(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
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/181827 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/013486

(22) 国際出願日： 2018年3月29日(29.03.2018)

(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 2017-066604 2017年3月30日(30.03.2017) JP

(71) 出願人：ＴＤＫ株式会社(**TDK CORPORATION**) [JP/JP]；〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：佐々木 孝(**SASAKI Takashi**)；〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 上野 哲也(**UENO Tetsuya**)；〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 磯道 岳歩(**ISOMICHI Gakuho**)；〒1080023 東京都港区芝浦三丁目９番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP).

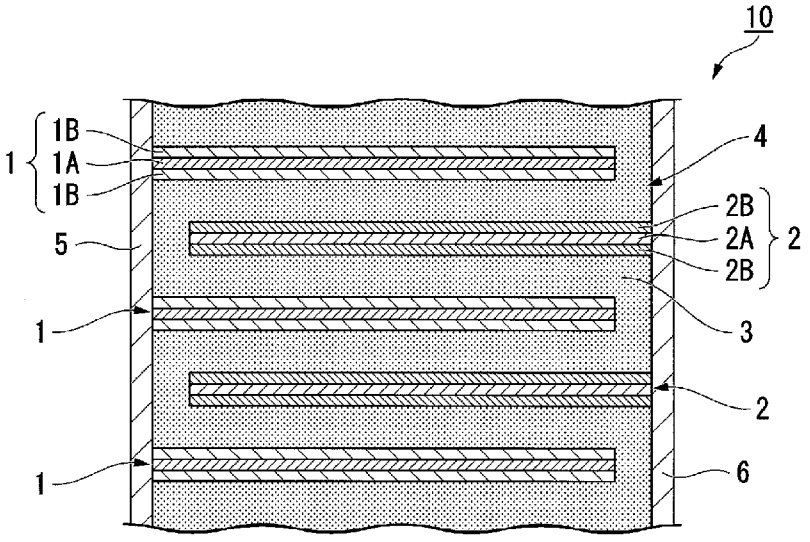
(74) 代理人：棚井 澄雄，外 (**TANAI Sumio** et al.)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, 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,

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電解質及び全固体リチウムイオン二次電池



(57) **Abstract:** This solid electrolyte is a zirconium phosphate-based solid electrolyte wherein a portion of the phosphorus or zirconium constituting the solid electrolyte is substituted with an element capable of changing valency.

(57) 要約：この固体電解質は、リン酸ジルコニウム系の固体電解質であって、前記固体電解質を構成するリン又はジルコニウムの一部が、価数変化できる元素によって置換されている。

［続葉有］

WO 2018/181827 A1

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 ： 固体電解質及び全固体リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質及び全固体リチウムイオン二次電池に関する。

本願は、２０１７年３月３０日に、日本に出願された特願２０１７－０６６６０４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電池の電解質として、難燃性のポリマー電解質やイオン液体を用いることが検討されている。しかし、どちらの電解質も有機物を含む。このことから、これら材料を用いた電池においては、液漏れや液の枯渇等についての不安は拭いさることは難しい。

[0003] 一方、電解質としてセラミックスを用いる全固体リチウムイオン二次電池は、本質的に不燃であり、安全性が高く、液漏れや液の枯渇等についての不安も払しょくできる。このため全固体リチウムイオン二次電池は、近年注目されている。

[0004] 全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質として、種々の材料が報告されている。例えば、特許文献１には固体電解質として$LiZr_2(PO_4)_3$を用いることができることが記載されている。一方で、$LiZr_2(PO_4)_3$は６０℃以下の温度でイオン伝導率の低い結晶構造に変化し、イオン伝導性が低下するという問題がある。

[0005] また特許文献２及び３には、$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をＣａ等の価数変化しにくい元素で置換することが記載されている。一部の元素を置換することで、結晶の安定相が変化し、室温でもイオン伝導性の高い菱面体晶が維持される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１６－５１５３９号公報

特許文献2：特開２０１５－６５０２２号公報

特許文献3：特開２０１５－７６３２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記のような場合、価数変化しにくい元素に置換した場合は、固体電解質中のＬｉ量が変動した際に、電子的な絶縁性を保てなくなる。その結果、自己放電が生じ、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量が低下する。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性の高い結晶構造を維持し、Ｌｉ量が変動した際にも電子的な絶縁性が維持できる固体電解質を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた。

その結果、リン酸ジルコニウム系の固体電解質の一部を価数変化ができる元素で置換することで、充放電時の電荷補償にジルコニウムや酸素が構成する準位が利用されることを抑制でき、電子的な絶縁性を維持できることを見出した。すなわち、上記課題を解決するために、以下の手段を提供する。

[0010] （１）本発明の第１の態様にかかる固体電解質は、リン酸ジルコニウム系の固体電解質であって、前記固体電解質を構成するリン又はジルコニウムの一部が、価数変化できる元素によって置換されている。

[0011] 上記固体電解質は下記の特徴を好ましく有する。これら特徴は互いに組み合わせることも好ましい。

（２）上記態様にかかる固体電解質において、前記価数変化できる元素が、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗ、Ｇｅ、Ｓｅからなる群から選択される少なくとも一つであってもよい。

[0012] （３）上記態様にかかる固体電解質を構成するジルコニウムの一部が、Ｖ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なく

とも一つと置換されている、又は、固体電解質を構成するリンの一部がＧｅ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅからなる群から選択される少なくとも一つと置換されているいずれかの構成でもよい。

[0013] （４）上記態様にかかる固体電解質を構成するジルコニウムの一部が、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なくとも一つと置換している、又は、固体電解質を構成するリンの一部が、Ｇｅ、Ｍｏ、Ｓｂ、Ｗ、Ｂｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｖからなる群から選択される少なくとも一つと置換しているいずれかの構成でもよい。

[0014] （５）上記態様にかかる固体電解質は、一般式$Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$で表記される化合物を含み、前記Ｍ１はＭｎ、Ｎｉからなる群から選択される少なくとも一つであり、前記Ｍ１におけるＭｎの含有量をy_{Mn}、Ｎｉの含有量をy_{Ni}とした場合に、$0 \leqq y_{Mn} < 1$、$0 \leqq y_{Ni} < 1$、$1+2y_{Ni}-z \leqq x \leqq 1+2y_{Mn}+3y_{Ni}+5z$、$0 \leqq y < 1$及び$0 \leqq z < 1.5$を満たしてもよい。

[0015] （６）第２の態様にかかる全固体リチウムイオン二次電池は、上記態様にかかる固体電解質を有する。

（７）上記全固体リチウムイオン二次電池は、一対の電極層と、この一対の電極層の間に設けられた前記固体電解質を有する固体電解質層とが、相対密度８０％以上であってもよい。

（８）上記第一の態様にかかる固体電解質は、前記一般式$Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$で表記される化合物のみからなってもよい。

発明の効果

[0016] 上記態様にかかる固体電解質は、イオン伝導性の高い結晶構造を維持でき、かつ、Ｌｉ量が変動した際にも電子的な絶縁性が維持できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の第１実施形態にかかる全固体リチウムイオン二次電池の好ましい例を示す概略断面模式図である。

[図2A]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示した図である。

[図2B]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数に対する、固体電解質の最高占有軌道（ＨＯＭＯ）－最低占有起動（ＬＵＭＯ）ギャップの大きさを示した図である。

[図2C]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の、固体電解質を構成するジルコニウム及びカルシウムの価数変化を示した図である。

[図2D]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示した図である。

[図3A]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化できる元素であるマンガンに置換した本実施形態にかかる固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示した図である。

[図3B]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化できる元素であるマンガンに置換した本実施形態にかかる固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示した図である。

[図3C]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化できる元素であるマンガンに置換した本実施形態にかかる固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びマンガンの価数変化を示した図である。

[図3D]固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化できる元素であるマンガンに置換した本実施形態にかかる固体電解質において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質３を構成する酸素の価数変化を示した

図である。

[図4]価数変化しにくい元素で置換した固体電解質のバンド構造の模式図である。

[図5]価数変化できる元素で置換した固体電解質のバンド構造の模式図である。

[図6A]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をニッケルに置換した$Li_{1+0.5x}Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を測定した図である。

[図6B]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をニッケルに置換した$Li_{1+0.5x}Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$において、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを測定した図である。

[図6C]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をニッケルに置換した$Li_{1+0.5x}Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びニッケルの価数変化を測定した図である。

[図6D]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をニッケルに置換した$Li_{1+0.5x}Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$において、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を測定した図である。

[図7A]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をバナジウムに置換した$Li_{1+0.5x}V_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を測定した図である。

[図7B]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をバナジウムに置換した$Li_{1+0.5x}V_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを測定した図である。

[図7C]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をバナジウムに置換した$Li_{1+0.5x}V_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びバナジウムの価数変化を測定した図である。

[図7D]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をバナジウムに置換した$Li_{1+0.5x}V_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、Ｌｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を測定した図である。

[図8A]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をタンタルに置換した$Li_{1+0.5x}Ta_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を測定した図である。

[図8B]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をタンタルに置換した$Li_{1+0.5x}Ta_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを測定した図である。

[図8C]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をタンタルに置換した$Li_{1+0.5x}Ta_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びタンタルの価数変化を測定した図である。

[図8D]$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をタンタルに置換した$Li_{1+0.5x}Ta_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を測定した図である。

[図9A]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をタングステンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2W_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を測定した図である。

[図9B]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をタングステンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2W_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを測定した図である。

[図9C]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をタングステンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2W_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びタングステンの価数変化を測定した図である。

[図9D]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をタングステンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2W_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電

解質を構成する酸素の価数変化を測定した図である。

[図10A]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をマンガンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2Mn_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を測定した図である。

[図10B]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をマンガンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2Mn_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを測定した図である。

[図10C]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をマンガンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2Mn_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びマンガンの価数変化を測定した図である。

[図10D]$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をマンガンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2Mn_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の、組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を測定した図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好ましい実施形態及び好ましい例について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。したがって、図面に記載の各構成要素の寸法比率などは、同じであっても良いが、実際とは異なっていても良い。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

また以下の説明において、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、数や位置やサイズや量や種類や部材や寸法や組み合わせ等について、省略、追加、変更、置換、交換などが可能である。

[0019] ［全固体リチウムイオン二次電池］

全固体リチウムイオン二次電池は、少なくとも一つの第１電極層１と、少なくとも一つの第２電極層２と、上下に隣り合う第１電極層１と第２電極層２とに挟まれた固体電解質３とを有する。第１電極層１、固体電解質３及び

第２電極層２が順に積層されて、積層体４を構成する。第１電極層１は、それぞれが一端側（図では左側）に配設された端子電極５に接続され、第２電極層２は、それぞれが他端側（図では右側）に配設された、別の端子電極６に接続されている。すなわち、本例では、第１電極層１と第２電極層２は、互いに異なる２つの外部端子２０に接続し、互いに直接接触することなく固体電解質３内に埋め込まれている。

[0020] 第１電極層１と、第２電極層２は、いずれか一方が正極層として機能し、他方が負極層として機能する。 以下、理解を容易にするために、第１電極層１を正極層１とし、第２電極層２を負極層２とする。

[0021] 図１に示すように、正極層１と負極層２は、固体電解質３を介して交互に積層されている。正極層１と負極層２の間で、固体電解質３を介したリチウムイオンの授受により、全固体リチウムイオン二次電池１０の充放電が行われる。

[0022] 「固体電解質」

固体電解質３は、リン酸ジルコニウム系の固体電解質である。リン酸ジルコニウム系の固体電解質とは、リン、ジルコニウム、及び酸素が基本骨格の主となる部分を構成する固体電解質を意味する。前記固体電解質は、リン酸ジルコニウム系化合物又はその置換化合物を含んでも良く、実質的にリン酸ジルコニウム系化合物又はその置換化合物のみからなっても良い。前記リン酸ジルコニウム系化合物又はその置換化合物は、リン、ジルコニウム、及び酸素を、基本の構成元素として含むことが好ましい。固体電解質の、代表的な例が$LiZr_2(PO_4)_3$であり、リン酸ジルコニウム系の固体電解質の例は、この一部の元素を置換したものも含む。

[0023] 固体電解質３は、固体電解質を構成するリン又はジルコニウムの一部がその他の元素によって置換されている。固体電解質を構成する元素の一部が置換により変化すると、固体電解質３の結晶構造の安定状態が変化する。その結果、固体電解質３は室温付近でも三斜晶構造をとらずに、菱面体晶を維持できる。菱面体晶構造は、三斜晶構造よりリチウムイオンの伝導経路が多く

、イオン伝導性に優れる。

[0024] また本実施形態にかかる固体電解質３において、リン又はジルコニウムの一部と置換している元素は、価数変化できる元素である。価数変化できる元素により、固体電解質中のリン又はジルコニウムの一部を置換すると、充放電時の電荷補償に、基本骨格を構成するジルコニウムや酸素が有する電子が用いられることを抑制できるため、電子的な絶縁性を維持することができる。以下、具体的な例を基に説明する。

[0025] 図２Ａから２Ｄは、固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質中のLi量を変化させた時の特性を示した図である。具体的には、これら図は、一般式$Li_{1+0.5x}Ca_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$で表記される固体電解質の特性を示す。

[0026] 図２Ａから２Ｄにおいて、図２Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の、固体電解質の電位の変化を示す図である。図２Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する、固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図２Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の、固体電解質を構成するジルコニウム及びカルシウムの価数変化を示す図である。図２Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の、固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である。Ｚｒ１、Ｚｒ２、Ｚｒ３は、結晶構造上のジルコニウムが存在するサイトを意味する。

[0027] 図２Ｂに示すように、カルシウムで置換した場合は、組成式あたりのＬｉ数が２．０から僅かにずれただけで、固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップが急激に小さくなる。ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップが小さくなるということは、固体電解質が電子的な絶縁性を維持できなくなっていることを意味する。

[0028] ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップが急激に小さくなるのは、固体電解質の基本骨格を構成するジルコニウムや酸素の電子が、充放電時の電荷補償に利用されるためである。基本骨格を構成するジルコニウムや酸素の電子が電荷補償に利用されると、固体電解質内にキャリアが供給され、固体電解質は電子的

な絶縁性を維持できなくなる。

[0029] 固体電解質の基本骨格を構成するジルコニウムや酸素の電子が充放電時の電荷補償に利用されていることは、図２Ｃ及び図２Ｄから確認できる。図２ＣではＺｒ１の価数が、固体電解質中に含まれるＬｉ数が２．０を超えた辺りで急激に変化している。また図２Ｄでは酸素の価数が、固体電解質中に含まれるＬｉ数が２．０を下回った辺りから変化している。すなわち、ジルコニウムや酸素の電子が、充放電時の電荷補償に利用されていると言える。

[0030] 全固体リチウムイオン二次電池における固体電解質は、正極及び負極間のリチウムイオンの授受に寄与するものである。そして電子は、端子電極及び外部端子を介して正極及び負極間を移動する。固体電解質の電子的な絶縁性が維持できなくなると、端子電極及び外部端子を介して正極及び負極間を移動すべき電子が、固体電解質を通して移動してしまうため、外部回路との電子のやりとりを遮断しても全固体リチウムイオン二次電池は充電状態を維持できなくなる。

[0031] すなわち、固体電解質を構成するジルコニウムの一部を価数変化しにくい元素であるカルシウムに置換した固体電解質は、組成式あたりのＬｉ数が２．０近傍でしか電子的な絶縁性を維持できない。

[0032] これに対し、図３Ａから３Ｄは、本実施形態にかかる固体電解質３の特性を示した図である。固体電解質３は、ジルコニウムの一部が、価数変化ができるマンガンで置換されている。ここで示す固体電解質３は、一般式$Li_{1+0.5x}Mn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$で表記される。

[0033] 図３Ａから３Ｄにおいて、図３Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図３Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質３のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図３Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質３を構成するジルコニウム及びマンガンの価数変化を示す図である。図３Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質３を構成する酸素の価数変化を示す図である。

[0034] 図３Ｂに示すようにマンガンで置換した場合は、組成式あたりのＬｉ数が

０．７付近から２．４付近までの広い範囲において、固体電解質３が０．５ｅＶ以上のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを保っており、電子的な絶縁性を維持している。これは価数変化できる置換元素が充放電時の電荷補償に寄与し、固体電解質３の基本骨格を構成するジルコニウムや酸素の電子が充放電時の電荷補償に利用されることを抑制するためである。

[0035] 図３Ｃにおいて、マンガンの価数は大きく変化しているが、Ｚｒ１～Ｚｒ３の価数は大きく変動していない。また図３Ｄにおいて、酸素の価数も大きく変動していない。すなわち、価数変化するマンガンが電荷補償を担い、固体電解質３内にキャリアが供給されなくなるため、固体電解質３は電子的な絶縁性を維持できる。

[0036] この結果、本実施形態にかかる固体電解質３を用いた全固体リチウムイオン二次電池は、組成式あたりのＬｉ数が大きく変化しても、適切に動作する。また図３Ａに示すように、広い範囲のＬｉ数を利用できるため、電子的な絶縁性を維持できる。

[0037] 上述の内容は、固体電解質のバンド構造からは、以下のように説明できる。図４は、価数変化しにくい元素を置換した固体電解質のバンド構造の模式図である。図中、ＤＯＳは状態密度を示す。図４示すように、価数変化しにくい元素を置換した固体電解質は、価電子帯Ｖの中にＨＯＭＯ準位が存在し、伝導帯Ｃの中にＬＵＭＯ準位が存在する。ＨＯＭＯ準位には固体電解質の基本骨格を構成する酸素を含む電子軌道の準位が含まれ、ＬＵＭＯ準位には固体電解質の基本骨格を構成するジルコニウムを含む電子軌道の準位が含まれる。

[0038] 図４に示す固体電解質は、特定のＬｉ数（図２Ａ～２Ｄにおいては組成式あたりのＬｉ数が２．０）の際に、符号Ｌ０の位置にフェルミレベルが存在する。この状態では、ＨＯＭＯ準位とＬＵＭＯ準位の間にギャップが存在し、固体電解質は電子的な絶縁性を有する。

[0039] この状態から固体電解質にＬｉがさらに加わると、ＬＵＭＯ準位が電子を受け取り、フェルミレベルの位置は符号Ｌ０の位置から符号Ｌ１の位置まで

移動する。一方で、固体電解質からＬｉが抜けると、ＨＯＭＯ準位から電子が奪われる。すなわち、ＨＯＭＯ準位にホールが入り、フェルミレベルの位置が符号Ｌ０の位置から符号Ｌ２まで移動する。いずれの場合においても、バンド構造は金属的になる。その結果、固体電解質の電子的な絶縁性が急激に低下し（図２Ｂ）、使用できる組成式あたりのＬｉ数の範囲が狭くなる（図２Ａ）。

[0040] これに対し、図５は価数変化できる元素で置換した固体電解質３のバンド構造の模式図である。図５示すように、価数変化できる元素を置換した固体電解質は、価電子帯Ｖと伝導帯Ｃの間に、電子によって占有されていない非占有の非占有不純物準位３ａと電子によって占有された占有不純物準位３ｂの少なくとも一方を有する。すなわちこの場合は、価電子帯Ｖの中にＨＯＭＯ準位が存在せず、伝導帯Ｃの中にＬＵＭＯ準位が存在しない。

[0041] 図５に示すように、符号Ｌ０の位置にフェルミレベルが存在する状態から固体電解質にＬｉが入ると、非占有不純物準位３ａがまず還元され、非占有不純物準位３ａに電子が入る（フェルミレベルの位置が符号Ｌ０から符号Ｌ１’に移る）。一方で、符号Ｌ０の位置にフェルミレベルが存在する状態から固体電解質から電子が抜けると、まず占有不純物準位から電子が奪われ、占有不純物準位３ｂにホールが入る（フェルミレベルの位置が符号Ｌ０から符号Ｌ２’に移る）。そのため、非占有不純物準位３ａと伝導帯Ｃとの間、又は、占有不純物準位３ｂと価電子帯Ｖとの間にはエネルギーギャップが保たれる。その結果、固体電解質３は電子的な絶縁性を保つことができ（図３Ｂ）、使用できるＬｉ数の範囲が広がる（図３Ａ）。

[0042] このように本実施形態に係る固体電解質３は、リン又はジルコニウムの一部が価数変化できる元素により置換されることで、基本骨格を構成するジルコニウムや酸素が有する電子が、充放電時の電荷補償に用いられることを抑制し、電子的な絶縁性を保つことができる。

[0043] 固体電解質３のリン又はジルコニウムの一部を置換する価数変化できる元素としては、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｎｂ

、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗ、Ｇｅ、Ｓｅからなる群から選択される少なくとも一つを用いることができる。これらの元素で置換すると、固体電解質３が室温でも菱面体晶構造を維持できる。またいずれも価数変化可能であり、充放電時の電化補償にジルコニウムまたは酸素が構成する準位を使わずに済むため、電子的な絶縁性を維持できる。

[0044] また価数変化できる元素がジルコニウムの一部を置換する場合、価数変化できる元素はＶ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。また価数変化できる元素がリンの一部を置換する場合、価数変化できる元素は、Ｇｅ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

[0045] 固体電解質３のジルコニウム又はリンの一部がこれらの元素で置換されると、非占有不純物準位３ａ及び占有不純物準位３ｂが、何れも価電子帯Ｖと伝導帯Ｃのギャップ間にそれぞれ形成される。

[0046] 上述のように、放電時は非占有不純物準位３ａが電荷補償に利用され、充電時は占有不純物準位３ｂが電荷補償に利用される。固体電解質３が非占有不純物準位３ａと占有不純物準位３ｂとをバランスよく有することで、充放電のいずれにおいても固体電解質３が電子的な絶縁性を維持できる。

[0047] また価数変化できる元素がジルコニウムの一部を置換する場合、価数変化できる元素はＴｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なくとも一つであってもよく、価数変化できる元素がリンの一部を置換する場合、価数変化できる元素がＧｅ、Ｍｏ、Ｓｂ、Ｗ、Ｂｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｖからなる群から選択される少なくとも一つであってもよい。

[0048] これらの元素は、価数変化できる元素の中でも比較的価数の大きな元素である。固体電解質３の基本骨格を形成するリン又はジルコニウムと、置換される元素の価数差が大きいと、その価数差を調整するために、価数差の倍数分だけ酸素が構成する準位が酸化される。そのため、導入される不純物準位

の数が多くなり、電子的な絶縁性を維持できる組成式当たりのLi量の範囲を広げることができる。

[0049] また固体電解質３は、具体的には以下の一般式（１）で表記される化合物でもよい。 $Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$ ・・・（１）

ここでＭ１はＭｎ、Ｎｉからなる群から選択される少なくとも一つである。Ｍ１におけるＭｎの含有量をy_{Mn}、Ｎｉの含有量をy_{Ni}とした場合に、$0 \leqq y_{Mn} < 1$、$0 \leqq y_{Ni} < 1$、$1+2y_{Ni}-z \leqq x \leqq 1+2y_{Mn}+3y_{Ni}+5z$、$0 \leqq y < 1$及び$0 \leqq z < 1.5$を満たす。ｙは０～０．２にあることがより好ましい。ｚは０～０．２にあることがより好ましい。

[0050] ＜正極層および負極層＞

図１に示すように、正極層１は、正極集電体層１Ａと、正極活物質を含む正極活物質層１Ｂとを有する。負極層２は、負極集電体層２Ａと、負極活物質を含む負極活物質層２Ｂとを有する。

[0051] 正極集電体層１Ａ及び負極集電体層２Ａは、電子伝導率が高い層であることが好ましい。そのため、正極集電体層１Ａ及び負極集電体層２Ａには、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル等から選択される少なくとも一つを用いることが好ましい。これらの中いずれか１つのみから形成されることも好ましい。これらの物質の中でも、銅は正極活物質、負極活物質及び固体電解質と反応しにくい。そのため、正極集電体層１Ａ及び負極集電体層２Ａに銅を用いると、例えばこれら層を銅のみで形成する、又は銅を主成分として形成すると、全固体リチウムイオン二次電池１０の内部抵抗を低減できる。なお、正極集電体層１Ａと負極集電体層２Ａを構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよい。

[0052] 正極活物質層１Ｂは、正極集電体層１Ａの片面又は両面に形成される。例えば、正極層１と負極層２のうち、積層体４の積層方向の最上層に正極層１が形成されている場合、最上層に位置する正極層１の上には対向する負極層２が無い。そのため、最上層に位置する正極層１において正極活物質層１Ｂは、積層方向下側の片面のみにあればよい。

[0053] 負極活物質層２Ｂも正極活物質層１Ｂと同様に、負極集電体層２Ａの片面又は両面に形成される。例えば、正極層１と負極層２のうち、積層体４の積層方向の最下層に負極層２が形成されている場合、最下層に位置する負極層２において負極活物質層２Ｂは、積層方向上側の片面のみにあればよい。

[0054] 正極活物質層１Ｂ及び負極活物質層２Ｂは、電子を授受する正極活物質及び負極活物質をそれぞれ含む。この他、必要に応じて、導電助剤や結着剤等を含んでもよい。正極活物質及び負極活物質は、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離できることが好ましい。

[0055] 正極活物質及び負極活物質には、例えば、遷移金属酸化物や、遷移金属複合酸化物を用いることが好ましい。具体的には、リチウムマンガン複合酸化物$Li_2Mn_aMa_{1-a}O_3$（０．８≦ａ≦１、Ｍａ＝Ｃｏ、Ｎｉ）、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、リチウムマンガンスピネル（$LiMn_2O_4$）、一般式：$LiNi_xCo_yMn_zO_2$（ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１）で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物（LiV_2O_5）、オリビン型$LiMbPO_4$（ただし、Ｍｂは、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｍｇ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｒより選ばれる１種類以上の元素）、リン酸バナジウムリチウム（$Li_3V_2(PO_4)_3$又は$LiVOPO_4$）、$Li_2MnO_3-LiMcO_2$（Ｍｃ＝Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ）で表されるＬｉ過剰系固溶体、チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）、$Li_sNi_tCo_uAl_vO_2$（０．９＜ｓ＜１．３、０．９＜ｔ＋ｕ＋ｖ＜１．１）で表される複合金属酸化物等を用いることができる。

[0056] 正極活物質層１Ｂ又は負極活物質層２Ｂを構成する活物質には明確な区別がない。２種類の化合物の電位を比較して、決めることができる。例えば、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。

[0057] また、正極集電体層１Ａ及び負極集電体層２Ａは、それぞれ正極活物質及び負極活物質を含んでもよい。それぞれの集電体層に含まれる活物質の含有比は、集電体として機能する限り特に限定はされない。すなわち集電体に含

まれる活物質の量は任意に選択できる。例えば、正極集電体／正極活物質、又は負極集電体／負極活物質が体積比率で９０／１０から７０／３０の範囲であることが好ましい。なお前記正極集電体と負極集電体の体積は、活物質以外の集電体材料の体積を意味する。

[0058] 正極集電体層１Ａ及び負極集電体層２Ａが、正極活物質又は負極活物質をそれぞれ含むことにより、正極集電体層１Ａと正極活物質層１Ｂ及び負極集電体層２Ａと負極活物質層２Ｂとの密着性が向上する。

[0059] （端子電極）

端子電極５，６は、図１に示すように、積層体４の側面（正極層１および負極層２の端面の露出面）に接して形成されている。端子電極５，６は外部端子に接続されて、積層体４への電子の授受を担う。

[0060] 端子電極５，６には、電子伝導率が大きい材料を用いることが好ましい。例えば、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズ、ニッケル、ガリウム、インジウム、およびこれらの合金などを用いることができる。

[0061] 「全固体リチウムイオン二次電池の製造方法」

（固体電解質の製造方法）

固体電解質３は任意に選択される方法、例えば、固相反応法等を用いて作製できる。具体的には、基本骨格を構成するリン、ジルコニウムを含む化合物と、置換する元素を含む化合物を、混合、焼成することで、固体電解質３を作製できる。置換する元素の置換量、及び置換サイト等は、混合時のモル比を調整することで制御できる。

[0062] 固体電解質３の組成は、蛍光Ｘ線分析（ＸＲＦ）または高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ）を用いて確認できる。また固体電解質３が菱面体晶を維持しているかは、Ｘ線構造回折（ＸＲＤ）により確認できる。

[0063] （積層体の形成）

積層体４を形成する方法としては、任意の方法を選択でき、例えば、同時焼成法を用いてもよいし、逐次焼成法を用いてもよい。

[0064] 同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成により積層体

を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を順に作製する方法であり、各層を作製する毎に焼成工程を行う方法である。同時焼成法を用いた方が、逐次焼成法を用いる場合と比較して、少ない作業工程で積層体４を形成できる。また、同時焼成法を用いた方が、逐次焼成法を用いる場合と比較して、得られる積層体４が緻密になる。以下、同時焼成法を用いて積層体４を製造する場合を例に挙げて説明する。

[0065] 同時焼成法は、積層体４を構成する各材料のペーストを作成する工程と、各ペーストを塗布乾燥して複数のグリーンシートを作製する工程と、グリーンシートを積層して積層シートとし、これを同時焼成する工程とを有する。

まず、積層体４を構成する正極集電体層１Ａ、正極活物質層１Ｂ、固体電解質３、負極活物質層２Ｂ、及び負極集電体層２Ａの各材料をペースト化する。

[0066] 各材料をペースト化する方法は、特に限定されない。例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストが得られる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒、及びバインダーが好ましく含まれる。

前記方法により、正極集電体層１Ａ用のペースト、正極活物質層１Ｂ用のペースト、固体電解質３用のペースト、負極活物質層２Ｂ用のペースト、及び負極集電体層２Ａ用のペーストを作製する。

[0067] 次いで、グリーンシートを作成する。グリーンシートは、作製したペーストをＰＥＴ（ポリエチレンテレフタラート）フィルムなどの基材上に塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材をシートから剥離して得られる。ペーストの塗布方法は、特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、塗布、転写、及びドクターブレード等の公知の方法を採用できる。

[0068] 次に、作製したそれぞれのグリーンシートを、所望の順序、積層数で積み重ね、積層シートとする。グリーンシートを積層する際には、必要に応じアライメント、及び切断等を行う。例えば、並列型又は直並列型の電池を作製する場合には、正極集電体層の端面と負極集電体層の端面が一致しないよう

にアライメントを行い、グリーンシートを積み重ねることが好ましい。

[0069] 積層シートは、以下に説明する正極活物質層ユニット及び負極活物質層ユニットを別々に作製し、これを積層する方法を用いて作製してもよい。正極活物質層ユニットと負極活物質層ユニットは同じ形状やサイズであっても良いし、異なる形状やサイズであっても良い。

まず、ＰＥＴフィルムなどの基材上に、固体電解質３用ペーストをドクターブレード法により塗布し、乾燥して、シート状の固体電解質３を形成する。次に、固体電解質３上に、スクリーン印刷により正極活物質層１Ｂ用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層１Ｂを形成する。次いで、正極活物質層１Ｂ上に、スクリーン印刷により正極集電体層１Ａ用ペーストを印刷して乾燥し、正極集電体層１Ａを形成する。さらに、正極集電体層１Ａ上に、スクリーン印刷により正極活物質層１Ｂ用ペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層１Ｂを形成する。

[0070] その後、ＰＥＴフィルムを剥離することで正極活物質層ユニットが得られる。正極活物質層ユニットは、固体電解質３／正極活物質層１Ｂ／正極集電体層１Ａ／正極活物質層１Ｂがこの順で積層された積層シートである。

同様の手順にて、負極活物質層ユニットを作製する。負極活物質層ユニットは、固体電解質３／負極活物質層２Ｂ／負極集電体層２Ａ／負極活物質層２Ｂがこの順に積層された積層シートである。

[0071] 次に、一枚の正極活物質層ユニットと一枚の負極活物質層ユニット一枚とを積層する。この際、正極活物質層ユニットの固体電解質３と負極活物質層ユニットの負極活物質層２Ｂ、もしくは正極活物質層ユニットの正極活物質層１Ｂと負極活物質層ユニットの固体電解質３とが接するように積層する。これによって、正極活物質層１Ｂ／正極集電体層１Ａ／正極活物質層１Ｂ／固体電解質３／負極活物質層２Ｂ／負極集電体層２Ａ／負極活物質層２Ｂ／固体電解質３がこの順で積層された積層シートが得られる。

[0072] なお、正極活物質層ユニットと負極活物質層ユニットとを積層する際には、正極活物質層ユニットの正極集電体層１Ａが一の端面にのみ延出し、負極

活物質層ユニットの負極集電体層２Ａが他の面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねる。その後、ユニットを交互に積み重ねた積層体の固体電解質３が表面に存在しない側の面に、別途用意した所定厚みの固体電解質３用シートをさらに積み重ね、積層シートとする。

[0073] 次に、作製した積層シートを一括して圧着する。圧着は、加熱しながら行うことが好ましい。圧着時の加熱温度は任意に選択できるが、例えば、４０～９５℃とする。

次に、圧着した積層シートを、例えば、窒素、水素および水蒸気雰囲気下で５００℃～７５０℃に加熱し脱バインダーを行う。その後、一括して同時焼成し、焼結体からなる積層体４とする。積層シートの焼成は、例えば、窒素、水素および水蒸気雰囲気下で、６００℃～１０００℃に加熱することにより行う。焼成時間は、例えば、０．１～３時間とする。

[0074] 前記焼結体から成る積層体４において、活物質および固体電解質の相対密度が８０％以上であってもよい。相対密度が高い方が結晶内のリチウムイオン拡散パスがつながりやすくなり、イオン伝導性が向上する。

[0075] 前記焼結体から成る積層体４において、電極層と固体電解質層の間に、元素の相互拡散によって形成される中間層を含んでいても良い。中間層を含むことにより、異物質間の界面抵抗を低減させることができる。

[0076] 前記焼結体から成る積層体４において、電極層に、金属イオン濃度または酸素イオン濃度の異なるコア領域とシェル領域を有するコアシェル構造を有していても良い。コアシェル構造を有することにより、電子伝導率を向上させることができる。

[0077] 得られた焼結体（積層体４）は、アルミナなどの研磨材とともに円筒型の容器に入れて、バレル研磨してもよい。これにより積層体４の角の面取りをすることができる。そのほかの方法として、積層体４をサンドブラストにて研磨しても良い。この方法では特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

なお本発明において、正極層、負極層、及び正極層と前記負極層とに挟ま

れた前記固体電解質の組み合わせは、相対密度が８０％以上であることが好ましい。８５％以上であっても、９０％以上であっても、９５％以上であっても良い。相対密度は、理論密度に対する実測密度の比率を（％）で示した値である。原料が完全に緻密化した状態の時の密度を理論密度としてもよい。測定方法は任意の方法を使用でき、例えば重量や体積を測定し、寸法法やアルキメデス法で相対密度を得ても良い。

[0078] 上記の手順で作製された積層体４の端部に、端子電極５，６を形成することで、全固体リチウムイオン二次電池を作製できる。端子電極５，６はスパッタリング等の手段で作製できる。

[0079] 上述のように、本実施形態にかかる全固体リチウムイオン二次電池は、イオン伝導性が高く、かつ、容量が大きい。イオン伝導性については固体電解質３がイオン伝導率の高い菱面体晶を維持するため高く維持され、放電容量は固体電解質３が電子的な絶縁性を維持することで自己放電を抑制できるため大きくなる。

[0080] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述した。上述したように、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

実施例

[0081] 「充放電時の固体電解質の特性変化」

図２Ａ～２Ｄ及び図３Ａ～３Ｄに示すように、組成式当たりのＬｉ数を変化させた際の固体電解質の特性を、固体電解質の電位、固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップ、及び固体電解質を構成する元素の価数変化を測定することで、確認した。この測定結果は、全固体リチウムイオン二次電池を充放電した際の固体電解質の特性変化に対応する。これらの電子状態は、実験的手法によれば、組成を変えながらUV-Visスペクトルまたは紫外線光電子分光法(UPS)と逆光電子分光(IPES)によって系統的に調べることにより測定できる。シミュレーションによれば、Ｖｉｅｎｎａ　Ａｂ　ｉｎｉｔｉｏ　Ｓｉ

ｍｕｌａｔｉｏｎ　Ｐａｃｋａｇｅ（ＶＡＳＰ）、wien2k、PHASE、CASTEP等を用いた第一原理シミュレーションにより測定できる。今回は、Ｖｉｅｎｎａ　Ａｂ　ｉｎｉｔｉｏ　Ｓｉｍｕｌａｔｉｏｎ　Ｐａｃｋａｇｅ（ＶＡＳＰ）を用いた第一原理シミュレーションによって測定した。

[0082]（実施例１－１）

実施例１－１では、$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をニッケルに置換した$Li_{1+0.5x}Ni_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の特性変化を測定した。その結果が、図６Ａ～６Ｄである。図６Ａ～６Ｄにおいて、図６Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図６Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図６Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びニッケルの価数変化を示す図である。図６Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である。

[0083] 図６Ｂに示すように、ジルコニウムの一部をニッケルに置換した場合も、Ｌｉ数が１．６付近から２．８付近の範囲で、固体電解質は電子的な絶縁性を維持した。このことは、図６Ｃ及び６Ｄに示すジルコニウム及び酸素の価数が、Ｌｉ数の変動に対して大きく変化しないことからも確認できる。

[0084]（実施例１－２）

実施例１－２では、$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をバナジウムに置換した$Li_{1+0.5x}V_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の特性変化を測定した。その結果が、図７Ａ～７Ｄである。図７Ａ～７Ｄにおいて、図７Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図７Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図７Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びバナジウムの価数変化を示す図である。図７ＤはＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である。

[0085] 図７Ｂに示すように、ジルコニウムの一部をバナジウムに置換した場合も、Ｌｉ数が０．２付近から２．３付近の広い範囲で、固体電解質は電子的な絶縁性を維持した。このことは、図７Ｃ及び７Ｄに示すジルコニウム及び酸素の価数が、Ｌｉ数の変動に対して大きく変化しないことからも確認できる。

[0086] （実施例１－３）

実施例１－３では、$LiZr_2(PO_4)_3$のジルコニウムの一部をタンタルに置換した$Li_{1+0.5x}Ta_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$の特性変化を測定した。その結果が、図８Ａ～８Ｄである。図８Ａ～８Ｄにおいて、図８Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図８Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図８Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びタンタルの価数変化を示す図である。図８Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である。

[0087] 図８Ｄに示すように、ジルコニウムの一部をタンタルに置換した場合も、Ｌｉ数が０．１付近から１．７付近の範囲で、固体電解質は電子的な絶縁性を維持した。このことは、図８Ｃ及び８Ｄに示すジルコニウム及び酸素の価数が、Ｌｉ数の変動に対して大きく変化しないことからも確認できる。

[0088] （実施例１－４）

実施例１－４では、$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をタングステンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2W_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の特性変化を測定した。その結果が、図９である。図９Ａ～９Ｄにおいて、図９Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図９Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図９Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びタングステンの価数変化を示す図である。図９Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である

。

[0089] 図９Ｂに示すように、リンの一部をタングステンに置換した場合も、Ｌｉ数が０．２付近から３．８付近の範囲で、固体電解質は電子的な絶縁性を維持した。このことは、図９Ｃ及び９Ｄに示すジルコニウム及び酸素の価数が、Ｌｉ数の変動に対して大きく変化しないことからも確認できる。

[0090] （実施例１－５）

実施例１－５では、$LiZr_2(PO_4)_3$のリンの一部をマンガンに置換した$Li_{1+0.5x}Zr_2Mn_{0.5}P_{2.5}O_{12}$の特性変化を測定した。その結果が、図１０Ａ～１０Ｄである。図１０Ａ～１０Ｄにおいて、図１０Ａは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の電位の変化を示す図である。図１０Ｂは組成式あたりのＬｉ数に対する固体電解質のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの大きさを示す図である。図１０Ｃは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成するジルコニウム及びマンガンの価数変化を示す図である。図１０Ｄは組成式あたりのＬｉ数が変化した際の固体電解質を構成する酸素の価数変化を示す図である。

[0091] 図１０Ｂに示すように、リンの一部をマンガンに置換した場合も、Ｌｉ数が０付近から２．３付近の範囲で、固体電解質は電子的な絶縁性を維持した。このことは、図１０Ｃ及び１０Ｄに示すジルコニウム及び酸素の価数が、Ｌｉ数の変動に対して大きく変化しないことからも確認できる。

[0092] 上述のように、$LiZr_2(PO_4)_3$のリン又はジルコニウムの一部を価数が変化することができる元素で置換すると、図２Ａ～２Ｄに示す価数変化しにくい元素で置換した場合と異なり、いずれの場合も固体電解質はＬｉ数が大きく変動しても広い範囲で電子的な絶縁性を維持することができた。

[0093] 「固体電解質のバンド構造」

上述のように実施例１－１～実施例１－５に示す固体電解質は、いずれもＬｉ数が変化しても広い範囲で電子的な絶縁性を維持できる。一方で、それぞれの物質ごとで、固体電解質が電子的な絶縁性を維持できる組成式あたりのＬｉ数の範囲が異なっている。この違いを検討するために、Ｖｉｅｎｎａ

Ａｂ ｉｎｉｔｉｏ Ｓｉｍｕｌａｔｉｏｎ Ｐａｃｋａｇｅ（ＶＡＳＰ）を用いて、ＬｉＺｒ$_2$（ＰＯ$_4$）$_3$のジルコニウム又はリンの一部を、置換元素で置換することで、置換元素の何倍分の非占有不純物準位及び占有不純物準位が、バンドギャップ間に形成されるかを、測定した。その結果を表１及び表２に示す。

[0094] また同時に、置換により固体電解質の基本骨格を形成する酸素準位が、置換される元素の何倍分で、酸化されるかも測定した。固体電解質の基本骨格を形成する酸素準位が酸化された場合、固体電解質中の電子数を増やす必要が生じ、組成式あたりのＬｉ数が少ない場合は電子的な絶縁性を失ってしまう。

[0095]

[表1]

	置換サイト	置換元素	置換元素の置換量に対して形成される準位の倍数		置換元素の置換量に対する酸化された酸素準位の倍数
			占有不純物準位	非占有不純物準位	
比較例1	Zr	Ca	0	0	2
実施例2-1	Zr	Ti	0	1	0
実施例2-2	Zr	V	1	2	0
実施例2-3	Zr	Cr	0	2	0
実施例2-4	Zr	Mn	0	2	0
実施例2-5	Zr	Fe	0	1	1
実施例2-6	Zr	Co	0	1	2
実施例2-7	Zr	Ni	0	1	2
実施例2-8	Zr	Cu	0	2	1
実施例2-9	Zr	Zn	0	1	1
実施例2-10	Zr	Nb	1	1	0
実施例2-11	Zr	Sb	1	2	0
実施例2-12	Zr	Ta	1	1	0
実施例2-13	Zr	Bi	2	1	0
実施例2-14	Zr	Mo	2	1	0
実施例2-15	Zr	Te	2	2	0
実施例2-16	Zr	W	2	1	0

[0096]

[表2]

	置換サイト	置換元素	置換元素の置換量に対して形成される準位の倍数		置換元素の置換量に対する酸化された酸素準位の倍数
			占有不純物準位	非占有不純物準位	
実施例2-17	P	Ge	1	1	0
実施例2-18	P	Mo	1	3	0
実施例2-19	P	Sb	0	2	0
実施例2-20	P	W	1	5	0
実施例2-21	P	Bi	0	2	0
実施例2-22	P	Cr	1	1	0
実施例2-23	P	Mn	2	3	0
実施例2-24	P	Fe	2	3	0
実施例2-25	P	Se	1	2	0
実施例2-26	P	Te	1	3	0
実施例2-27	P	V	0	3	0

[0097] 上記表１及び表２の結果において、実施例１－１は実施例２－７、実施例１－２は実施例２－２、実施例１－３は実施例２－１２、実施例１－４は実施例２－２０、実施例１－５は実施例２－２３に対応し、図２Ａ～２Ｄに示

すＣａで置換した例は比較例２－１に、図３Ａ～３Ｄに示すジルコニウムをマンガンに置換した例は実施例２－４に対応する。

[0098] 上記表１及び表２の結果と、実施例１－１～実施例１－５と、図２Ａ～２Ｄ及び図３Ａ～３Ｄの結果を照らし合わせると、固体電解質への占有不純物準位及び非占有不純物準位の導入量が多くなると、組成式当たりのＬｉ数が大きく変動しても、固体電解質が電子的な絶縁性を維持できる傾向にあった。

[0099] 「固体電解質の実測」

上述の結果はシミュレーションの結果であるため、実際に固体電解質を作製し、固体電解質のイオン伝導率及び電子伝導率を実測した。また実際に全固体リチウムイオン二次電池を作製し、その容量を測定した。その結果を表３及び４に示す。

[0100] 実施例３－１～３－１６にかかる固体電解質は、$Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$で表記される。Ｍ１はＭｎ又はＮｉの少なくとも一方である。表におけるy_{Mn}はＭｎの含有量であり、y_{Ni}はＮｉの含有量である。ｘ、ｙ、ｚは、表３と４に示される。一方で、比較例３－１にかかる固体電解質は$Li_xZr(PO_3)_4$であり、比較例３－２にかかる固体電解質は$Li_xCa_yZr_{2-y}(PO_3)_4$である。

[0101]

[表3]

	x	置換元素	y	y_{Mn}	y_{Ni}	z	結晶系 (25°C)	電子伝導率 (S/cm)	イオン伝導率 (S/cm)	放電容量 (μAh)
実施例3-1	1.0	Mn	0.1	0.1	0	0	菱面体	5.3×10^{-11}	5.9×10^{-6}	4.21
実施例3-2	1.2	Mn	0.1	0.1	0	0	菱面体	6.1×10^{-11}	8.9×10^{-6}	4.19
実施例3-3	1.2	Ni	0.1	0	0.1	0	菱面体	2.7×10^{-11}	8.0×10^{-6}	4.08
実施例3-4	1.3	Ni	0.1	0	0.1	0	菱面体	8.9×10^{-11}	9.2×10^{-6}	4.03
実施例3-5	0.9	W	0	0	0	0.1	菱面体	3.8×10^{-11}	7.5×10^{-6}	4.45
実施例3-6	1.2	W	0	0	0	0.1	菱面体	5.2×10^{-11}	7.6×10^{-6}	4.41
実施例3-7	1.5	W	0	0	0	0.1	菱面体	2.0×10^{-11}	8.4×10^{-6}	4.37

[0102]

[表4]

	x	置換元素	y	y_{Mn}	y_{Ni}	z	結晶系 (25°C)	電子伝導率 (S/cm)	イオン伝導率 (S/cm)	放電容量 (μAh)
実施例3-8	1.2	Mn+Ni	0.2	0.1	0.1	0	菱面体	6.1×10^{-11}	7.6×10^{-6}	4.29
実施例3-9	1.4	Mn+Ni	0.2	0.1	0.1	0	菱面体	5.2×10^{-11}	6.0×10^{-6}	4.24
実施例3-10	1.5	Mn+Ni	0.2	0.1	0.1	0	菱面体	3.8×10^{-11}	6.1×10^{-6}	4.23
実施例3-11	0.9	Mn+W	0.1	0.1	0	0.1	菱面体	1.1×10^{-11}	8.9×10^{-6}	4.51
実施例3-12	1.3	Mn+W	0.1	0.1	0	0.1	菱面体	2.2×10^{-11}	8.2×10^{-6}	4.44
実施例3-13	1.7	Mn+W	0.1	0.1	0	0.1	菱面体	4.9×10^{-11}	9.3×10^{-6}	4.53
実施例3-14	1.1	Ni+W	0.1	0	0.1	0.1	菱面体	6.8×10^{-11}	6.5×10^{-6}	4.34
実施例3-15	1.5	Ni+W	0.1	0	0.1	0.1	菱面体	1.0×10^{-11}	8.1×10^{-6}	4.48
実施例3-16	1.8	Ni+W	0.1	0	0.1	0.1	菱面体	7.5×10^{-11}	6.6×10^{-6}	4.39
比較例3-1	1	-	0	0	0	0	三斜晶	8.4×10^{-11}	2.0×10^{-9}	0.67
比較例3-2	1.2	Ca	0.1	0	0	0	菱面体	4.3×10^{-11}	3.6×10^{-6}	3.92

[0103] イオン伝導率は、固体電解質の焼結体を作製し、Ｐｔスパッタにより焼結

体に電極を形成し、交流インピーダンス測定により求めた。交流インピーダンス測定は、印加電圧振幅を１０ｍＶとし、測定周波数を０．０１Ｈｚ～１ＭＨｚとした。交流インピーダンス測定により得られるナイキストプロットから室温におけるＬｉイオン伝導率を求めた。

[0104] 電子伝導率は、固体電解質の焼結体を作製して求めた。作製した焼結体に電圧を１Ｖ印加した際に流れる電流値を測定し、直流抵抗を求め、電子伝導率を算出した。

[0105] 全固体リチウムイオン二次電池を実際に作製し、充放電試験を行った。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも２．０μＡ、充電時及び放電時のカットオフ電圧をそれぞれ４．０Ｖ及び０Ｖとし、放電容量を記録した。全固体リチウムイオン二次電池は、固体電解質３／正極活物質層１Ｂ／正極集電体層１Ａ／正極活物質層１Ｂ／固体電解質３／負極活物質層２Ｂ／負極集電体層２Ａ／負極活物質層２Ｂ／固体電解質３をこの順で積層し、同時焼成法により作製した。正極集電体層及び負極集電体層はＣｕとし、正極活物質層及び負極活物質層はどちらも$Li_3V_2(PO_4)_3$とした。

[0106] 表３に示すように、$Li_xZr_2(PO_3)_4$の一部を元素置換した固体電解質（実施例３－１～３－１６、及び比較例３－２）は、室温で菱面体晶構造を維持し、高いイオン伝導性を示した。また置換元素を価数が変化できる元素（実施例３－１～３－１６）とすることで、全固体リチウムイオン二次電池の放電容量が大きくなった。全固体リチウムイオン二次電池を構成する固体電解質が電子的な絶縁性を維持し、全固体リチウムイオン二次電池の自己放電が抑制されたためと考えられる。この結果は、シミュレーションの結果とよく対応している。

産業上の利用可能性

[0107] イオン伝導性の高い結晶構造を維持し、Ｌｉ量が変動した際にも電子的な絶縁性を維持できる固体電解質を提供する。

符号の説明

[0108] １ 正極層

１Ａ　正極集電体層

１Ｂ　正極活物質層

２　負極層

２Ａ　負極集電体層

２Ｂ　負極活物質層

３　固体電解質

３ａ　非占有不純物準位

３ｂ　占有不純物準位

４　積層体

５，６　端子電極

１０　全固体リチウムイオン二次電池

Ｃ　伝導帯

Ｌ０　位置０

Ｌ１　位置１

Ｌ２　位置２

Ｌ１’位置１’

Ｌ２’位置２’

ＬＵＭＯ　最低非占有軌道

ＨＯＭＯ　最高占有軌道

Ｖ　価電子帯

請求の範囲

[請求項1] リン酸ジルコニウム系の固体電解質であって、

前記固体電解質を構成するリン又はジルコニウムの一部が、価数変化できる元素によって置換されている、固体電解質。

[請求項2] 前記価数変化できる元素が、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗ、Ｇｅ、Ｓｅからなる群から選択される少なくとも一つである、請求項１に記載の固体電解質。

[請求項3] 前記固体電解質を構成するジルコニウムの一部がＶ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なくとも一つと置換している、又は、前記固体電解質を構成するリンの一部がＧｅ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅからなる群から選択される少なくとも一つと置換している、請求項１又は２のいずれかに記載の固体電解質。

[請求項4] 前記固体電解質を構成するジルコニウムの一部がＴｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｔａ、Ｂｉ、Ｍｏ、Ｔｅ、Ｗからなる群から選択される少なくとも一つと置換している、又は、前記固体電解質を構成するリンの一部がＧｅ、Ｍｏ、Ｓｂ、Ｗ、Ｂｉ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｖからなる群から選択される少なくとも一つと置換している、請求項１又は２のいずれかに記載の固体電解質。

[請求項5] 一般式$Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$で表記される化合物を含み、

前記Ｍ１はＭｎ、Ｎｉからなる群から選択される少なくとも一つであり、

前記Ｍ１におけるＭｎの含有量をy_{Mn}、Ｎｉの含有量をy_{Ni}とした場合に、

$0 \leqq y_{Mn} < 1$、$0 \leqq y_{Ni} < 1$、$1 + 2y_{Ni} - z \leqq x \leqq 1 + 2y_{Mn} + 3y_{Ni} + 5z$、$0 \leqq y < 1$及び$0 \leqq z < 1.5$を満たす、請求項

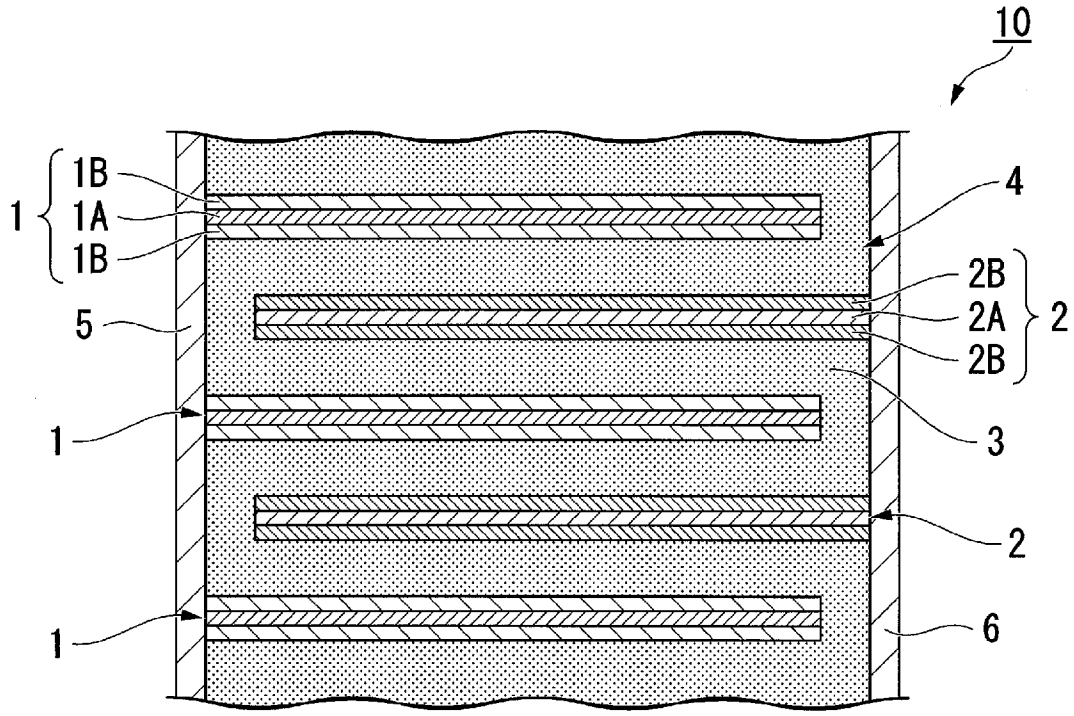
１～４のいずれか一項に記載の固体電解質。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の固体電解質を有する全固体リチウムイオン二次電池。

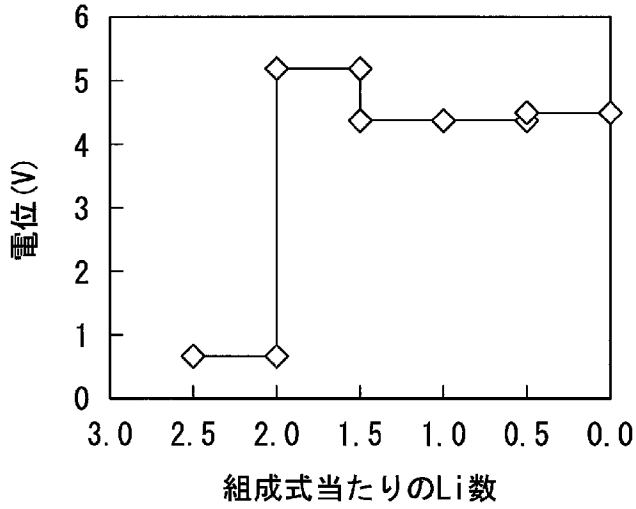
[請求項7] 一対の電極層と、この一対の電極層の間に設けられた前記固体電解質を有する固体電解質層とが、相対密度８０％以上であることを特徴とする請求項６に記載の全固体リチウムイオン二次電池。

[請求項8] 前記一般式$Li_xM1_yZr_{2-y}W_zP_{3-z}O_{12}$で表記される化合物のみからなる、請求項５に記載の固体電解質。

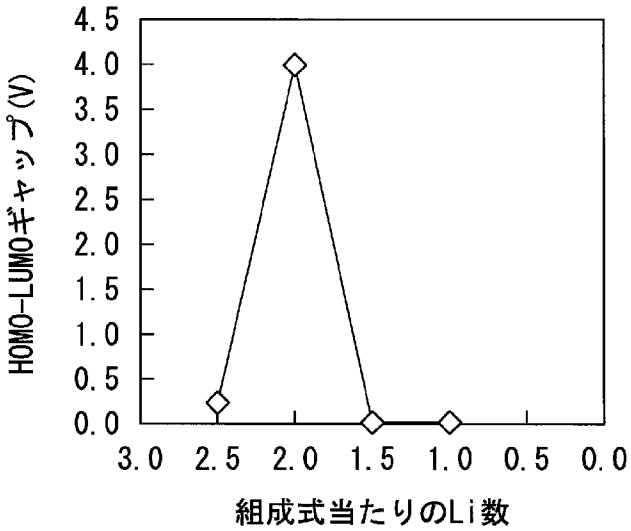
[図1]



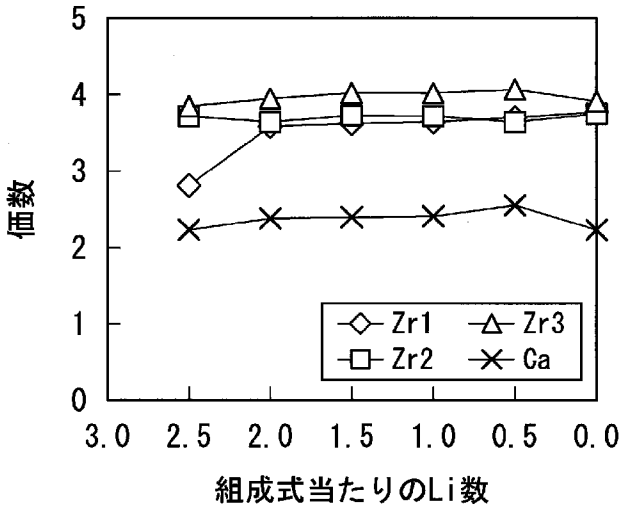
[図2A]


6
5
4
3
2
1
0
電位(V)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

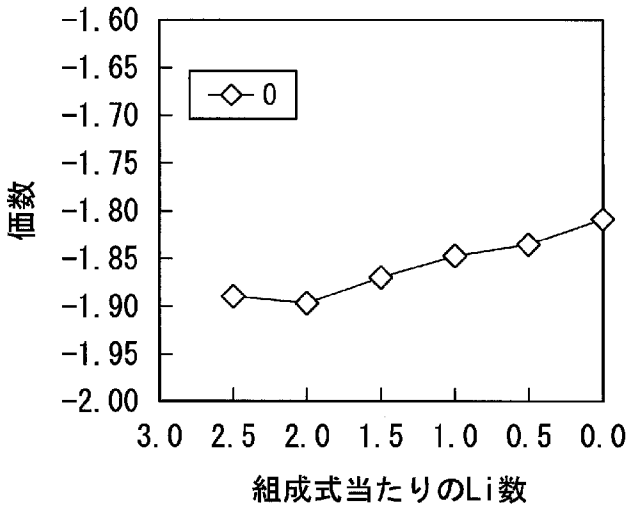
[図2B]


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

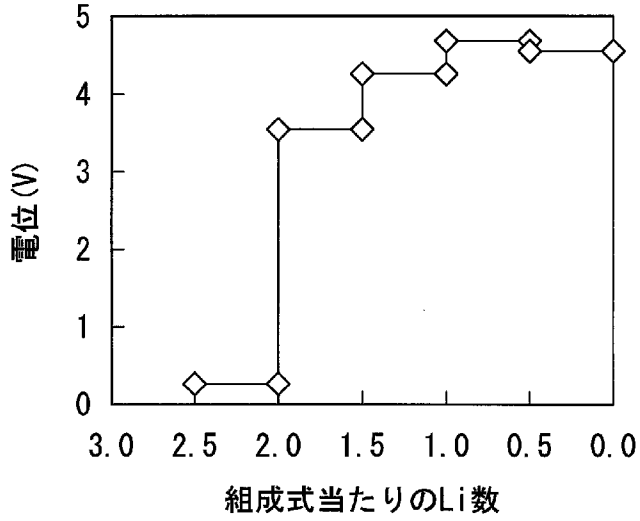
[図2C]


5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Zr2
Ca
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

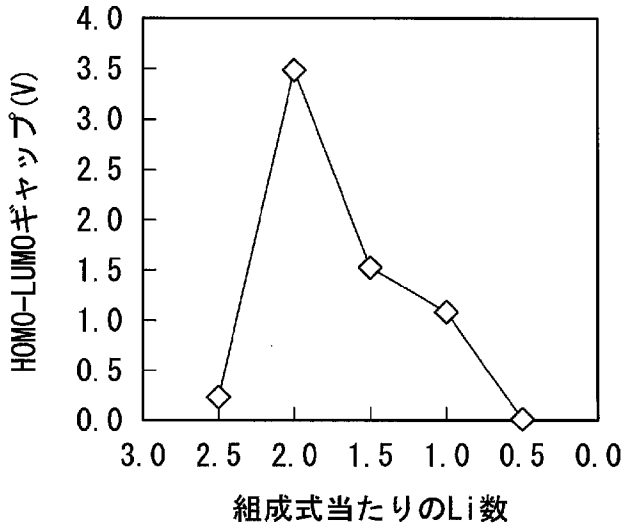
[図2D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
O
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

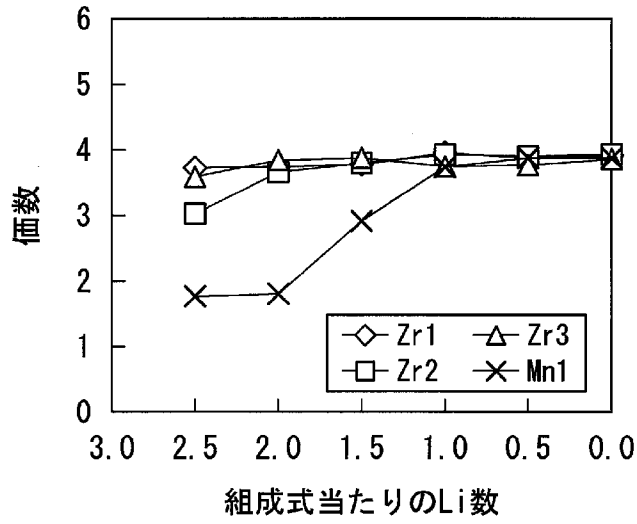
[図3A]


5
4
3
2
1
0
電位(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

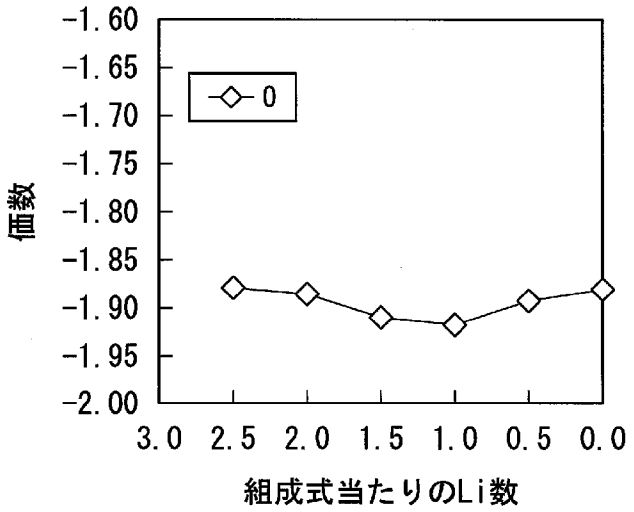
[図3B]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

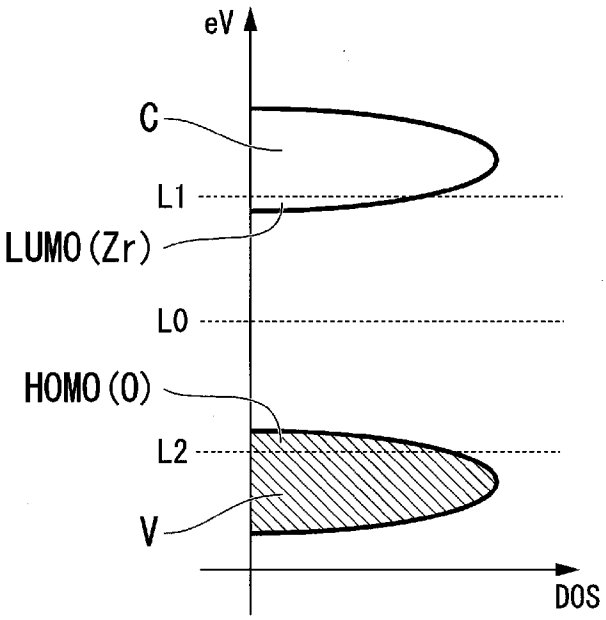
[図3C]


6
5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Zr2
Mn1
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

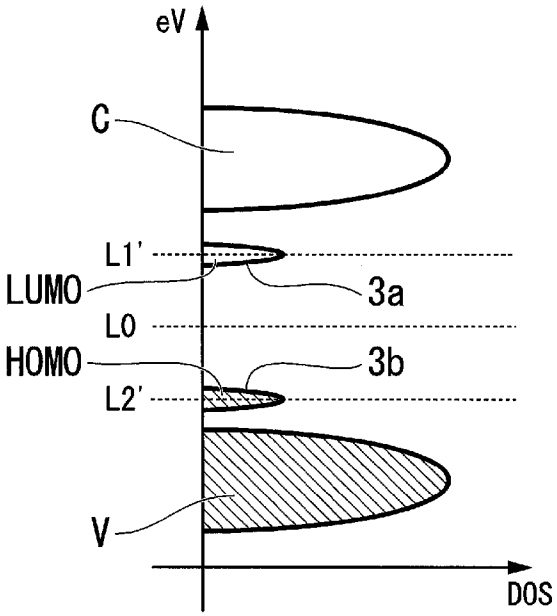
[図3D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
O
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

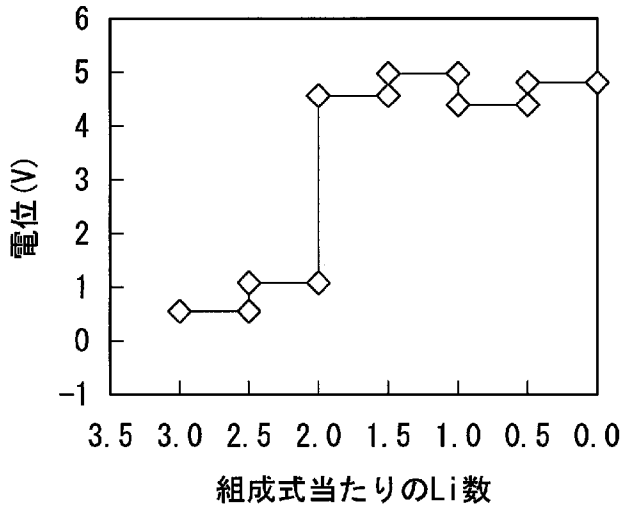
[図4]



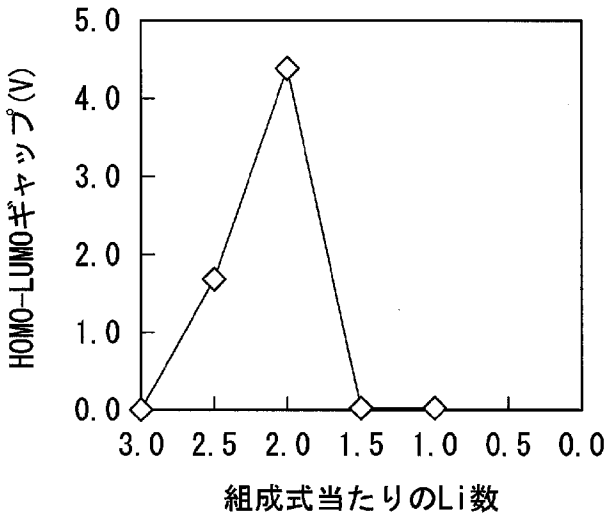
[図5]



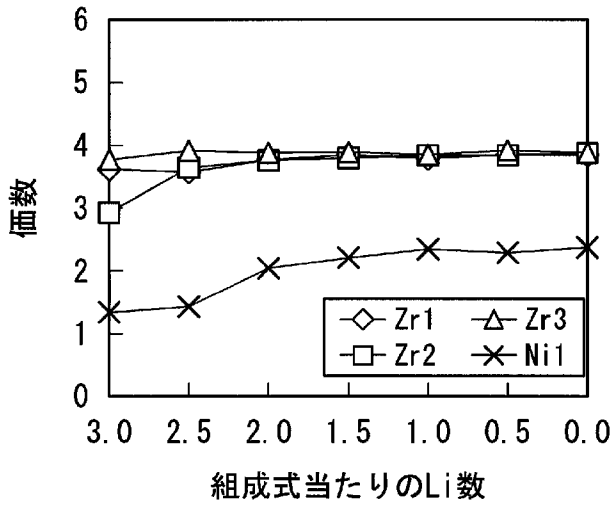
[図6A]


6
5
4
3
2
1
0
−1
電位(V)
3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

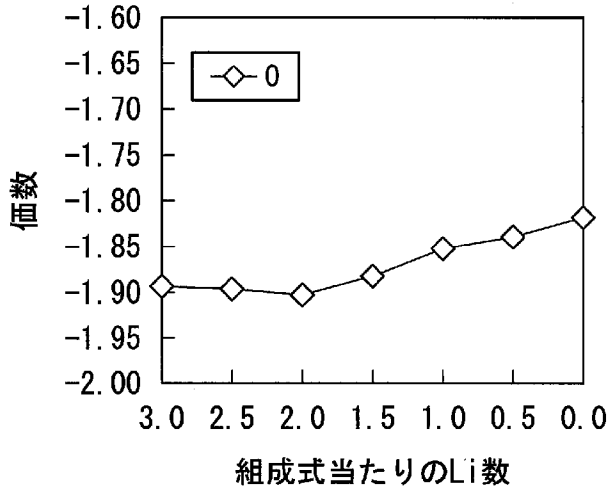
[図6B]


5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

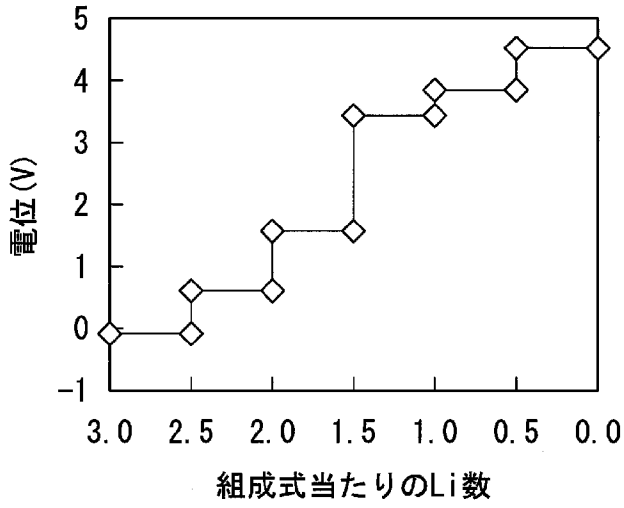
[図6C]


6
5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Zr2
Ni1
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

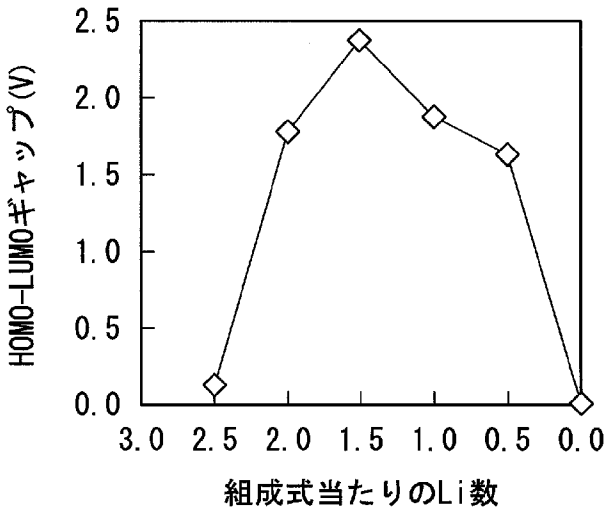
[図6D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
0
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

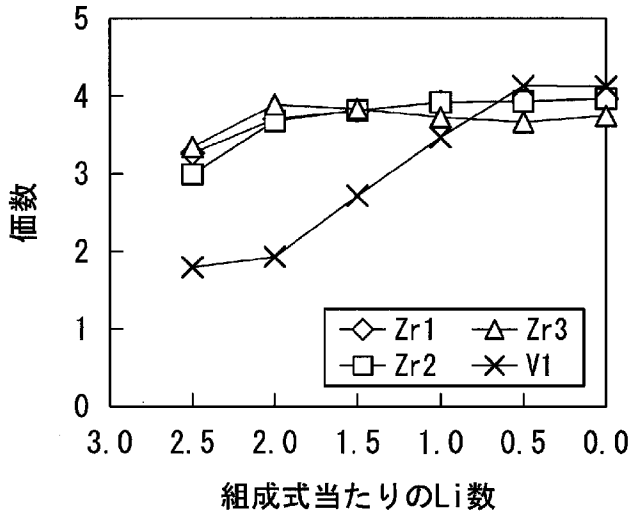
[図7A]


5
4
3
2
1
0
−1
電位(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

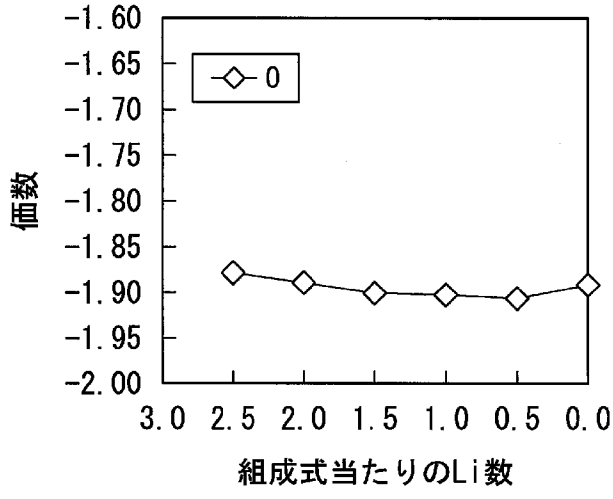
[図7B]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

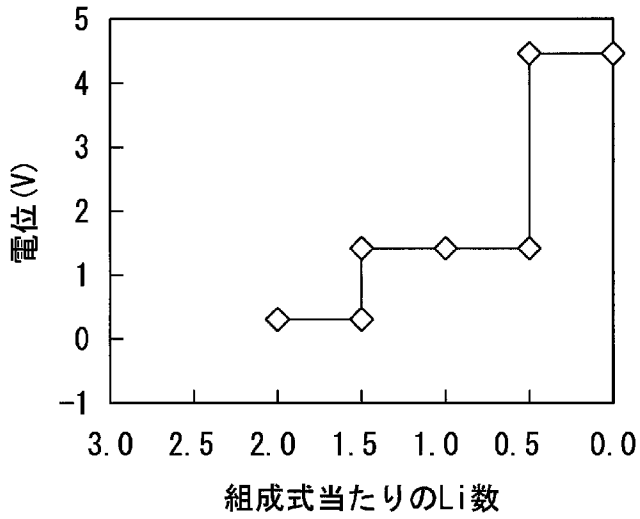
[図7C]


5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Zr2
V1
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

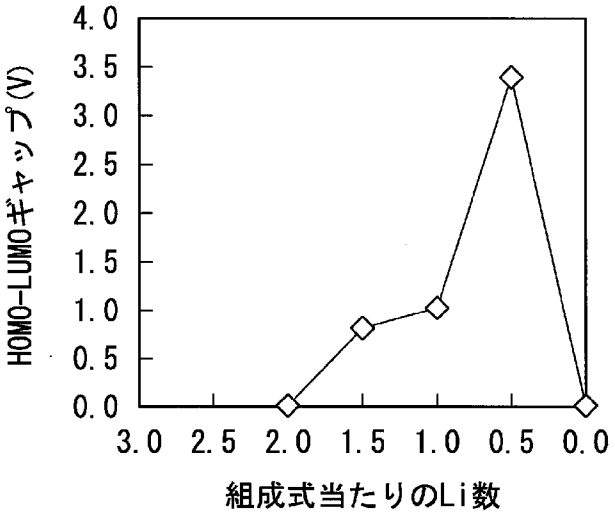
[図7D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
0
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

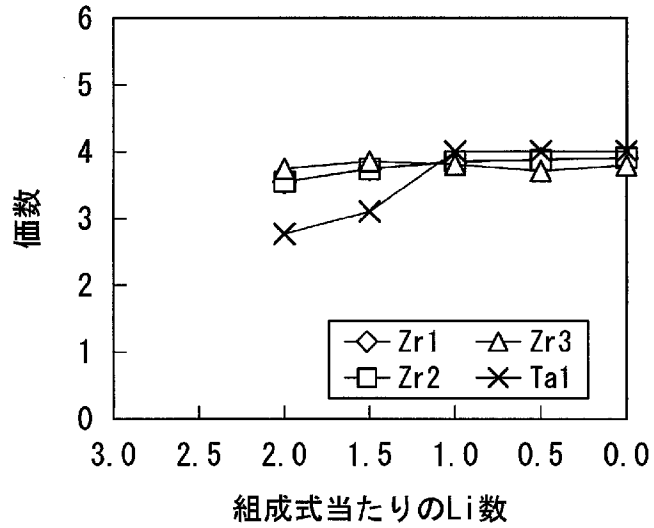
[図8A]


5
4
3
2
1
0
−1
電位(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

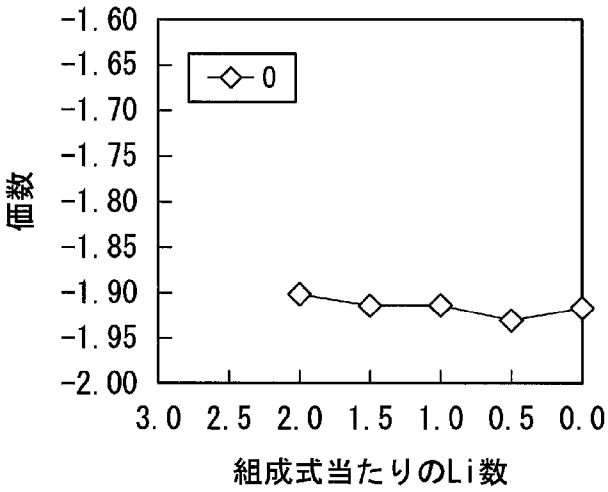
[図8B]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

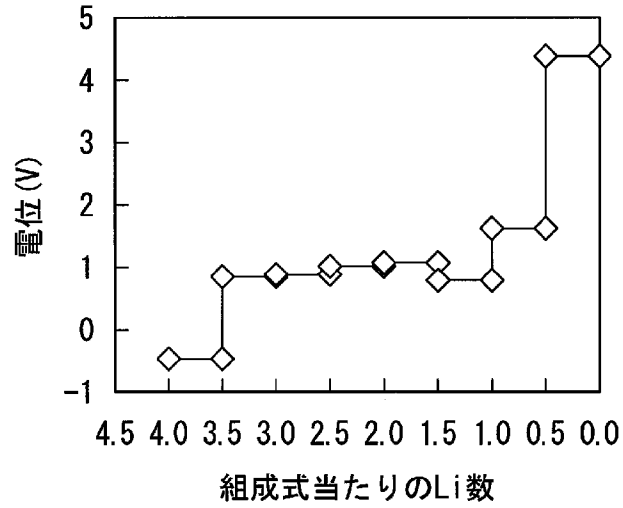
[図8C]


6
5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Zr2
Ta1
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

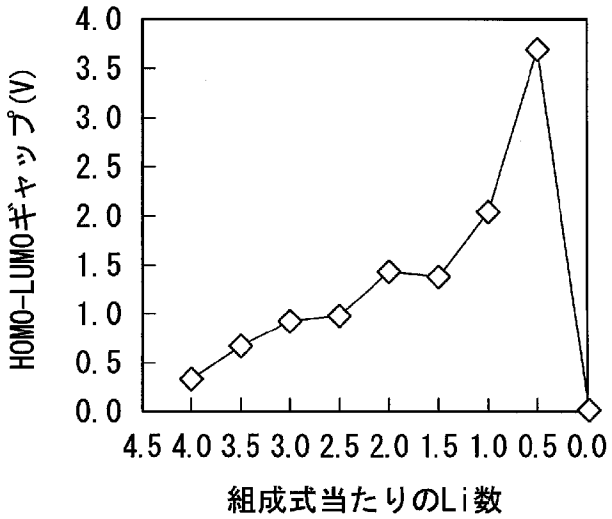
[図8D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
0
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
組成式当たりのLi数

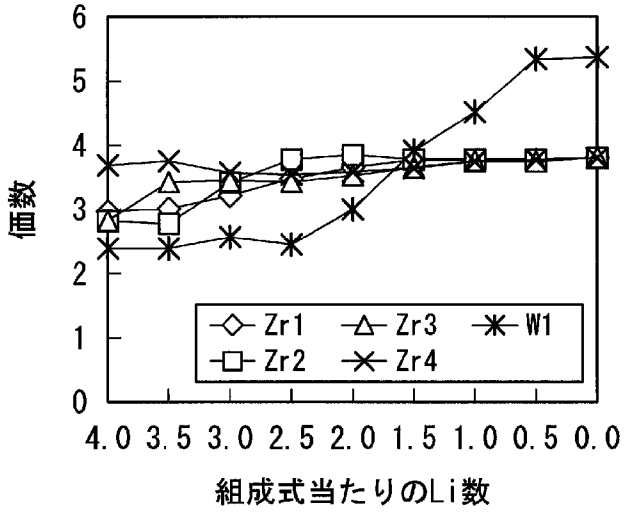
[図9A]


5
4
3
2
1
0
−1
電位(V)
4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

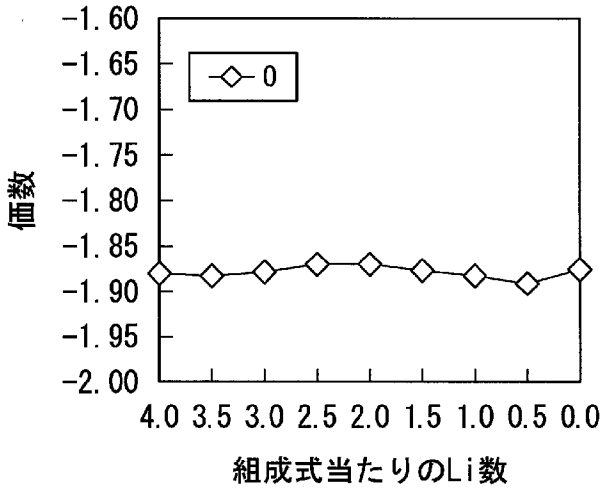
[図9B]


4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

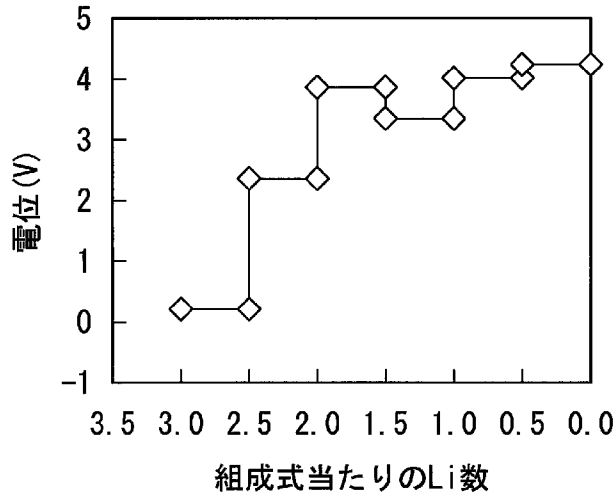
[図9C]


6
5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
W1
Zr2
Zr4
4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

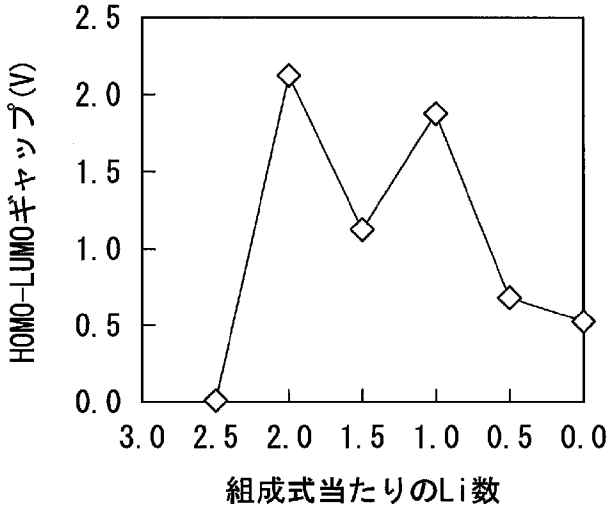
[図9D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
0
4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

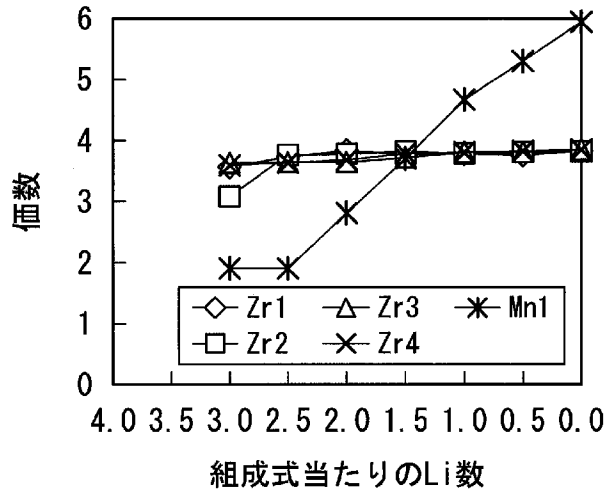
[図10A]


5
4
3
2
1
0
-1
電位(V)
3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

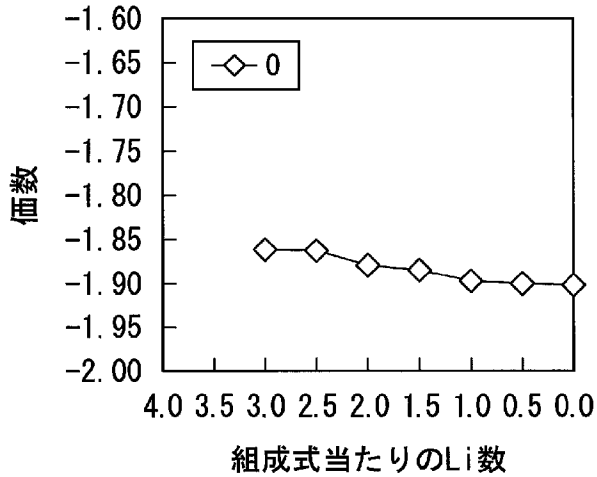
[図10B]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
HOMO-LUMOギャップ(V)
3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

[図10C]


6
5
4
3
2
1
0
価数
Zr1
Zr3
Mn1
Zr2
Zr4
4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

[図10D]


-1.60
-1.65
-1.70
-1.75
-1.80
-1.85
-1.90
-1.95
-2.00
価数
0
4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
組成式当たりのLi数

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/013486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(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. H01M10/0562, C01B25/45, H01B1/06, H01M10/052

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-250264 A (JSR CORPORATION) 08 October 1990, page 6, upper left column, line 20 to page 7, upper left column, line 4, examples 3-5 (Family: none)	1-4, 6-7
X	JP 3-81908 A (JSR CORPORATION) 08 April 1991, industrial application field, page 6, upper left column, line 20 to lower right column, line 2, example 4 (Family: none)	1-4, 6-7
X	JP 2015-216220 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 03 December 2015, paragraphs [0029]-[0033], tables 1-5 (examples 1-15, comparative example 2) (Family: none)	1-4
A	JP 2016-56054 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 21 April 2016 (Family: none)	1-8
A	JP 2015-210970 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 24 November 2015 (Family: none)	1-8
A	WO 2017/038988 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 09 March 2017 & TW 201725765 A	1-8

☐ 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
21 June 2018 (21.06.2018)	03 July 2018 (03.07.2018)
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／ＪＰ２０１８／０１３４８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(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.　H01M10/0562, C01B25/45, H01B1/06, H01M10/052

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	JP 2-250264 A（ジェイエスアール株式会社）1990.10.08, 第6頁左上欄第20行－第7頁左上欄第4行、実施例3-5 (ファミリーなし)	1-4,6-7
X	JP 3-81908 A（ジェイエスアール株式会社）1991.04.08, 産業上の利用分野、第6頁左上欄第20行－同頁右下欄第2行、実施例4 (ファミリーなし)	1-4,6-7

☑　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
２１．０６．２０１８	０３．０７．２０１８

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）　４Ｘ　４１４５
小森　重樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　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	JP 2015-216220 A（日本特殊陶業株式会社）2015.12.03, [0029]-[0033],表 1-5(実施例 1-15,比較例 2) (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2016-56054 A（日本特殊陶業株式会社）2016.04.21, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-210970 A（パナソニックＩＰマネジメント株式会社） 2015.11.24, (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2017/038988 A1（国立大学法人東京工業大学）2017.03.09, & TW 201725765 A	1-8