(54) **Title:** COMPOSITE ELECTROLYTE AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称： 複合電解質及び蓄電デバイス

(57) **Abstract:** This composite electrolyte contains an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte, the organic solid electrolyte containing a molecular crystal and having a porosity of 15% or less.

(57) 要約： 無機固体電解質と有機固体電解質とを含有し、有機固体電解質は分子結晶を含み、空隙率が１５％以下である複合電解質とする。

明　細　書

発明の名称 ： 複合電解質及び蓄電デバイス

技術分野

[0001] ［関連出願の相互参照］

本出願は、２０２３年６月３０日に出願された日本特許出願番号２０２３－１０８８１６号に基づく優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

本開示は、複合電解質及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 蓄電デバイスとしては、ニッケル水素二次電池やリチウムイオン二次電池等の各種二次電池や、電気二重層キャパシタ等といった様々なデバイスが実用化されている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度や電池容量を有する点において広範な用途で利用されている。また近年では、レアメタルであるリチウムに替わる元素を使用するポストリチウムイオン二次電池として、ナトリウムイオン二次電池やカリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池等が注目を集めている。

[0003] 蓄電デバイスとして広く用いられているリチウムイオン二次電池は、負極、正極及び電解質を有し、電解質を介して両極間でリチウムイオンを移動させることによって充放電を行う二次電池である。電解質としては従来、有機電解液が主に用いられてきている。これに対し、近年、電解液の液漏れや、過充電・過放電による電池内部での短絡の懸念を払拭する技術として、有機電解液に代えて、無機材料や有機材料を用いた固体又はゲル状の電解質が提案されている。

[0004] これらのうち、無機固体電解質はイオン伝導性に優れる一方で、粉体であるが故に電解質層を製造する際の成形性がさほど良好でない。また、無機固体電解質を用いてイオン伝導性に優れる電解質層を得ようとすると、例えば、酸化物系固体電解質では高温（例えば１，０００℃を超える温度）での焼

結が必要になり、硫化物系固体電解質では高圧（例えば１０ＭＰａを超える圧力）での高圧プレスが必要になり、工程の制約が大きいといったデメリットもある。有機固体電解質については、適度な柔軟性及び高い成形性を有する一方で、無機固体電解質と比較してイオン伝導性が低い傾向がある。

[0005] そこで近年、性能に優れた新たな固体電解質を開発するべく、無機固体電解質と有機固体電解質とにより形成された複合電解質を得ることが検討されている（例えば、特許文献１参照）。特許文献１には、無機固体電解質としてリチウムランタンジルコニウム酸化物を用い、有機固体電解質としてリチウム塩を含むポリエチレンオキシドを用いた複合電解質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０２２－１６０５６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らが検討したところ、無機固体電解質と有機固体電解質とを用いて形成された従来の複合電解質はイオン伝導性が低く、性能に劣る。蓄電デバイスの更なる品質向上を図る観点からすると、イオン伝導性が更に向上された複合電解質を開発することが求められる。

[0008] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、無機固体電解質と有機固体電解質との複合電解質において、高いイオン伝導性を示す複合電解質を提供することを１つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、無機固体電解質と有機固体電解質との複合電解質において、有機固体電解質として特定の物質を用い、かつ空隙率に着目することにより、高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができることを見出した。本開示によれば、以下の複合電解質及び蓄電デバイスが提供される。

[0010] 〔１〕　無機固体電解質と有機固体電解質とを含有し、前記有機固体電解質は分子結晶を含み、空隙率が１５％以下である、複合電解質。

〔２〕　前記無機固体電解質が、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する酸化物を含む、〔１〕に記載の複合電解質。

〔３〕　前記ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物が、一般式：$Li_{1+x+y-z}M1_xZr_{2-x}M2_yM3_zP_{3-y-z}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ１はＦｅ、Ｉｎ又はＡｌを含み、Ｍ２はＳｉを含み、Ｍ３はＷを含み、$x>0$、$y\geqq 0$、$z\geqq 0$かつ$y+z>0$を満たす）を含む、〔２〕に記載の複合電解質。

〔４〕　前記ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物が、一般式：$Na_{3+2x+y+\alpha}M4_xM5_yM6_zZr_{2-x-y-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ４は２価の陽イオンとなる元素を含み、Ｍ５はＡｌを含みかつＡｌ以外の３価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、Ｍ６はＴｉを含みかつＴｉ、Ｚｒ及びＳｉ以外の４価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、$x\geqq 0$、$y\geqq 0$、$z\geqq 0$かつ$x+y+z>0$を満たし、$\alpha>0$を満たす）を含む、〔２〕に記載の複合電解質。

〔５〕　前記分子結晶が、有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の複合電解質。

〔６〕　前記有機分子の１分子あたりの炭素原子数が６以下である、〔５〕に記載の複合電解質。

〔７〕　前記アルカリ金属塩がイミド系アルカリ金属塩を含む、〔５〕又は〔６〕に記載の複合電解質。

〔８〕　前記有機分子が、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及びリン原子よりなる群から選択される少なくとも１種の原子を有する、〔５〕～〔７〕のいずれかに記載の複合電解質。

〔９〕　前記有機分子が、スルホン及びニトリルよりなる群から選択される少なくとも１種である、〔５〕～〔８〕のいずれかに記載の複合電解質。

〔１０〕　〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の複合電解質を備える、蓄電デ

バイス。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、無機固体電解質と有機固体電解質との複合電解質において、高いイオン伝導性を示す複合電解質を得ることができる。また、当該複合電解質を二次電池やキャパシタ等の蓄電デバイスの電解質層に用いることにより、電解質層の固体化による安全性の確保と、イオン伝導性とをバランス良く兼ね備える蓄電デバイスを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、試料ペレットの作製に用いたプレス用金型の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の複合電解質及び当該複合電解質を用いて製造される蓄電デバイスについて詳しく説明する。

[0014] ≪複合電解質≫

本開示の複合電解質は、無機固体電解質（以下、「（Ｘ）成分」ともいう）と、有機固体電解質としての分子結晶（以下、「（Ｙ）成分」ともいう）と、を含有する。また、本開示の複合電解質は空隙率が１５％以下である。

[0015] 複合電解質の空隙率が１５％を超えると、複合電解質のイオン伝導度が低く、実用性に劣る。イオン伝導性に優れた複合電解質を得る観点から、複合電解質の空隙率は、１２％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましく、８％以下であることが更に好ましい。複合電解質の空隙率の下限については特に限定されず、０％以上であればよい。

[0016] なお、本明細書において、複合電解質の空隙率は、空隙率をφ（単位：％）、複合電解質の密度をＤ（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、複合電解質の理論密度をＤ’（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）とした場合に、下記数式により表される。

$$\phi = (1 - D / D') \times 100$$

[0017] 空隙率の算出に用いる複合電解質の密度（Ｄ）は、複合電解質の質量（Ｍ、単位：ｇ）、複合電解質と電極との接触面積（Ｓ、単位：ｃｍ^{2}）、複合電

解質の厚み（Ｌ、単位：ｃｍ）を用いて下記数式により表すことができる。

Ｄ＝Ｍ／（Ｓ×Ｌ）

また、理論密度（Ｄ’）は、複合電解質に含まれる（Ｘ）成分及び（Ｙ）成分の密度を各成分の質量比率で乗じた値の合計値により算出される値である。空隙率及び密度（Ｄ）の算出方法の詳細は、後述する実施例に記載の方法に従う。なお、複合電解質の空隙率は、例えば、（Ｘ）成分及び（Ｙ）成分を混合した後の加熱処理の温度により調整することができる。

[0018] 次に、本開示の複合電解質を構成する各成分について詳しく説明する。

[0019] ＜（Ｘ）成分：無機固体電解質＞

本開示の複合電解質において、（Ｘ）成分として含まれる無機固体電解質は、イオン伝導性を示す無機固体であればよく、特に限定されない。（Ｘ）成分としては、例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、及び塩化物系固体電解質等を用いることができる。（Ｘ）成分は、イオン伝導性が高い点において、これらのうち、酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質が好ましく、大気下における安全性が高い点において、酸化物系固体電解質がより好ましい。

[0020] （Ｘ）成分の結晶構造についても特に限定されない。（Ｘ）成分が有する結晶構造としては、例えば、ＮＡＳＩＣＯＮ型構造、ＬＩＳＩＣＯＮ型構造、ペロブスカイト型構造、及びガーネット型構造等が挙げられる。

[0021] （Ｘ）成分の具体例としては、ＮＡＳＩＣＯＮ型構造を有する固体電解質として、$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$（ｘ≧０、「ＬＴＰ」又は「ＬＡＴＰ」ともいう）、$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（ｘ≧０、「ＬＧＰ」又は「ＬＡＧＰ」ともいう）、$LiZr_2(PO_4)_3$（「ＬＺＰ」ともいう）及びＮＡＳＩＣＯＮである$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$（「ＮＺＳＰ」ともいう）や、これらの化合物を構成する元素の一部を種々の元素（例えば、Ｂ、Ｎａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｃ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｈｆ、Ｓｎ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｗ、及びランタノイド元素等）で置換した酸化物等が挙げられる。

[0022] ＬＩＳＩＣＯＮ型構造を有する固体電解質としては、$Li_{14}ZnGe_4O_{16}$や、当該化合物を構成する元素の一部を上記の種々の元素で置換した酸化物等が挙げられる。

ペロブスカイト型構造を有する固体電解質としては、$Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$や、この化合物を構成する元素の一部を上記の種々の元素で置換した酸化物等が挙げられる。

ガーネット型構造を有する固体電解質としては、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$及び$Li_5La_3Nb_2O_{12}$や、これらの化合物を構成する元素の一部を上記の種々の元素で置換した酸化物等が挙げられる。

[0023] 本開示の複合電解質の一態様は、ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する無機固体電解質と、有機固体電解質としての分子結晶とを含む有機無機ハイブリッド固体電解質である。ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造は層状構造等とは異なり、三次元的にアルカリ金属イオンの移動空間が広がっているうえ、ジルコニウム（Ｚｒ）は高電圧下においても安定であることから、高動作電圧の固体電解質として有用である。本開示の複合電解質において、（Ｘ）成分である無機固体電解質としては、ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物を好ましく使用することができる。なお、固体電解質の結晶構造は、粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）により得られる回折プロファイルから判別することができる。

[0024] （Ｘ）成分としてＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物を用いる場合、当該酸化物の好ましい例としては、下記に示す酸化物（ｙ１）及び酸化物（ｙ２）が挙げられる。

酸化物（ｙ１）：一般式 $Li_{1+x+y-z}M1_xZr_{2-x}M2_yM3_zP_{3-y-z}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ１はＦｅ、Ｉｎ又はＡｌを含み、Ｍ２はＳｉを含み、Ｍ３はＷを含み、$x>0$、$y\geqq 0$、$z\geqq 0$かつ$y+z>0$を満たす）

酸化物（ｙ２）：一般式：$Na_{3+2x+y+\alpha}M4_xM5_yM6_zZr_{2-x-y-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ４は２価の陽イオンとな

る元素を含み、Ｍ５はＡｌを含みかつＡｌ以外の３価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、Ｍ６はＴｉを含みかつＴｉ、Ｚｒ及びＳｉ以外の４価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、ｘ≧０、ｙ≧０、ｚ≧０かつｘ＋ｙ＋ｚ＞０を満たし、α＞０を満たす）

[0025] ・酸化物（ｙ１）について

酸化物（ｙ１）は、$LiZr_2(PO_4)_3$を基本骨格とする酸化物において、Ｚｒの一部がＭ１（Ｆｅ、Ｉｎ又はＡｌを含む）によって置換されており、Ｐの一部がＭ２（Ｓｉを含む）及び／又はＭ３（Ｗを含む）によって置換された固体電解質である。

[0026] 酸化物（ｙ１）において、Ｍ１は、Ｆｅ又はＩｎを含んでいればよい。すなわち、Ｍ１は、Ｆｅ、Ｉｎ又はＡｌであってもよく、Ｆｅ、Ｉｎ又はＡｌと共に、Ｆｅ、Ｉｎ又はＡｌ以外の３価の陽イオンとなる元素を更に含んでいてもよい。Ｆｅ、Ｉｎ又はＡｌ以外の３価の陽イオンとなる元素としては、第１３族元素、遷移元素（第３～１１族元素）のうち３価の陽イオンとなる元素、Ｓｂ、Ｂｉ等が挙げられる。

[0027] Ｍ２は、Ｓｉを含んでいればよい。すなわち、Ｍ２はＳｉであってもよく、Ｓｉ以外の４価の陽イオンとなる元素を更に含んでいてもよい。Ｓｉ以外の４価の陽イオンとなる元素としては、Ｓｉ以外の第１４族元素、遷移元素（第３～１１族元素）のうち４価の陽イオンとなる元素、Ｔｅ等が挙げられる。

[0028] Ｍ３は、Ｗを含んでいればよい。すなわち、Ｍ３は、Ｗであってもよく、Ｗ以外の６価の陽イオンとなる元素を更に含んでいてもよい。Ｗ以外の６価の陽イオンとなる元素としては、Ｗ以外の遷移元素（第３～１１族元素）のうち６価の陽イオンとなる元素、第１６族元素等が挙げられる。

[0029] 酸化物（ｙ１）の一般式において、ｘ、ｙ及びｚは、ｘ＞０、ｙ≧０、ｚ≧０かつｙ＋ｚ＞０を満たす限り特に限定されない。例えば、ｘ＞０、ｙ＞０かつｚ＝０である場合、酸化物（ｙ１）は「$Li_{1+x+y}M1_xZr_{2-x}M2_yP_{3-y}O_{12}$」により表される。ｘ＞０、ｙ＝０かつｚ＞０である場合、酸化物

（ｙ１）は「$Li_{1+x-z}M1_xZr_{2-x}M3_zP_{3-z}O_{12}$」により表される。ｘ＞０、ｙ＞０かつｚ＞０である場合、酸化物（ｙ１）は「$Li_{1+x+y-z}M1_xZr_{2-x}M2_yM3_zP_{3-y-z}O_{12}$」により表される。

[0030] 酸化物（ｙ１）の一般式中のｘ、ｙ及びｚについて更に詳細には、不純物相が形成されにくく、これにより高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができる点において、ｘ≦０．３を満たすことが好ましく、ｘ≦０．２５を満たすことがより好ましい。ｘの下限については、ｘ≧０．０１を満たすことが好ましく、ｘ≧０．０５を満たすことがより好ましく、ｘ≧０．１０を満たすことが更に好ましい。

[0031] ｙについては、α相形成に優位に作用し、これによりイオン伝導性がより高い固体電解質を得ることができる点において、ｙ≦０．２を満たすことが好ましく、ｙ≦０．１５を満たすことがより好ましく、ｙ≦０．１０を満たすことが更に好ましい。また、ｙ＞０の場合、ｙの下限については、ｙ≧０．０１を満たすことが好ましく、ｙ≧０．０３を満たすことがより好ましい。なお、ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有するリン酸ジルコニウム系酸化物は、相構造としてα相、α’相、β相及びβ’相の４相を取り得る。これらのうち、α相は結晶構造が等方性を有するため、Ｌｉイオン伝導性が最も高くなる。

[0032] ｚについては、不純物相の形成を抑制し、より高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができる点において、ｚ≦０．２を満たすことが好ましく、ｚ≦０．１５を満たすことがより好ましく、ｚ≦０．１０を満たすことが更に好ましい。ｚ＞０の場合、ｚの下限については、ｚ≧０．０１を満たすことが好ましく、ｚ≧０．０３を満たすことがより好ましい。

[0033] ・酸化物（ｙ２）について

酸化物（ｙ２）は、$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$を基本骨格とする酸化物において、Ｚｒの一部がＭ４（２価の陽イオンとなる元素を含む）、Ｍ５（ＡｌまたはＳｉを含む）及びＭ６（Ｔｉを含む）の少なくともいずれかによって置換されており、かつ、組成中のＳｉ量が基本骨格よりも多い固体電解質である。

[0034] 酸化物（ｙ２）において、Ｍ４としては、第２族元素、第１２族元素、遷移元素（第３～１１族元素）のうち２価の陽イオンとなる元素、Ｓｎ、Ｐｄ等が挙げられる。

[0035] Ｍ５は、ＡＩを含んでいればよい。すなわち、Ｍ５は、ＡＩであってもよく、ＡＩ以外の３価の陽イオンとなる元素を更に含んでいてもよい。ＡＩ以外の３価の陽イオンとなる元素としては、第３族元素、ＡＩ以外の第１３族元素、遷移元素（第３～１１族元素）のうち３価の陽イオンとなる元素、Ｓｂ、Ｂｉ等が挙げられる。ＡＩ以外の第１３族元素はＢ（ホウ素）が好ましい。

[0036] Ｍ６は、Ｔｉを含んでいればよい。すなわち、Ｍ６は、Ｔｉであってもよく、Ｔｉ、Ｚｒ及びＳｉ以外の４価の陽イオンとなる元素を更に含んでいてもよい。Ｔｉ、Ｚｒ及びＳｉ以外の４価の陽イオンとなる元素としては、Ｓｉ以外の第１４族元素、Ｔｉ及びＺｒ以外の遷移元素（第３～１１族元素）のうち４価の陽イオンとなる元素（Ｔｅ、Ｃｅ、Ｔｈ）等が挙げられる。

[0037] 酸化物（ｙ２）の一般式において、ｘ、ｙ及びｚは、ｘ≧０、ｙ≧０、ｚ≧０かつｘ＋ｙ＋ｚ＞０を満たし、αは、α＞０を満たす限り特に限定されない。例えば、ｘ＝０、ｙ＞０かつｚ＞０の場合、酸化物（ｙ２）は、「$Na_{3+y+\alpha}M5_yM6_zZr_{2-y-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$」により表される。ｙ＝０、ｘ＞０かつｚ＞０の場合、酸化物（ｙ２）は「$Na_{3+2x+\alpha}M4_xM6_zZr_{2-x-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$」により表される。ｚ＝０、ｘ＞０かつｙ＞０の場合、酸化物（ｙ２）は、「$Na_{3+2x+y+\alpha}M4_xM5_yZr_{2-x-y}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$」により表される。ｘ＝０、ｙ＝０かつｚ＞０の場合、酸化物（ｙ２）は、「$Na_{3+\alpha}M6_zZr_{2-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$」により表される。

[0038] 酸化物（ｙ２）の一般式中のｘ、ｙ、ｚ及びαについて更に詳細には、不純物相が形成されにくく、これにより高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができる点において、ｘ≦０．３を満たすことが好ましく、ｘ≦０．２を満たすことがより好ましく、ｘ≦０．１を満たすことが更に好ましい。ｘ＞０の場合、ｘの下限については、ｘ≧０．０１を満たすことが好まし

く、ｘ≧０．０３を満たすことがより好ましく、ｘ≧０．０５を満たすことが更に好ましい。

[0039] ｙについては、不純物相の形成を抑制し、これによりイオン伝導性がより高い固体電解質を得ることができる点において、ｙ≦０．３を満たすことが好ましく、ｙ≦０．２を満たすことがより好ましく、ｙ≦０．１を満たすことが更に好ましい。また、ｙ＞０の場合、ｙの下限については、ｙ≧０．０１を満たすことが好ましく、ｙ≧０．０３を満たすことがより好ましく、ｙ≧０．０５を満たすことが更に好ましい。

[0040] ｚについては、不純物相の形成を抑制し、より高いイオン伝導性を示す固体電解質を得ることができる点において、ｚ≦０．３を満たすことが好ましく、ｚ≦０．２を満たすことがより好ましく、ｚ≦０．１を満たすことが更に好ましい。ｚ＞０の場合、ｚの下限については、ｚ≧０．０１を満たすことが好ましく、ｚ≧０．０３を満たすことがより好ましく、ｚ≧０．０５を満たすことが更に好ましい。

[0041] αについては、Ｓｉ置換量が多いとイオン伝導性が低下することが考えられることから、α≦１．０を満たすことが好ましく、α≦０．９を満たすことがより好ましく、α≦０．８を満たすことが更に好ましく、α≦０．７を満たすことがより更に好ましく、α≦０．６を満たすことが一層好ましく、α≦０．５を満たすことがより一層好ましい。また、αの下限については、α≧０．１５を満たすことが好ましく、α≧０．２５を満たすことがより好ましく、α≧０．３を満たすことが更に好ましい。

[0042] なお、酸化物（ｙ１）及び酸化物（ｙ２）を表す上記一般式では、Ｏの量論比を１２と記しているが、酸化物全体としての電荷の中性を保つことができればよく、Ｏの量論比は厳密に１２でなくてもよい。すなわち、酸化物（ｙ１）中のＯは、酸化物（ｙ１）全体としての電荷の中性を保つことができる限り、１２未満の値であってもよく、１２を超える値であってもよい。酸化物（ｙ１）につき、例えば、$Li_{1+x+y-z}M1_xZr_{2-x}M2_yM3_zP_{3-y-z}O_{12\pm\beta}$で表される化合物（ここで、０≦β≦１を満たし、Ｍ１、Ｍ２、Ｍ３

、ｘ、ｙ及びｚは、酸化物（ｙ１）の一般式として示した上記式中のＭ１、Ｍ２、Ｍ３、ｘ、ｙ及びｚと同様である）についても、酸化物（ｙ１）全体としての電荷の中性を保つ限り酸化物（ｙ１）に含まれる。また同様に、酸化物（ｙ２）中のＯは、酸化物（ｙ２）全体としての電荷の中性を保つことができる限り、１２未満の値であってもよく、１２を超える値であってもよい。例えば、$Na_{3+2x+y+\alpha}M4_xM5_yM6_zZr_{2-x-y-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12+\gamma}$で表される化合物（ここで、$0 \leqq \gamma \leqq 1$を満たし、Ｍ４、Ｍ５、Ｍ６、ｘ、ｙ、ｚ及び$\alpha$は、酸化物（ｙ２）の一般式として示した上記式中のＭ４、Ｍ５、Ｍ６、ｘ、ｙ、ｚ及びαと同様である）についても、酸化物（ｙ２）全体としての電荷の中性を保つ限り酸化物（ｙ２）に含まれる。

[0043] 酸化物（ｙ１）及び酸化物（ｙ２）の製造方法は特に限定されない。酸化物（ｙ１）及び酸化物（ｙ２）は、例えば、上記の各一般式で表される組成の化学量論比を満たすように原料を秤量して混合し（混合工程）、得られた混合物を焼成する（焼成工程）ことにより製造することができる。

[0044] 酸化物（ｙ１）の原料としては、Ｌｉ供給成分、Ｍ１供給成分（Ｆｅ供給成分、Ｉｎ供給成分又はＡｌ供給成分）、Ｍ２供給成分（Ｓｉ供給成分）、Ｍ３供給成分（W供給成分）、Ｚｒ供給成分及びＰ供給成分のうち、目的とする酸化物（ｙ１）を得るための元素に対応する供給成分を用いることができる。例えば、ｙ＞０かつｚ＝０である酸化物（ｙ１）を得る場合、原料としては、Ｌｉ供給成分、Ｍ１供給成分、Ｍ２供給成分、Ｚｒ供給成分及びＰ供給成分を用いる。

[0045] 酸化物（ｙ１）を得るためのＬｉ供給成分、Ｍ１供給成分（Ｆｅ供給成分、Ｉｎ供給成分又はＡｌ供給成分）、Ｍ２供給成分、Ｍ３供給成分、Ｚｒ供給成分及びＰ供給成分としては、例えば、これらの金属元素の炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、アンモニウム塩、酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物等を用いることができる。なお、これらの供給成分は、１種類の供給成分が、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｍ３、Ｚｒ及びＰのうちの２種以上の元素を含む化合物であってもよ

い。

[0046] Ｐ供給成分としては、Ｌｉ、Ｍ１、Ｍ２、Ｍ３及びＺｒのうちの１種又は２種以上の元素を含む化合物を用いることが好ましい。なかでも、リン酸ジルコニウム系化合物を供給成分（Ｚｒ及びＰの供給成分）として用いることが好ましい。リン酸ジルコニウム系化合物としては、$Zr(HPO_4)_2$、$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$等のリン酸水素ジルコニウム；$Zr_3(PO_4)_4$等のリン酸ジルコニウム；$Zr(PO_4)(H_2PO_4)$、$Zr(PO_4)(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$等のリン酸リン酸水素ジルコニウム（ｎは０≦ｎ≦２）；のほか、$HZr_2(PO_4)_3$、ZrP_2O_7、$(ZrO)_2P_2O_7$等が挙げられる。これらのうち、製造時における無機固体電解質の取り扱い性が良好である点において、層状リン酸ジルコニウムと称される$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$を好ましく用いることができる。

[0047] 酸化物（ｙ２）の原料としては、Ｎａ供給成分、Ｍ４供給成分、Ｍ５供給成分、Ｍ６供給成分、Ｚｒ供給成分、Ｓｉ供給成分及びＰ供給成分のうち、目的とする酸化物（ｙ２）を得るための元素に対応する供給成分を用いることができる。例えば、ｘ＝０かつｙ＝０である酸化物（ｙ２）を得る場合、原料としては、Ｎａ供給成分、Ｍ６供給成分、Ｚｒ供給成分、Ｓｉ供給成分及びＰ供給成分を用いる。なお、これらの供給成分は、１種類の供給成分が、Ｎａ、Ｍ４、Ｍ５、Ｍ６、Ｚｒ、Ｓｉ及びＰのうちの２種以上の元素を含む化合物であってもよい。

[0048] 酸化物（ｙ２）の原料である、Ｎａ供給成分、Ｍ４供給成分、Ｍ５供給成分、Ｍ６供給成分、Ｚｒ供給成分、Ｓｉ供給成分及びＰ供給成分としては、これらの金属元素の炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、アンモニウム塩、酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物等を利用することができる。なお、これらの供給成分は、１種類の供給成分が、Ｎａ、Ｍ４、Ｍ５、Ｍ６、Ｚｒ、Ｓｉ及びＰのうちの２種以上の元素を含む化合物であってもよい。Ｐ供給成分としては、リン酸ジルコニウム系化合物を好ましく用いることができ、中でも、層状リン酸ジ

ルコニウムが好ましい。

[0049] 酸化物（ｙ１）及び酸化物（ｙ２）の製造に際し、原料の混合は、乾式混合により行ってもよいが、液体を用いた湿式混合により行うことが好ましい。湿式混合を採用することにより、乾式混合の場合に比べて、焼成工程により得られる焼結物の密度を大きくすることができ、また、得られる固体電解質のイオン伝導性も相対的に向上させることができる。湿式混合に用いる液体としては、水、各種有機溶媒及びこれらの混合物を適宜使用できる。

[0050] 焼成工程では、混合工程で得られた混合物を成形せず焼成してもよいし、成形してから焼成してもよい。焼成温度は限定されないが、例えば９００℃以上とすることができ、１，０００℃以上とすることが好ましく、１，１５０℃以上とすることがより好ましく、１２００℃以上とすることが更に好ましい。焼成温度の上限については、例えば１，５００℃以下とすることができ、１，４００℃以下とすることが好ましく、１，３５０℃以下とすることがより好ましい。焼成の際には、焼成温度よりも低温から温度を段階的に上げていき（仮焼成）、最終的に焼成に必要な温度を保持するようにしてもよい。

[0051] 仮焼成を実施する場合、得られた仮焼成物を次の焼成処理の前に粉砕する処理を行ってもよい。複数の温度域を設定して焼成を行う場合、例えば、１００℃以上８００℃未満の温度域で第１仮焼成を行い、８００℃以上１，２００℃未満の温度域で第２仮焼成を行い、１，２００℃以上の温度域で本焼成を行う、といったように３段階に分けて焼成を行い、焼成の温度域を変える都度、仮焼成物を粉砕する処理を行うようにしてもよい。焼成時間は限定されないが、例えば、仮焼成を１時間以上４０時間以下とし、本焼成を１時間以上４０時間以下としてもよい。

[0052] なお、酸化物（ｙ１）は高いＬｉイオン伝導性を示し、酸化物（ｙ２）は高いＮａイオン伝導性を示す。したがって、酸化物（ｙ１）は、イオン伝導のキャリアがリチウムイオンである蓄電デバイス用の複合電解質の材料として好適である。また、酸化物（ｙ２）は、イオン伝導のキャリアがナトリウ

ムイオンである蓄電デバイス用の複合電解質の材料として好適である。

[0053] 焼成工程により得られた無機固体電解質は、任意の方法を適用して粉砕することにより粉体状として複合電解質の製造に用いることが好ましい。無機固体電解質の粉砕処理は、例えば、ボールミルやビーズミル、ブレンダー等の粉砕機を用いて行うとよい。

[0054] 複合電解質の製造に用いる無機固体電解質の平均粒子径は、水媒体中で測定される粒子径が体積基準メジアン径で０．１μｍ以上２０μｍ以下であることが好ましい。無機固体電解質の平均粒子径が上記範囲である場合、取り扱い性を良好にしつつ、高いイオン伝導性を示す複合電解質を得ることができる点で好適である。取り扱い性の観点から、無機固体電解質の平均粒子径は、体積基準メジアン径で０．２μｍ以上がより好ましく、０．３μｍ以上が更に好ましい。また、イオン伝導性をより高くする観点から、無機固体電解質の平均粒子径は、体積基準メジアン径で１５μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以下が更に好ましい。なお、無機固体電解質の平均粒子径は、レーザ回折・散乱式粒子径測定による値である。測定方法の詳細については、後述する実施例に記載の方法に従う。

[0055] 複合電解質中の無機固体電解質の含有割合は、無機固体電解質の特性を利用してイオン伝導性が高い複合電解質を得る観点から、複合電解質の全量に対して１体積％以上が好ましく、２体積％以上がより好ましく、５体積％以上が更に好ましく、１０体積％以上がより更に好ましい。また、無機固体電解質の含有割合の上限については、無機固体電解質の粒子界面における抵抗を十分に小さくし、これによりイオン伝導性を高くできる点において、複合電解質の全量に対して９９体積％以下が好ましく、９５体積％以下がより好ましく、８５体積％以下が更に好ましく、７５体積％以下がより更に好ましく、７０体積％以下が一層好ましく、６５体積％以下がより一層好ましい。無機固体電解質としては１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0056] ＜（Ｙ）成分：分子結晶＞

本開示の複合電解質において、（Ｙ）成分として含まれる分子結晶は、結晶格子中における構成単位が規則的に配列している固体である。（Ｙ）成分としては、有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む有機固体電解質を好ましく使用することができる。中でも特に、（Ｙ）成分としては、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及びリン原子よりなる群から選択される少なくとも１種の原子を有する有機分子（以下、「（Ａ）有機分子」ともいう）と、アルカリ金属塩とを構成単位として含む有機固体電解質を好ましく使用することができる。（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩とを含む分子結晶は、構成単位である（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩との規則的な配列によりイオン伝導パスを有し、これにより優れたイオン伝導性を示す点で好適である。

[0057] ・（Ａ）有機分子

（Ａ）有機分子が有する、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及びリン原子からなる群より選択される少なくとも１種の原子の数は特に限定されない。（Ａ）有機分子において、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及びリン原子よりなる群から選択される少なくとも１種の原子の数は、１分子当たり、好ましくは１～８個であり、より好ましくは２～６個である。（Ａ）有機分子は、これらのうち、硫黄原子、酸素原子及び窒素原子より選択される少なくとも１種の原子を１分子内に２個以上有することが好ましく、２～６個有することがより好ましい。

[0058] （Ａ）有機分子の分子量は、例えば３００以下であり、２５０以下であることが好ましく、２００以下であることがより好ましい。（Ａ）有機分子の分子量の下限については、例えば２０以上であり、４０以上であることが好ましく、５０以上であることがより好ましい。また、（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩との混合物の結晶化を促進させる観点からすると、（Ａ）有機分子の１分子あたりの炭素原子数の合計は、１０以下が好ましく、８以下がより好ましく、６以下が更に好ましい。また、（Ａ）有機分子の１分子あたりの炭素原子数の合計は、２以上が好ましい。

[0059] （Ａ）有機分子の具体例としては、硫黄原子を有する有機分子として、ス

ルホン、スルフィド、チオール、チオエステル、チオカーボネート、スルホキシド及びスルファミド等が挙げられる。

窒素原子を有する有機分子としては、ニトリル、アミン及びアミド等が挙げられる。

リン原子を有する有機分子としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド及びホスフィンイミン等が挙げられる。

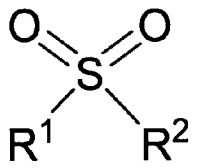
酸素原子を有する有機分子としては、硫黄原子を有する有機分子の例示のうち酸素原子を有する有機分子、窒素原子を有する有機分子の例示のうち酸素原子を有する有機分子、及びリン原子を有する有機分子の例示のうち酸素原子を有する有機分子のほか、エーテル、エステル、ケトン及びカーボネート等が挙げられる。なお、分子結晶を構成する（Ａ）有機分子は１種単独でもよく、２種以上でもよい。

[0060] 分子結晶のイオン伝導性をより高くできる点において、（Ａ）有機分子は上記の中でも、硫黄原子と酸素原子とを有する有機分子、窒素原子を有する有機分子及びリン原子を有する有機分子よりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0061] （硫黄原子と酸素原子とを有する有機分子）

硫黄原子と酸素原子とを有する有機分子としてはスルホンを好ましく使用することができる。スルホンの好ましい例としては、下記式（１）：

[化1]



（１）

（式（１）中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}はそれぞれ独立してアルキル基若しくはアルコキシ基であるか、又はＲ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造を表し、ただし、式（１）中の炭素原子数の合計は２～１６である）

で表される分子が挙げられる。

[0062] 上記式（１）で表される分子（以下、「（Ａ－１）分子」ともいう）は、

スルホニル基（－ＳＯ$_2$－）を有する鎖状又は環状の分子である。上記式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}がアルキル基又はアルコキシ基である場合、当該アルキル基及びアルコキシ基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。また、アルキル基及びアルコキシ基のそれぞれの炭素原子数（すなわち、Ｒ^{1}及びＲ^{2}の各基における炭素原子数）は、Ｒ^{1}とＲ^{2}との炭素原子数の合計が２～１６となる限り、特に限定されない。分子結晶の製造時において（Ａ－１）分子の供給成分とアルカリ金属塩との混合物に結晶化を生じさせる観点からすると、Ｒ^{1}及びＲ^{2}はそれぞれ、炭素原子数が１～３であることが好ましく、１又は２であることがより好ましい。

[0063] 上記式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}が、Ｒ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造を表す場合、当該環状構造は、飽和の環骨格を有していてもよく、環骨格中に不飽和結合を有していてもよい。また、Ｒ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造は、環骨格にアルキル基（例えば、メチル基やエチル基）等が結合した構造であってもよい。Ｒ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造の炭素原子数は、２～８が好ましく、２～６がより好ましく、３～５が更に好ましい。

[0064] 分子結晶のイオン伝導性をより優れたものとすることができる点で、上記式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}は、Ｒ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造を表すことが好ましく、当該環状構造が飽和の環骨格を有することがより好ましい。

[0065] 上記式（１）中の炭素原子数の合計は２～１６である。分子結晶の製造時において（Ａ－１）分子の供給成分とアルカリ金属塩との混合物の結晶化を促進させる観点から、上記式（１）中の炭素原子数の合計は、２～８が好ましく、２～６がより好ましく、２～５が更に好ましい。

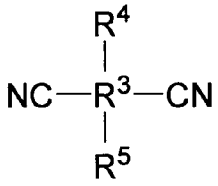
[0066] （Ａ－１）分子の具体例としては、上記式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}がそれぞれアルキル基又はアルコキシ基である場合の例として、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジオクチルスルホン、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等が挙げられる。上記式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}が、Ｒ^{1}とＲ^{2}とが結合してなる環状構造を表す場合の例としては、テトラヒドロチオフェン　１，１－ジオキシド、３－メチルスルホラン、３－スルホレン、１，

３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトン、１，３，２－ジオキサチオラン　２，２－ジオキシド等が挙げられる。分子結晶を構成する（Ａ－１）分子は１種単独でもよく、２種以上の組み合わせでもよい。

[0067]（窒素原子を有する有機分子）

窒素原子を有する有機分子としてはニトリルを好ましく使用することができる。ニトリルの好ましい例としては、下記式（２）：

[化2]



（２）

（式（２）中、R^3は炭化水素鎖を表し、R^4及びR^5はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、ただし、式（２）中の炭素原子数の合計は１６以下である）

で表される分子が挙げられる。

[0068] 上記式（２）で表される分子（以下、「（Ａ－２）分子」ともいう）は、シアノ基（－ＣＮ）を２つ以上有する分子である。上記式（２）中のR^3は、飽和の炭化水素鎖であってもよく、不飽和結合を有していてもよい。イオン伝導性により優れた分子結晶を得ることができる点において、R^3は飽和の炭化水素鎖を表すことが好ましい。R^3の炭素原子数は、例えば１～１０であり、好ましくは１～６であり、より好ましくは２～４である。

[0069] R^4又はR^5がアルキル基である場合、当該アルキル基は直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。好ましくは直鎖状である。R^4及びR^5の各基における炭素原子数は、分子結晶の製造時において（Ａ－２）分子の供給成分とアルカリ金属塩とを混合して結晶化を生じさせる観点から、０～３が好ましく、０又は１がより好ましい。

[0070] 分子結晶の製造時において（Ａ－２）分子の供給成分とアルカリ金属塩との混合物の結晶化を促進させる観点から、上記式（２）中の炭素原子数の合計は、８以下が好ましく、６以下がより好ましい。

[0071] （Ａ－２）分子の具体例としては、スクシノニトリル、アジポニトリル、３－ヘキセンジニトリル、１，３，５－ペンタントリカルボニトリル、ｔｅｒｔ－ブチルマロノニトリル、１，２，２，３－プロパンテトラカルボニトリル等が挙げられる。分子結晶を構成する（Ａ－２）分子は１種単独でもよく、２種以上の組み合わせであってもよい。

[0072] （リン原子を有する有機分子）

リン原子を有する有機分子としては、エチレンビス（ジメチルホスフィン）、エチレンビス（ジフェニルホスフィン）、メチル（ジフェニル）ホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、メチル（ジフェニル）ホスフィンイミン及びトリフェニルホスフィンイミン等が挙げられる。

[0073] 分子結晶の製造容易性の観点から、（Ａ）有機分子は、上記のうち、スルホン及びニトリルよりなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。また、分子結晶のイオン伝導性がより優れる点において、（Ａ－１）分子がより好ましく、上記式（１）中のR^1とR^2が結合してなる環状構造を表す分子がより好ましく、当該環状構造が飽和の環骨格を有していることが更に好ましい。

[0074] ・アルカリ金属塩

アルカリ金属塩は、アルカリ金属イオンを生じる塩であればよく、特に限定されない。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

[0075] アルカリ金属塩の具体例としては、例えば、Li_2CO_3、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、ＬｉＩ、ＬｉＳＣＮ、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、CH_3COOLi、CF_3COOLi、$LiCF_3SO_3$、$LiPF_6$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（$Li^+(FSO_2)_2N^-$）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$Li^+(CF_3SO_2)_2N^-$）、リチウム（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミド等のリチウム塩；；これらのリチウム塩のアニオンと、リチウム以外のアルカリ金属（例えば、ナトリウムやカリウム等）との塩が

挙げられる。イオンの解離性が高く、イオン伝導性がより高い分子結晶を得ることができる点で、これらのうちリチウム塩又はナトリウム塩が好ましい。

[0076] 分子結晶のイオン伝導性をより高くできる点において、分子結晶を構成するアルカリ金属塩はイミド系アルカリ金属塩を含むことが好ましい。中でも、イオンの解離性が高い点においてイミド系リチウム塩又はイミド系ナトリウム塩が好ましい。

[0077] イミド系リチウム塩としては中でも特に、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド又はリチウム（フルオロスルホニル）（トリフルオロメタンスルホニル）イミドが好ましく、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド又はリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドがより好ましく、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウムが更に好ましい。

[0078] イミド系ナトリウム塩としては、ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド、ナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド又はナトリウムトリフルオロメタンスルホンイミドが好ましく、ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド又はナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドがより好ましく、ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミドが更に好ましい。

[0079] アルカリ金属塩の分子量は、例えば５００以下であり、４００以下であることが好ましく、３５０以下であることがより好ましく、３００以下であることが更に好ましい。アルカリ金属塩の分子量の下限については、例えば２０以上であり、５０以上であることが好ましく、１００以上であることがより好ましく、１５０以上であることが更に好ましい。分子結晶を構成するアルカリ金属塩は１種単独でもよく、２種以上でもよい。

[0080] アルカリ金属塩の融点は、例えば６０℃以上であり、７０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。アルカリ金属塩の融点の上限については特に限定されないが、例えば３００℃以下であり、２５０℃以下であってもよ

い。

[0081] ＜分子結晶の製造＞

本開示の複合電解質を構成する（Ｙ）成分である分子結晶の製造方法は特に限定されない。例えば、（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む有機固体電解質を（Ｙ）成分として用いる場合、（Ａ）有機分子の供給成分（以下、「（Ａ）有機物」ともいう）と、アルカリ金属塩とを用いて分子結晶を製造することができる。

[0082] （Ａ）有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む分子結晶は、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを混合した後に加熱する方法により得ることが好ましい。具体的には、以下の機械的混合工程と加熱工程とを含む方法により製造されることが好ましい。

機械的混合工程：機械的エネルギーを加えながら（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを混合し、混合物を得る工程

加熱工程：機械的混合工程により得られた混合物を加熱する工程

以下、各工程について詳細に説明する。

[0083] ＜機械的混合工程＞

機械的混合工程では、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを含む物質に対し、衝撃やせん断、圧縮、摩擦等の手段により機械的エネルギーを加えながら、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを混合する。これにより、（Ａ）有機物、アルカリ金属塩又はそれら両方における物理化学的性質の変化を引き起こすことが好ましい。なお、本明細書では、機械的エネルギーを加えながら物質を混合する処理を「機械的混合」ともいう。

[0084] （Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを混合する際の配合比は、（Ａ）有機物及びアルカリ金属塩の種類等に応じて設定すればよく、特に限定されない。（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との配合比は、例えば、アルカリ金属塩１モルに対して、（Ａ）有機物を０．１～１０モルとしてもよい。（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との配合比は、アルカリ金属塩１モルに対して、（Ａ）有機物を０．２～５モルとすることが好ましく、０．２５～４モルとすること

がより好ましく、０．５～２モルとすることが更に好ましい。

[0085] なお、分子結晶の製造に際し、本開示の効果を損なわない範囲において、結晶格子の構成単位となる物質として、（Ａ）有機物及びアルカリ金属塩とは異なる物質（例えば、（Ａ）有機物とは異なる硫黄含有有機分子）を更に用いてもよい。ただし、分子結晶のイオン伝導性や製造容易性を考慮すると、（Ａ）有機物及びアルカリ金属塩とは異なる物質の使用量を極力少なくすることが好ましい。具体的には、（Ａ）有機物及びアルカリ金属塩とは異なる物質の使用量は、（Ａ）有機物及びアルカリ金属塩の合計量１モルに対して、０．１モル以下が好ましく、０．０５モル以下がより好ましい。

[0086] 機械的エネルギーを加えながら（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを混合するための方法は特に限定されない。機械的混合工程において、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との混合は、例えば、ボールミルやビーズミル、ブレンダー、ホモジナイザー、スタンプミル、ホモミキサー、ディスパー型ミキサー等の各種機器を用いて行うことができる。また、分子結晶の製造を小規模で実施する場合には、乳鉢と乳棒とを用いて（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との機械的混合を行うこともできる。（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との機械的混合は乾式で行ってもよく、湿式で行ってもよい。さらに、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との機械的混合は常温下で行ってもよく、低温下で行ってもよい。例えば、（Ａ）有機物の融点が室温よりも低い場合、液体状態の（Ａ）有機物をアルカリ金属塩と機械的に混合してもよい。あるいは、（Ａ）有機物の融点よりも低い温度下で、固体状態の（Ａ）有機物をアルカリ金属塩と機械的に混合してもよい。

[0087] なお、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との機械的混合については加熱しながら行ってもよい。ただし、（Ａ）有機物の揮発や昇華を抑制するために、機械的混合工程では、その後に行う加熱工程における加熱温度よりも低い温度で実施するとよい。具体的には、機械的混合工程は、例えば５０℃以下で実施し、４０℃以下で実施することが好ましく、３５℃以下で実施することがより好ましい。機械的混合を行う時間は、使用する（Ａ）有機物やアルカ

リ金属塩の量や種類等にもよるが、例えば１～６０分であり、１～３０分であってもよい。

[0088] 機械的混合により得られた（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との混合物（以下、単に「混合物」ともいう）は、融点が４０℃以上であることが好ましく、５０℃以上であることがより好ましく、５５℃以上であることが更に好ましい。また、混合物の融点は、機械的混合工程の後の加熱工程において（Ａ）有機物あるいは（Ａ）有機分子の揮発又は昇華に伴う分子結晶の分解を抑制できる点において、１１０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましく、９５℃以下であることが更に好ましい。本明細書において、（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との混合物の融点は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により得られた値である。測定方法の詳細は後述する実施例に記載の方法に従う。

[0089] ＜加熱工程＞

加熱工程では、上記の機械的混合工程の実施後に、機械的混合工程により得られた混合物を加熱する。混合物を加熱する方法は特に限定されない。混合物の加熱温度は、原料に用いる（Ａ）有機物やアルカリ金属塩の種類等に応じて適宜設定され得る。混合物中の（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とをより均一な状態にする観点から、この加熱工程では、機械的混合により得られた（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との混合物の融点以上の温度で混合物を加熱することが好ましい。加熱温度を混合物の融点以上に設定することにより混合物が溶融し、これにより（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との均一な混合を促進させることができる。

[0090] 混合物を加熱する際の温度について、混合物を溶融させることによって混合物中の（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との均一化を図る観点から、混合物の融点よりも高い温度とすることが好ましい。また、混合物中の（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との均一化を促進させる観点から、混合物の加熱温度は、混合物の融点（単位：℃）よりも５℃以上高い温度とすることがより好ましく、７℃以上高い温度とすることが更に好ましい。混合物の加熱温度の上

限については、混合物に含まれる成分の揮発や昇華を抑制する観点から、混合物の融点をＭｐ（単位：℃）と表した場合に、（Ｍｐ＋２０）℃以下とすることが好ましく、（Ｍｐ＋１５）℃以下とすることがより好ましい。加熱時間は、混合物中の（Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを均一にできればよく、特に限定されない。加熱時間は、例えば１分～３時間であり、好ましくは１５分～２時間、より好ましくは３０分～２時間である。また、加熱処理は通常、常圧下で行えばよいが、加圧下で行ってもよいし減圧下で行ってもよい。

[0091] 混合物を加熱する際には、混合物を撹拌しながら行うことにより（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との更なる均一化を図ることが好ましい。撹拌の方法は特に限定されず、例えば、マグネチックスターラー、撹拌棒、撹拌翼付き撹拌機、外部循環撹拌等が挙げられる。また、ホモミキサーやディスパー型ミキサー、ホモジナイザー等、より大きな剪断力が得られる機械的混合操作により撹拌してもよい。

[0092] （Ａ）有機物とアルカリ金属塩とを含む混合物を加熱した後に、加熱後の混合物の温度を低下させることにより、加熱後の混合物が結晶化し、目的とする分子結晶を得ることができる。加熱後の混合物の温度を低下させる際には、混合物を徐々に冷却する（例えば、１～４８時間かけて室温でゆっくりと温度を下げる）ようにしてもよい。あるいは、加熱後の混合物を急速に冷却する（例えば、加熱後の混合物を室温よりも低温（例えば１５℃以下）の恒温槽に短時間入れる）ようにしてもよい。加熱後の混合物の結晶化を好適に行わせる観点からすると、これらのうち、混合物の温度を徐々に低下させることにより加熱後の混合物を冷却することが好ましい。本製造方法により得られた生成物が（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩とを含む分子結晶であることは、生成物の粉末Ｘ線回折測定を行うことにより検出することができる。測定方法の詳細は後述する実施例に記載の方法に従う。

[0093] なお、機械的混合工程及び加熱工程を含む製造方法によれば、分子結晶の製造に際し、加熱処理の前に行われる機械的混合により、アルカリ金属塩に

由来するアルカリ金属イオンと（Ａ）有機物との間に分子間相互作用が生じるものと考えられる。そのため、機械的混合の後に加熱処理を行う製造方法では、加熱処理時に（Ａ）有機物の昇華や揮発が抑制され、これにより分子結晶の組成のばらつきを抑制できると考えられる。また、分子結晶の組成のばらつきが抑制されることにより均一なイオン伝導パスが形成され、優れたイオン伝導性を示す分子結晶を製造できると考えられる。

[0094] 複合電解質において、（Ｙ）成分である分子結晶の含有割合は、無機固体電解質の粒子界面における抵抗を十分に小さくし、これによりイオン伝導性を高くできる点及び複合電解質の成形性を良好にできる点で、複合電解質の全量に対して１体積％以上が好ましく、５体積％以上がより好ましく、１５体積％以上が更に好ましく、２５体積％以上がより更に好ましく、３０体積％以上が一層好ましく、３５体積％以上がより一層好ましい。また、無機固体電解質の特性を活かしてイオン伝導性が高い複合電解質を得る観点から、分子結晶の含有割合の上限については、複合電解質の全量に対して９９体積％以下が好ましく、９８体積％以下がより好ましく、９５体積％以下が更に好ましく、９０体積％以下がより更に好ましい。

[0095] なお、本開示の複合電解質は、本開示の効果を損なわない範囲において、無機固体電解質及び分子結晶以外の他の成分を更に含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、本開示の分子結晶（すなわち（Ｙ）成分）とは異なる分子結晶、高分子固体電解質、高分子ゲル状電解質、結合剤等が挙げられる。ただし、複合電解質のイオン伝導性や製造容易性を考慮すると、他の成分の使用量は極力少ないことが好ましい。具体的には、他の成分の含有量は、無機固体電解質と分子結晶の合計量に対して、１体積％以下が好ましく、０．５体積％以下がより好ましい。

[0096] ＜複合電解質の製造方法＞

本開示の複合電解質は、（Ｘ）成分である無機固体電解質と、（Ｙ）成分である分子結晶とを混合することにより製造することができる。具体的には、以下の混合工程と加熱工程とを含む方法により本開示の複合電解質を製造

することが好ましい。

混合工程：無機固体電解質と分子結晶とを混合し、混合物を得る工程

加熱工程：無機固体電解質と分子結晶との混合物を加熱する工程

[0097] ＜混合工程＞

複合電解質を製造する際の混合工程では、無機固体電解質と分子結晶とが均一になるように混合できればよく、その方法は特に限定されない。無機固体電解質と分子結晶との混合は乾式でもよく湿式でもよい。好ましくは乾式混合である。機械的混合工程によれば、原料としての分子結晶を機械的混合の熱で溶融させつつ、無機固体電解質と均一になるように混合することができる点や、混合の際に溶媒を使わなくて済むことによって空隙率が十分に小さい複合電解質を得ることができる点で好適である。機械的混合の具体的態様としては、分子結晶の製造方法における機械的混合工程の説明を適用することができる。

[0098] 無機固体電解質と分子結晶とを混合する際の配合比は、無機固体電解質及び分子結晶の種類等に応じて設定すればよく、特に限定されない。イオン伝導性と成形性とをバランス良く改善する観点から、無機固体電解質と分子結晶との配合比は、体積比で、無機固体電解質：分子結晶＝１：９９～９９：１となるようにすることが好ましく、５：９５～９５：２となるようにすることがより好ましく、１５：８５～９０：１０となるようにすることが更に好ましく、２５：７５～９０：１０となるようにすることがより更に好ましく、３０：７０～９０：１０となるようにすることが一層好ましく、３５：６５～９０：１０となるようにすることがより一層好ましい。

[0099] ＜加熱工程＞

加熱工程では、上記の混合工程の実施後に、混合工程により得られた無機固体電解質と分子結晶との混合物を加熱する。この加熱工程により、無機固体電解質の隙間が分子結晶で充填されることによって空隙率を小さくでき、その結果、界面抵抗が小さくなり、イオン伝導性に優れた複合電解質を得ることができるものと考えられる。

[0100] 加熱工程では、混合工程により得られた混合物（典型的には粒子状）をそのまま用いて加熱を行ってもよい。あるいは、無機固体電解質と分子結晶との混合物を成形し、これにより得られた成形体を加熱してもよい。成形体を加熱する場合、成形方法は特に限定されず、押出成形や射出成形、加圧成形、鋳込み成形、モールドキャスト成形、テープ成形等の公知の方法を採用することができる。これらのうち、複合電解質の空隙率をできるだけ小さくでき、イオン伝導パスが形成されやすい点において、加圧成形により成形体を得ることが好ましい。成形体の形状は特に限定されず、適用する蓄電デバイスの形状に応じて適宜設定され得る。成形体の形状は、例えば矩形状、円形状である。

[0101] 無機固体電解質と分子結晶との混合物を加熱する際の加熱温度は、原料に用いる無機固体電解質及び分子結晶の種類等に応じて適宜設定することができる。無機固体電解質の隙間を分子結晶で充填し、空隙率が小さい複合電解質（すなわち固体電解質）を得る観点から、加熱時に混合物から分子結晶が染み出ない程度の温度で混合物を加熱することが好ましい。

[0102] 具体的には、複合電解質の製造時における加熱工程では、分子結晶の融点（例えば、（Ａ）有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む分子結晶の場合、原料となる（Ａ）有機物とアルカリ金属塩との混合物の融点）又はその近傍の温度で、無機固体電解質と分子結晶との混合物を加熱することが好ましい。無機固体電解質と分子結晶との混合物において、無機固体電解質の隙間が分子結晶で充填された状態を保持する観点から、分子結晶の融点をＭｒ（単位：℃）と表すと、無機固体電解質と分子結晶との混合物の加熱温度については、（Ｍｒ±１５）℃の範囲とすることが好ましく、（Ｍｒ±１０）℃の範囲とすることが好ましい。

[0103] 加熱時間は、例えば１～７２時間であり、好ましくは２～４８時間、より好ましくは５～３６時間である。また、加熱処理は常圧下で行ってもよく、加圧下あるいは減圧下で行ってもよい。加熱後に混合物の温度を低下させる場合には、混合物を徐々に冷却（例えば空冷）してもよいし、冷却器等を用

いて急速に冷却してもよい。なお、加熱後の混合物が成形体である場合には、その成形体をそのまま蓄電デバイスの固体電解質層として用いてもよい。また、複数の成形体を積層して蓄電デバイスの固体電解質層を形成するようにしてもよい。本開示の複合電解質を成形体として得る場合、その成形体の厚みは、例えば５～５，０００μｍであり、好ましくは５～３，５００μｍ、より好ましくは１０～３，０００μｍである。

[0104] 上記のようにして得られる複合電解質は高いイオン伝導性を示す。したがって、本開示の複合電解質を蓄電デバイスの電解質材料として用いることにより、イオン伝導性の高い蓄電デバイスを得ることができる。具体的には、本開示の複合電解質からなる厚み１，０００μｍ程度（具体的には、１，０００±５０μｍ）の成形体につき、交流インピーダンス法を用いて２５℃で測定されるイオン伝導度が、１×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましい。優れた性能の蓄電デバイスを得る観点から、同条件におけるイオン伝導度は、２×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ以上であることがより好ましく、５×１０$^{-6}$Ｓ／ｃｍ以上であることが更に好ましい。イオン伝導度は、交流インピーダンス測定により行うことができる。測定方法の詳細は、後述する実施例に記載の方法に従う。

[0105] ≪蓄電デバイス≫

本開示の蓄電デバイス（以下、「本デバイス」ともいう。）は、本開示の複合電解質を備える。本デバイスとしては、二次電池、キャパシタ等が挙げられる。本デバイスが二次電池である場合、その一態様は全固体電池であり、イオン伝導性に優れる点でリチウムイオン二次電池又はナトリウムイオン二次電池が好ましい。

[0106] 本デバイスの一態様である全固体二次電池について説明する。全固体二次電池は、正極及び負極からなる電極と、固体電解質層とを備える積層体であり、固体電解質層と電極とが接するように正極と負極との間に固体電解質層が配置されている。正極及び負極を構成する材料は特に限定されず、二次電池の電極材料として公知の材料から適宜選択して使用することができる。例

えば、リチウムイオン二次電池の場合、正極集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔を用いることができる。負極集電体としては、銅箔やリチウム箔等の金属箔を用いることができる。

[0107] 全固体二次電池において、固体電解質層は本開示の複合電解質（すなわち、無機固体電解質と分子結晶とを含む複合電解質）により形成されている。固体電解質層の厚みは特に限定されず、二次電池の用途等に応じて適宜設定できる。固体電解質層の厚みは、例えば５～５，０００μｍであり、好ましくは５～３，５００μｍであり、より好ましくは１０～３，０００μｍである。

[0108] 全固体二次電池を製造する方法は特に限定されず、電池構造等に応じて公知の方法を適宜採用することができる。例えば、本開示の複合電解質により形成された固体電解質層を正極と負極で挟み込み、好ましくは接合のための加圧処理を行うことにより、正極、固体電解質層及び負極を備える積層体を製造してもよい。あるいは、粒子状の複合電解質を含む電解質材料を正極と負極で挟み込むようにして容器内に収容し、その収容体に対し、上述した複合電解質を得るための加熱処理を行い、好ましくは接合のための加圧処理を行うことにより、正極、固体電解質層及び負極を備える積層体を製造してもよい。正極、固体電解質層及び負極を備える積層体は、通常、ケースに収容されて二次電池として使用される。

[0109] なお、本デバイスにおけるイオン伝導のキャリアは特に限定されない。また、本デバイスはキャパシタであってもよい。キャパシタの一態様としては、陽極体と陰極体と固体電解質層とを備え、固体電解質層と電極とが接するように陽極体と陰極体との間に固体電解質層が配置された構成が挙げられる。

[0110] 本開示の複合電解質を用いて形成された固体電解質層を備える蓄電デバイスは種々の用途に適用することができる。具体的には、例えば、携帯電話機やパソコン、スマートフォン、ゲーム機器、ウェアラブル端末等の各種モバイル機器；電気自動車やハイブリッド車、ロボット、ドローン等の各種移動

体；デジタルカメラ、ビデオカメラ、音楽プレーヤー、電動工具、家電製品等の各種電気・電子機器；等における動力源として使用することができる。

実施例

[0111] 以下、実施例に基づいて本開示を具体的に説明する。なお、本開示はこれらの実施例により限定されるものではない。以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り、それぞれ「体積部」、「体積%」を意味する。

[0112] ≪無機固体電解質の製造及び物性値≫

［製造例１］

１．無機固体電解質ＩＳＥ－１の製造

表１の製造例１に示すモル比（Ｌｉ：Ｉｎ：Ｚｒ：Ｓｉ：Ｐ＝１．２５：０．２０：１．８０：０．０５：２．９５）となるように、供給成分として、層状リン酸ジルコニウム（$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$）を４．０００ｇ、水酸化ジルコニウムを０．４３２ｇ、炭酸リチウム（富士フイルム和光純薬社製）を０．４１５ｇ、二酸化ケイ素（富士フイルム和光純薬社製）を０．０２７ｇ、酸化インジウム（富士フイルム和光純薬社製）を０．２５ｇ、それぞれ秤量して乳鉢に投入し、純水２５ｇを加えて湿式混合を行い、混合物を得た（混合工程）。得られた混合物を、１００℃で２時間乾燥した後、アルミナるつぼ（容量３０ｍＬ）に移し、５．５時間かけて１，２５０℃まで昇温し、５時間保持して焼成を行った（焼成工程）。その後、室温（２５℃）まで放冷して、焼成物を得た。得られた焼成物を乳鉢で粉砕し、無機固体電解質ＩＳＥ－１を得た。なお、各製造例では、$Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$におけるｎの値は１．０であるものとした。

[0113] ２．粉末Ｘ線回折測定による結晶性の確認

得られた無機固体電解質ＩＳＥ－１について、Ｘ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス社製、Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ）を使用して粉末Ｘ線回折測定を行った。なお、Ｘ線源としてＣｕＫαを使用し、印加電圧を４０ｋＶ、電流を４０ｍＡとした。測定条件については、測定範囲を２θ＝１０－８０ｄｅｇ、走査速度を２．５ｄｅｇ／ｍｉｎ、ステップ角度を０．０１ｄｅｇ

とした。その結果、無機固体電解質ＩＳＥ－１の主結晶相は単斜晶系又は菱面体晶系の$LiZr_2P_3O_{12}$に帰属され、無機固体電解質ＩＳＥ－１はＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有することが確認された。

[0114] ３．体積基準メジアン径の測定

無機固体電解質ＩＳＥ－１について、１質量％の分散液となるように３０ｍＬのサンプル瓶中で純水により希釈した。希釈後の分散液に対して１ｋＨｚの超音波を１０分間照射した。超音波照射直後の分散液を測定試料として、レーザ回折・散乱式粒子径測定装置ＭＴ－３０００（マイクロトラック社製）を用いて、無機固体電解質ＩＳＥ－１の体積基準メジアン径（Ｄ５０）を室温（２５℃）で測定した。粒子径測定を２回行い、その平均値を無機固体電解質ＩＳＥ－１の体積基準メジアン径として採用した。無機固体電解質ＩＳＥ－１の体積基準メジアン径は１．４μｍであった。

[0115] ４．イオン伝導度の測定

ダイセット１１、上パンチ１２及び下パンチ１３からなるプレス用金型を用い（図１参照）、露点－４０℃以下のドライルームにて試料ペレットを作製した。まず、無機固体電解質ＩＳＥ－１を０．１５０ｇ含むダイセット１１を下パンチ１３に載せ、上パンチ１２をダイセット１１に載せた。油圧プレス機を用いて１０ＭＰａの加圧で１分間、無機固体電解質ＩＳＥ－１を圧縮し、直径１ｃｍ、厚み１０００μｍの円形状の試料ペレットを得た。次に、露点－４０℃以下のドライルームにて試料ペレットを全固体電池評価セル（宝泉社製、ＫＰ－ＳｏｌｉｄＣｅｌｌ）に封入した。

試料ペレットを封入した全固体電池評価セルを用いて、交流インピーダンス測定により、２５℃における抵抗値を測定した。取得した抵抗値を用いて、下記数式（１）によりイオン伝導度（σ）を算出した。

$$\sigma = L/(R \times S) \quad \cdots (1)$$

（数式（１）中、σはイオン伝導度（単位：Ｓ／ｃｍ）、Ｒは抵抗（単位：Ω）、Ｓは試料ペレットの断面積（単位：cm^2）、Ｌは電極間距離（単位：ｃｍ）をそれぞれ表す。）

無機固体電解質ＩＳＥ－１の２５℃におけるイオン伝導度（σ_{ISE}）は２．０×１０$^{-7}$Ｓ／ｃｍであった。

[0116] ５．空隙率の測定

イオン伝導度測定後の全固体電池評価セルを分解して、製造例１で得られた無機固体電解質ＩＳＥ－１を取り出した。膜厚計（ミツトヨ社製）を用いて無機固体電解質ＩＳＥ－１の厚み（Ｌ）を測定した結果、９２８μｍであった。また、下記数式（２）により、無機固体電解質ＩＳＥ－１の密度（D_{ISE}）を求めた。

$$D_{ISE}=M_{ISE}/(S_{ISE}\times L_{ISE}) \quad \cdots(2)$$

（数式（２）中、D_{ISE}は無機固体電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、M_{ISE}は無機固体電解質の質量（単位：ｇ）、S_{ISE}は電極と無機固体電解質との接触面積（単位：ｃｍ^{2}）、L_{ISE}は無機固体電解質の厚み（単位：ｃｍ）を表す。）

固体電解質ＩＳＥ－１はM_{ISE}＝０．０１５、S_{ISE}＝０．７８５であり、上記数式（２）により求めた密度（D_{ISE}）は２．０６（ｇ・ｃｍ$^{-3}$）であった。

上記で得られた無機固体電解質ＩＳＥ－１の密度（D_{ISE}）から、下記数式（３）により無機固体電解質ＩＳＥ－１の空隙率（ϕ_{ISE}）を求めた結果、３５％であった。

$$\phi_{ISE}=(1-D_{ISE}/D'_{ISE})\times 100 \quad \cdots(3)$$

（数式（３）中、ϕ_{ISE}は空隙率（単位：％）、D_{ISE}は無機固体電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、D'_{ISE}は無機固体電解質の理論密度（無機固体電解質ＩＳＥ－１の理論密度は３．１７、単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）を表す。）

なお、理論密度D'_{ISE}は、ＸＲＤ測定によって同定した結晶相の情報から下記数式（４）により求めた。

$$D'_{ISE}=N/V \quad \cdots(4)$$

（数式（４）中、Ｎは無機固体電解質の単位格子中の原子質量（単位：ｇ）、Ｖは無機固体電解質の単位格子の体積（単位：ｃｍ^{3}）を表す。）

無機固体電解質ＩＳＥ－１は、Ｎ＝４．７９×１０$^{-21}$、Ｖ＝１．５１×１０$^{-21}$であった。

[0117] ［製造例２～４］

原料の種類及び仕込み量を表１に記載したとおり変更した以外は、製造例１と同様の操作を行い、無機固体電解質（それぞれ、「無機固体電解質ＩＳＥ－２」、「無機固体電解質ＩＳＥ－３」、「無機固体電解質ＩＳＥ－４」とする）を得た。また、各製造例で得られた無機固体電解質ＩＳＥ－２、無機固体電解質ＩＳＥ－３及び無機固体電解質ＩＳＥ－４について、製造例１と同様にして体積基準メジアン径及びイオン伝導度（σ_{ISE}）を測定した。結果を表１に示した。また、無機固体電解質ＩＳＥ－２、無機固体電解質ＩＳＥ－３及び無機固体電解質ＩＳＥ－４について、製造例１と同様にして粉末Ｘ線回折測定を行った結果、無機固体電解質ＩＳＥ－２及び無機固体電解質ＩＳＥ－３の主結晶相は単斜晶系又は菱面体晶系の$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$に帰属され、無機固体電解質ＩＳＥ－４の主結晶相は単斜晶系又は菱面体晶系の$LiZr_2P_3O_{12}$に帰属された。これらの結果から、無機固体電解質ＩＳＥ－２、無機固体電解質ＩＳＥ－３及び無機固体電解質ＩＳＥ－４はＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有することが確認された。

[0118]

[表1]

製造例No.		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
無機固体電解質	略号	ISE-1	ISE-2	ISE-3	ISE-4
	組成式	$Li_{1.25}In_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.05}P_{2.95}O_{12}$	$Na_{3.40}Ti_{0.05}Zr_{1.95}Si_{2.40}P_{0.6}O_{12}$	$Na_{3.45}Al_{0.05}Zr_{1.95}Si_{2.40}P_{0.6}O_{12}$	$Li_{1.2}Al_{0.15}Zr_{1.85}Si_{0.05}P_{2.95}O_{12}$
仕込み（モル比）	[Li]	1.25	-	-	1.2
	[Na]	-	3.40	3.45	-
	[In]	0.20	-	-	-
	[Ti]	-	0.05	-	-
	[Al]	-	-	0.05	0.15
	[Zr]	1.80	1.95	1.95	1.85
	[Si]	0.05	2.40	2.40	0.05
	[P]	2.95	0.60	0.60	2.95
製造条件	焼成温度(℃)	1,250	1,250	1,250	1,300
無機固体電解質の空隙率 ϕ_{ISE}(%)		35	45	41	39
物性値	体積基準メジアン径（μm）	1.4	2.9	2.8	8.3
	25℃イオン伝導度 σ_{ISE} (S/cm)	2.0×10^{-7}	1.0×10^{-6}	1.9×10^{-6}	9.7×10^{-8}

[0119] ≪有機固体電解質の製造及び物性値≫

[製造例５]

１．分子結晶（有機固体電解質ＯＳＥ－１）の製造

露点－４０℃以下のドライルームにて、有機分子としてスクシノニトリル（東京化成工業社製）０．１６１６ｇと、アルカリ金属塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（関東化学社製）０．１３８４ｇを、表２の製造例５に示すモル比（有機分子：アルカリ金属塩＝２：１）となるように量り取り、乳鉢を用いて室温（２５℃）で５分間機械的に混合し、混合物を得た（機械的混合工程）。混合物の融点について、示差走査熱量計（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、ＤＳＣ２５０、測定雰囲気：窒素雰囲気下）を用い、毎分１０℃の昇温速度で測定を行ったところ、６０℃にて大きな吸熱ピーク（融点）が観測された。

混合物をバイアル瓶に移して、設定温度８０℃のマグネチックスターラーで１時間撹拌し、均一に溶解したことを確認した（加熱工程）。その後、得られた溶融物を室温まで放冷し、白色固体を得た。

[0120] ２．粉末Ｘ線回折測定による結晶性の確認

得られた白色固体について、Ｘ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス社製、Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ）を使用して粉末Ｘ線回折測定を行った。なお、Ｘ線源としてＣｕＫαを使用し、印加電圧を４０ｋＶ、電流を４０ｍＡとした。測定範囲は２θ＝５－６０ｄｅｇ、走査速度は２．３ｄｅｇ／ｍｉｎ、ステップ角度は０．０２ｄｅｇとした。測定範囲の角度において鋭いピークを有するＸ線回折スペクトルが観測された場合、その測定試料（白色固体）は結晶性を有することを示す。したがって、測定範囲の角度において鋭いピークを有し、かつ原料として用いた有機分子及びアルカリ金属塩のそれぞれとは異なるＸ線回折スペクトルが得られた場合には、有機分子とアルカリ金属塩から構成される分子結晶が生成したと判断した。なお、原料として用いた有機分子が室温で液体である場合は、リチウム塩とは異なるＸ線回折スペクトルが観測された場合に、リチウム塩と有機分子から構成される分子結晶が生成したと判断した。

上記により得られた白色固体につき、粉末Ｘ線回折測定を行った結果、測

定範囲の角度において鋭いピークを有し、かつ原料とは異なるＸ線回折スペクトルが観測された。このことから、得られた白色固体は結晶性を有する、すなわち有機分子とアルカリ金属塩から構成される分子結晶（これを「有機固体電解質ＯＳＥ－１」とする）であることを確認した。

[0121] ３．イオン伝導度の測定

図１に示すプレス用金型１０を用い、露点－４０℃以下のドライルームにて試料ペレットを作製した。まず、白色固体（有機固体電解質ＯＳＥ－１）０．０２００ｇを含むダイセット１１を下パンチに載せ、上パンチ１３をダイセット１１に載せた。油圧プレス機を用いて１０ＭＰａの加圧で１分間、白色固体を圧縮し、直径１ｃｍ、厚み２００μｍの円形状の試料ペレットを得た。次に、露点－４０℃以下のドライルームにて試料ペレットを全固体電池評価セル（宝泉社製、ＫＰ－ＳｏｌｉｄＣｅｌｌ）に封入した。

試料ペレットを封入した全固体電池評価セルを用いて、イオン伝導度の測定を行った。イオン伝導度の測定では、まず、試料ペレットを封入した密閉セルを４０℃（表２中の熱処理温度に対応）の恒温槽で熱処理しながら、交流インピーダンス測定により抵抗値を測定した。抵抗値が一定となった時点で熱処理を終了した。次に、交流インピーダンス測定により、２５℃における抵抗値を測定した。取得した抵抗値を用いて、上記数式（３）によりイオン伝導度（σ）を算出した。なお、イオン伝導度算出のための交流インピーダンス測定は、恒温槽によりセルを測定温度で２時間保持した後に実施した。

有機固体電解質ＯＳＥ－１の２５℃におけるイオン伝導度（σ_{OSE}）は３．９×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍであった。

[0122] ４．空隙率の測定

イオン伝導度測定後の全固体電池評価セルを分解して、製造例５で得られた有機固体電解質ＯＳＥ－１を取り出した。膜厚計（ミツトヨ社製）を用いて有機固体電解質ＯＳＥ－１の厚み（L_{OSE}）を測定した結果、１７１μｍであった。また、下記数式（５）により、有機固体電解質の密度（D_{OSE}）を求

めた。

$D_{OSE}=M_{OSE}/(S_{OSE}\times L_{OSE})$　…（５）

（数式（５）中、D_{OSE}は有機固体電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、M_{OSE}は有機固体電解質の質量（単位：ｇ）、Ｓは電極と有機固体電解質との接触面積（単位：ｃｍ^{2}）、L_{OSE}は有機固体電解質の厚み（単位：ｃｍ）を表す。）

有機固体電解質ＯＳＥ－１はM_{OSE}＝０．００２、S_{OSE}＝０．７８５であり、上記数式（５）により求めた密度（D_{OSE}）は１．４９（ｇ・ｃｍ$^{-3}$）であった。

上記で得られた有機固体電解質ＯＳＥ－１の密度（D_{OSE}）から、下記数式（６）により有機固体電解質ＯＳＥ－１の空隙率（ϕ_{OSE}）を求めた結果、０％であった。

$\phi_{OSE}=(1-D_{OSE}/D'_{OSE})\times 100$　…（６）

（数式（６）中、ϕ_{OSE}は空隙率（単位：％）、D_{OSE}は有機固体電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、D'_{OSE}は有機固体電解質の理論密度を表す。）

なお、理論密度D'_{OSE}は、ＸＲＤ測定によって同定した結晶相の情報から下記数式（７）により求めた。

$D'_{OSE}=N/V$　…（７）

（数式（７）中、Ｎは有機固体電解質の単位格子中の原子質量（単位：ｇ）、Ｖは有機固体電解質の単位格子の体積（単位：ｃｍ^{3}）を表す。）

有機固体電解質ＯＳＥ－１は、Ｎ＝１．１５×１０$^{-21}$、Ｖ＝７．７１×１０$^{-22}$であり、有機固体電解質ＯＳＥ－１の理論密度は１．４９（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）であった。

[0123] ［製造例６～７］

原料の種類及び仕込み量、並びに加熱工程における混合物の加熱温度を表２に記載したとおり変更した以外は、製造例５と同様の操作を行い、白色固体を得た。

各製造例で得られた白色固体につき、製造例５と同様に粉末Ｘ線回折測定

を行った結果、測定範囲の角度において鋭いピークを有し、かつ原料とは異なるＸ線回折スペクトルが観測されたことから、いずれの白色固体も、有機分子とアルカリ金属塩とから構成される分子結晶（それぞれ、「有機固体電解質ＯＳＥ－２」、「有機固体電解質ＯＳＥ－３」、「有機固体電解質ＯＳＥ－４」とする）であることを確認した。

また、各製造例の白色固体（有機固体電解質ＯＳＥ－２、有機固体電解質ＯＳＥ－３、有機固体電解質ＯＳＥ－４）を用い、熱処理温度を表２に記載のとおりとして、２５℃におけるイオン伝導度（σ_{OSE}）を測定した。機械的混合工程により得られた有機分子とアルカリ金属塩との混合物の融点の測定結果とともに、イオン伝導度（σ_{OSE}）の測定結果を表２に示した。また、イオン伝導度の測定後、製造例５と同様の方法により有機固体電解質の空隙率を測定した結果、有機固体電解質ＯＳＥ－２、ＯＳＥ－３の空隙率（ϕ_{OSE}）はいずれも０％であった。

[0124]

[表2]

製造例No.			製造例5	製造例6	製造例7
有機固体電解質	略号		OSE-1	OSE-2	OSE-3
	組成式		$Li(FSI)(SN)_2$	$Na(FSI)(SL)_3$	$(Na)_2(FSI)_2(AdN)$
	有機分子（質量部）	SN	100.0	100.0	100.0
		SL			
		AdN			
	アルカリ金属塩（質量部）	LiFSI	116.8	55.8	371.7
		NaFSI			
	有機分子/アルカリ金属塩(モル比)		2.0	3.0	0.5
製造条件	機械的混合工程	有無	あり	あり	あり
		温度 (℃)	25	25	25
		融点 (℃)	60	70	45
	加熱工程	有無	あり	あり	あり
		温度 (℃)	80	85	60
	有機固体電解質の空隙率 ϕ_{OSE} (%)		0	0	0
物性値	イオン伝導度測定	熱処理温度 (℃)	40	60	35
		25℃イオン伝導度 σ_{OSE} (S/cm)	3.9×10^{-5}	2.3×10^{-8}	1.3×10^{-7}

[0125] 表２において用いた化合物の詳細を以下に示す。

・ＳＮ：スクシノニトリル〔東京化成工業社製〕

・ＳＬ：スルホラン〔東京化成工業社製〕

・ＡｄＮ：アジポニトリル〔富士フイルム和光純薬社製〕

・ＬｉＦＳＩ：リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド〔関東化学社製〕

・ＮａＦＳＩ：ナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド〔富士フイルム和光純薬社製〕

[0126] ≪複合電解質の製造及び評価≫

［実施例１］

１．複合電解質ＨＳＥ－１の製造

露点－４０℃以下のドライルームにて、表３の実施例１に示す量比（無機固体電解質：有機固体電解質＝５０：５０体積%）となるように、$Li_{1.25}In_{0.2}Zr_{1.8}Si_{0.05}P_{2.95}O_{12}$（製造例１で得られた無機固体電解質ＩＳＥ－１）０．２００ｇと、Ｌｉ（ＦＳＩ）（ＳＮ）$_2$（製造例５で得られた有機固体電解質ＯＳＥ－１）０．０９３８ｇを各々秤量し、乳鉢を用いて室温（２５℃）で機械的に混合して混合物を得た（混合工程）。

図１に示すプレス用金型１０を用い、露点－４０℃以下のドライルームにて、無機固体電解質と有機固体電解質との混合物からなる試料ペレットを以下の手順により作製した。

まず、混合物を０．１５０ｇ含むダイセット１１を下パンチ１３に載せ、上パンチ１２をダイセット１１に載せた。油圧プレス機を用いて１０ＭＰａの加圧で１分間、混合物を圧縮し、直径１ｃｍ、厚み１，０００μｍの円形状の試料ペレットを得た。

次に、露点－４０℃以下のドライルームにて試料ペレットを全固体電池評価セル（宝泉社製、ＫＰ－ＳｏｌｉｄＣｅｌｌ）に封入して密閉した。試料ペレットを封入した全固体電池評価セルを５５℃（表３中の加熱工程における温度に対応）の恒温槽で熱処理し（加熱工程）、熱処理しながら、交流インピーダンス測定により抵抗値を測定した。抵抗値が一定となった時点で熱処理を終了し、２５℃まで空冷することで、複合電解質（これを複合電解質ＨＳＥ－１とする）を得た。

[0127] ２．評価

（１）イオン伝導度の測定

複合電解質ＨＳＥ－１について、製造例１と同様の方法により２５℃にお

けるイオン伝導度（σ_{SE}）の測定を行った。その結果、１．９×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍであった。

[0128] （２）空隙率の測定

イオン伝導度測定後の全固体電池評価セルを分解して、実施例１で得られた複合電解質ＨＳＥ－１を取り出した。膜厚計（ミツトヨ社製）を用いて複合電解質の厚み（L_{SE}）を測定した結果、８１９μｍであった。また、下記数式（８）により、複合電解質ＨＳＥ－１の密度（D_{SE}）を求めた。

$$D_{SE}=M_{SE}/(S_{SE}\times L_{SE}) \quad \cdots(8)$$

（数式（８）中、D_{SE}は複合電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、M_{SE}は複合電解質の質量（単位：ｇ）、S_{SE}は電極と複合電解質との接触面積（単位：ｃｍ^{2}）、L_{SE}は複合電解質の厚み（単位：ｃｍ）を表す。）

実施例１で得られた複合電解質ＨＳＥ－１は、M_{SE}＝０．０１５、S_{SE}＝０．７８５であり、上記数式（８）により求めた密度（D_{SE}）は２．３３（ｇ・ｃｍ$^{-3}$）であった。

上記で得られた複合電解質の密度（D_{SE}）から、下記数式（９）により、実施例１で得られた複合電解質ＨＳＥ－１の空隙率（ϕ_{SE}）を求めた結果、０％であった。

$$\phi_{SE}=(1-D_{SE}/D'_{SE})\times 100 \quad \cdots(9)$$

（数式（９）中、ϕ_{SE}は空隙率（単位：％）、D_{SE}は複合電解質の密度（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）、D'_{SE}は複合電解質の理論密度を表す。）

なお、空隙率測定における理論密度D'_{SE}は、各固体電解質（無機固体電解質及び有機固体電解質）の理論密度を各成分の質量比率で乗じた値の合計値とした。実施例１で得られた複合電解質ＨＳＥ－１の理論密度D'_{SE}は２．３３（単位：ｇ・ｃｍ$^{-3}$）であった。

[0129] ［実施例２～７、比較例１～３］

原料の種類、仕込み量及び加熱工程における温度を表３に記載のとおり変更した以外は、実施例１と同様の操作を行い、複合電解質ＨＳＥ－１～ＨＳＥ－１０をそれぞれ得た。また、得られた複合電解質ＨＳＥ－１～ＨＳＥ－

１０について、実施例１と同様の方法によりイオン伝導度（σ_{SE}）及び空隙率（ϕ_{SE}）を測定した。結果を表３に示した。

[0130] [表3]

実施例・比較例No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
複合電解質	略号		HSE-1	HSE-2	HSE-3	HSE-4	HSE-5	HSE-6	HSE-7	HSE-8	HSE-9	HSE-10
	成分	無機固体電解質	ISE-1	ISE-1	ISE-1	ISE-2	ISE-2	ISE-3	ISE-4	ISE-1	ISE-1	ISE-2
		有機固体電解質	OSE-1	OSE-1	OSE-1	OSE-2	OSE-3	OSE-2	OSE-1	OSE-1	OSE-1	OSE-2
		無機固体電解質の比率（体積%）	50%	35%	65%	75%	75%	75%	50%	65%	65%	75%
製造条件	加熱工程	温度（℃）	55	55	55	80	45	80	55	25	40	60
		時間(h)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
複合電解質の空隙率 ϕ_{SE}(%)			0%	0%	5%	8%	0%	6%	0%	26%	20%	22%
評価結果	25℃イオン伝導度 σ_{SE}(S/cm)		1.9×10^{-4}	2.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.6×10^{-5}	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-5}	6.7×10^{-5}	4.7×10^{-7}	2.2×10^{-6}	3.3×10^{-8}

[0131]≪評価結果≫

表３の結果から明らかなように、有機固体電解質として分子結晶を用いて製造し、かつ空隙率が１５％以下の実施例１～７の複合電解質は、空隙率が１５％超の比較例１～３の複合電解質に比べて、いずれもイオン伝導度が高く、良好であった。実施例１～７の複合電解質がこのように優れたイオン伝導性を示した理由としては、無機固体電解質の粒子同士の隙間を有機固体電解質である分子結晶が埋めることによってイオン伝導パスが形成されたことによるものと考えられる。

[0132] 以上の結果から、無機固体電解質と分子結晶（有機固体電解質）とを含有し、かつ空隙率が所定値以下である複合電解質は高いイオン伝導性を示すことが明らかとなった。

[0133] 本発明は、上記の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。したがって、上記教示に照らして様々な組み合わせや形態、更には、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下を含む他の組み合わせや形態をも、本発明の範疇や思想範囲に入るものと理解されるべきである。

符号の説明

[0134] １０…プレス用金型

請求の範囲

[請求項1] 無機固体電解質と有機固体電解質とを含有し、

前記有機固体電解質は分子結晶を含み、

空隙率が１５％以下である、複合電解質。

[請求項2] 前記無機固体電解質が、ＮＡＳＩＣＯＮ型結晶構造を有する酸化物を含む、請求項１に記載の複合電解質。

[請求項3] 前記ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物が、一般式：$Li_{1+x+y-z}M1_xZr_{2-x}M2_yM3_zP_{3-y-z}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ１はＦｅ、Ｉｎ又はＡｌを含み、Ｍ２はＳｉを含み、Ｍ３はWを含み、ｘ＞０、ｙ≧０、ｚ≧０かつｙ＋ｚ＞０を満たす）を含む、請求項２に記載の複合電解質。

[請求項4] 前記ＮＡＳＩＣＯＮ型の結晶構造を有する酸化物が、一般式：$Na_{3+2x+y+\alpha}M4_xM5_yM6_zZr_{2-x-y-z}Si_{2+\alpha}P_{1-\alpha}O_{12}$で表される固体電解質（ただし、Ｍ４は２価の陽イオンとなる元素を含み、Ｍ５はＡｌを含みかつＡｌ以外の３価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、Ｍ６はＴｉを含みかつＴｉ、Ｚｒ及びＳｉ以外の４価の陽イオンとなる元素を含んでいてもよく、ｘ≧０、ｙ≧０、ｚ≧０かつｘ＋ｙ＋ｚ＞０を満たし、α＞０を満たす）を含む、請求項２に記載の複合電解質。

[請求項5] 前記分子結晶が、有機分子とアルカリ金属塩とを構成単位として含む、請求項１に記載の複合電解質。

[請求項6] 前記有機分子の１分子あたりの炭素原子数が６以下である、請求項５に記載の複合電解質。

[請求項7] 前記アルカリ金属塩がイミド系アルカリ金属塩を含む、請求項５に記載の複合電解質。

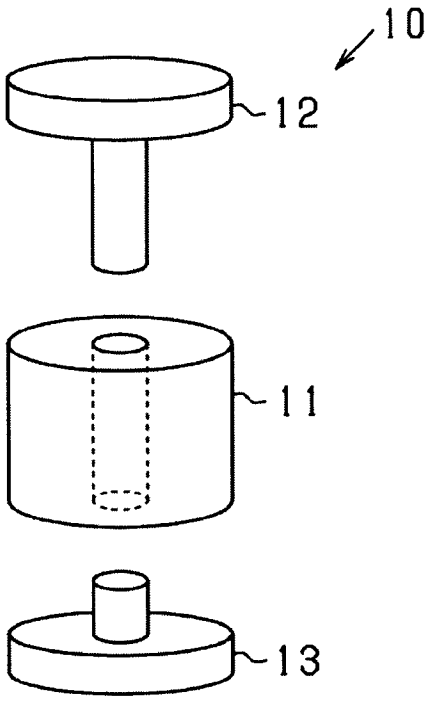
[請求項8] 前記有機分子が、硫黄原子、酸素原子、窒素原子及びリン原子よりなる群から選択される少なくとも１種の原子を有する、請求項５に記載の複合電解質。

[請求項9] 前記有機分子が、スルホン及びニトリルよりなる群から選択される少なくとも１種である、請求項５に記載の複合電解質。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか一項に記載の複合電解質を備える、蓄電デバイス。

WO 2025/005091 PCT/JP2024/023035

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/06(2006.01)i; ***H01B 1/08***(2006.01)i; ***H01G 11/56***(2013.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i
FI: H01B1/06 A; H01B1/08; H01M10/0562; H01G11/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/06; H01B1/08; H01G11/56; 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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
A	CN 112531204 A (SHANGHAI INST SPACE POWER SOURCES) 19 March 2021 (2021-03-19) entire text, all drawings	1-10
A	CN 115498255 A (UESTC) 20 December 2022 (2022-12-20) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2017-511591 A (UNIV TEMPLE) 20 April 2017 (2017-04-20) entire text, all drawings	1-10

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
27 August 2024	**10 September 2024**
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/JP2024/023035

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112531204 A	19 March 2021	(Family: none)	
CN 115498255 A	20 December 2022	US 2024/0120526 A1 entire text, all drawings	
JP 2017-511591 A	20 April 2017	US 2017/0179524 A1 entire text, all drawings WO 2015/148300 A1 CA 2944008 A1 KR 10-2016-0138207 A CN 106463691 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023035

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 1/06(2006.01)i; H01B 1/08(2006.01)i; H01G 11/56(2013.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i
FI: H01B1/06 A; H01B1/08; H01M10/0562; H01G11/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B1/06; H01B1/08; H01G11/56; 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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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
A	CN 112531204 A (SHANGHAI INSTITUTE OF SPACE POWER-SOURCES) 19.03.2021 (2021-03-19) 全文,全図	1-10
A	CN 115498255 A (UESTC) 20.12.2022 (2022-12-20) 全文,全図	1-10
A	JP 2017-511591 A (テンプル ユニヴァーシティ　オブ ザ コモンウェルス システム オブ ハイアー エデュケーション) 20.04.2017 (2017-04-20) 全文,全図	1-10

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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	国際調査報告の発送日
27.08.2024	10.09.2024

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）

遠藤　尊志 5G 3052

電話番号 03-3581-1101 内線 3524

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/JP2024/023035

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 112531204 A	19.03.2021	（ファミリーなし）	
CN 115498255 A	20.12.2022	US 2024/0120526 A1 全文,全図	
JP 2017-511591 A	20.04.2017	US 2017/0179524 A1 全文,全図 WO 2015/148300 A1 CA 2944008 A1 KR 10-2016-0138207 A CN 106463691 A	