

(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6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129975 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/049390

(22) 国際出願日: 2019年12月17日(17.12.2019)

(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 2018-235091 2018年12月17日(17.12.2018) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 塚田 岳夫 (TSUKADA Takeo);
〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

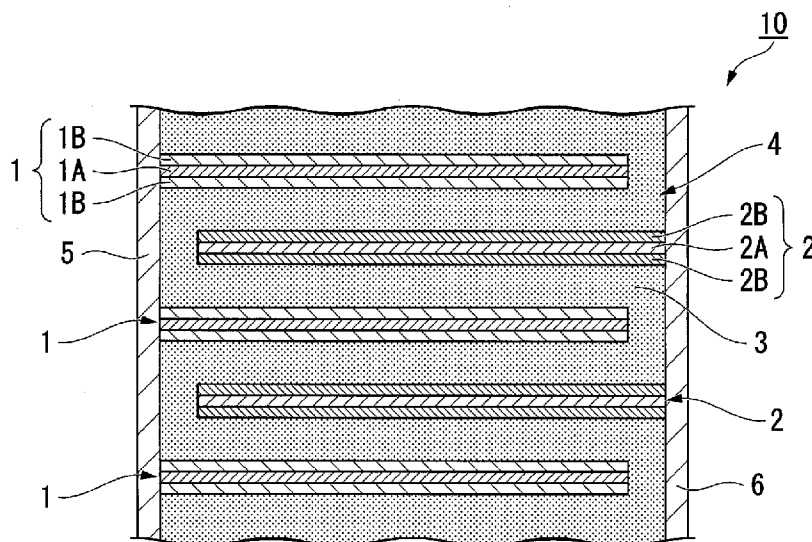
(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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: ACTIVE MATERIAL AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 活物質材料および全固体電池



(57) Abstract: This active material comprises vanadium lithium phosphate that is a polyphosphate compound, said vanadium lithium phosphate satisfying all of requirements (1) to (3). $1 < (A/A_0) \leq 1.0030$ (1) $1 < (B/B_0) \leq 1.0051$ (2) $1 < (C/C_0) \leq 1.0043$ (3) In requirements (1) to (3): A stands for the length of the axis a in the crystal axes of the vanadium lithium phosphate; A₀ stands for the length of the axis a in the crystal axes of unsubstituted Li₃V₂(PO₄)₃; B stands for the length of the axis b in the crystal axes of the vanadium lithium phosphate; B₀ stands for the length of the axis b in the crystal axes of unsubstituted Li₃V₂(PO₄)₃; C stands for the length of the axis c in the crystal axes of the vanadium lithium phosphate; and C₀ stands for the length of the axis c in the crystal axes of unsubstituted Li₃V₂(PO₄)₃.

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：この活物質材料は、ポリリン酸化合物であるリン酸バナジウムリチウムを含み、前記リン酸バナジウムリチウムは下記の式（1）～（3）の全てを満たす。 $1 < (A/A_0) \leq 1.003$ （1） $1 < (B/B_0) \leq 1.005$ （2） $1 < (C/C_0) \leq 1.004$ （3）式（1）～（3）において、Aは、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるa軸の長さを表し、A₀は、無置換のLi₃V₂(PO₄)₃の結晶軸におけるa軸の長さを表し、Bは、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるb軸の長さを表し、B₀は、無置換のLi₃V₂(PO₄)₃の結晶軸におけるb軸の長さを表し、Cは、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるc軸の長さを表し、C₀は、無置換のLi₃V₂(PO₄)₃の結晶軸におけるc軸の長さを表す。

明 細 書

発明の名称： 活物質材料および全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用の活物質材料およびこれを用いた二次電池に関する。

本願は、2018年12月17日に、日本に出願された特願2018-235091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] 近年、高温においても結晶安定性及び熱的安定性に優れた活物質として、ポリリン酸系活物質が検討されている。

[0003] このようなポリリン酸系活物質として、オリビン構造を有するリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) の研究が盛んに行われている。しかし、リン酸鉄リチウムはその結晶構造特有の電気伝導性やリチウムイオン伝導性の低さに由来する活物質の利用率及び高率充放電性能の低さのため、従来のリチウム含有遷移金属化合物に比べて入出力性能が低下する。そこで、約4 V (vs. Li / Li^+) 付近に可逆電位を有するリン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) の検討が行われている。

[0004] リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) は、複数の酸化還元電位 (3.8 V、1.8 V) を持つために、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を正極、負極に用いた対称電極電池においては、約2 V級の電池の実現が可能になる。

[0005] しかしながら、より高い出力特性や、特に全固体電池におけるより高い放電容量を得るためには活物質中のリチウムイオン伝導度を高くする必要がある。

[0006] そこで、特許文献1において、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して、Vサイトを他の金属元素を置換するが報告されているが、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 以外、他の金属元素を置換した実施例は明記されていない。

[0007] また、特許文献2には、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対してバナジウムサイトを

マンガンで置換することで、高い放充効率特性が得られる事は報告されているが、高い放電容量についての言及が無く、さらにイオン伝導度についての記載も無い。

- [0008] さらに、特許文献3では、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対してバナジウムサイトをアルミニウム、チタニウム、ジルコニウムで置換する事でイオン伝導度の高い高温相を室温下で安定化することによって容量特性が向上できるという報告があるが、希土類元素での置換や置換に伴う格子定数の増加が容量特性を向上させる記載は無い。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特許第4 2 9 2 3 1 7 号公報
特許文献2：特許第5 8 6 2 1 7 2 号公報
特許文献3：特許第2 9 4 9 2 2 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明はこのような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、活物質のイオン伝導度を高くすることで、高い放電容量を有する電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のVサイトに元素置換を行い、結晶格子を広げることで、リチウムイオンが動き易くなり、イオン伝導度が高くなることで放電容量が高くなることを見出した。
- [0012] 即ち、本発明の一態様によれば、以下に示す活物質材料、および全固体電池が提供される。
- [0013] 本発明の一態様に係る活物質材料は、ポリリン酸化合物であるリン酸バナジウムリチウムを含み、

前記リン酸バナジウムリチウムは下記の式（１）～（３）の全てを満たす。

$$1 < (A/A_0) \leq 1.0030 \quad (1)$$

$$1 < (B/B_0) \leq 1.0051 \quad (2)$$

$$1 < (C/C_0) \leq 1.0043 \quad (3)$$

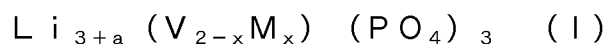
式（１）～（３）において、 A は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における a 軸の長さを表し、 A_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における a 軸の長さを表し、 B は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における b 軸の長さを表し、 B_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における b 軸の長さを表し、 C は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における c 軸の長さを表し、 C_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における c 軸の長さを表す。

[0014] 係る構成の活物質材料を用いることにより、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くすることができる。これは、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における a 軸、 b 軸、 c 軸の各軸の長さが上記の範囲になることにより、結晶中にリチウムイオンの移動しやすい空間が形成され、リチウムイオン伝導度が高くなったためと考えられる。

[0015] 上記の態様に係る活物質材料において、前記リン酸バナジウムリチウムは、バナジウムの一部が、 Y 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素で置換されていることが好ましい。

[0016] 係る構成によれば、バナジウム（ V ）の一部への置換量を最適なものとできる。

[0017] 上記の態様に係る活物質材料において、前記リン酸バナジウムリチウムの主相が、下記の一般式（１）を満たす、活物質材料とすることが更に好ましい。



一般式（１）において、 M は、 Y 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm

、 Yb からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を表し、 x は、 $0 < x \leq 0.3$ を満たす数を表し、 a は、 $-3 < a < 3$ を満たす数を表す。

[0018] 係る構成によれば、より容易に上述の式(1)～(3)に記載の結晶軸長を形成することができる。

[0019] 本発明の一態様に係る全固体電池は、上述の活物質材料を含む電極層と、固体電解質層とを備える。

[0020] 係る構成によれば、より高容量の全固体電池が得られる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、高い放電容量を得ることができる優れたリチウムイオン二次電池用活物質材料、特に全固体電池用活物質材料、および全固体電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]第1実施形態の全固体電池の模式断面図を示す。

[図2]第2実施形態のリチウム二次電池の模式断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の種々の実施形態に係る活物質材料を用いた二次電池について、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、実際とは異なっていることがある。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できる。

[0024] [第1実施形態]

第1実施形態は、全固体電池（全固体二次電池）に係る。全固体電池10は、少なくとも一つの正極層1と、少なくとも一つの負極層2と、正極層1と負極層2とに挟まれた固体電解質3とを有する。正極層1、固体電解質3及び負極層2が順に積層されて積層体4を構成する。正極層1は、それぞれ

一端側に配設された端子電極 5 に接続され、負極層 2 は、それぞれ他端側に配設された端子電極 6 に接続されている。

[0025] 正極層 1 は、第 1 電極層の一例であり、負極層 2 は、第 2 電極層の一例である。第 1 電極層と第 2 電極層は、いずれか一方が正極として機能し、他方が負極として機能する。電極層の正負は、外部端子にいずれの極性を繋ぐかによって変化する。

[0026] 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、全固体電池 10 の充放電が行われる。

[0027] <正極層及び負極層>

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

[0028] 正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A は、導電率が高いことが好ましい。そのため、正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A には、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル等を用いることが好ましい。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 1 A 及び負極集電体層 2 A に銅を用いると、全固体電池 10 の内部抵抗を低減できる。なお、正極集電体層 1 A と負極集電体層 2 A を構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよい。

[0029] また、本実施形態における全固体電池 10 の正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A は、それぞれ後述する活物質材料を含ませることができる。正極集電体層 1 A 及び負極集電体層 2 A がそれぞれ活物質材料を含むことにより、正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B 及び負極集電体層 2 A と負極活物質層 2 B との密着性を向上させることができる。

[0030] 正極活物質層 1 B は、正極集電体層 1 A 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 1 B は、積層方向下側の片面のみにあればよい。

[0031] 負極活物質層 2 B も正極活物質層 1 B と同様に、負極集電体層 2 A の片面又は両面に形成される。また、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 2 B は、積層方向上側の片面のみにあればよい。

[0032] 正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B は、電子を授受する正極活物質及び負極活物質を含む。この他、導電助剤や導イオン助剤、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。

[0033] (活物質材料)

以降、正極活物質と負極活物質に用いることのできる活物質材料について説明する。本実施形態において、活物質材料は、Li と V とを含む、ポリリン酸化合物であるリン酸バナジウムリチウムが用いられる。なお、活物質材料は、リン酸バナジウムリチウムの単体であってもよいし、リン酸バナジウムリチウム以外の材料を含んでいてよい。リン酸バナジウムリチウム以外の材料としては、例えば、リン酸リチウムを用いることができる。活物質材料は、リン酸バナジウムリチウムを 90 質量%以上含むことが好ましく、95 質量%以上含むことが特に好ましい。

[0034] リン酸バナジウムリチウムは、結晶軸における a 軸の長さ A、b 軸の長さ B、c 軸の長さ C が下記の式 (1) ~ (3) の全てを満たす。

$$1 < (A/A_0) \leq 1.0030 \quad (1)$$

$$1 < (B/B_0) \leq 1.0051 \quad (2)$$

$$1 < (C/C_0) \leq 1.0043 \quad (3)$$

式 (1) ~ (3) において、A は、リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における a 軸の長さを表し、A₀ は、無置換の Li₃V₂(PO₄)₃ の結晶軸における a 軸の長さを表し、B は、リン酸バナジウムリチウムの結晶軸にお

るb軸の長さを表し、B Oは、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸におけるb軸の長さを表し、Cは、リン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるc軸の長さを表し、C Oは、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸におけるc軸の長さを表す。

[0035] 式(1)～(3)において、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、LiとVとをモル比で3:2の割合で含む量論組成のリン酸バナジウムリチウム標準試料を意味する。リン酸バナジウムリチウム標準試料は、 LiPO_3 と V_2O_3 をモル比で3:1の割合で含む混合物を、還元性ガス雰囲気下、850℃の温度で2時間焼成して固相反応させることによって得られたものである。混合物は、 LiPO_3 と V_2O_3 を、硬質ボールとメタノールと共にボールミルに投入して、混合・粉砕した後、乾燥することによって得られたものである。還元性ガスとしては、例えば、3%の水素を含む水素-窒素混合ガスを用いることができる。

[0036] 本実施形態のリン酸バナジウムリチウム及びリン酸バナジウムリチウム標準試料の結晶軸におけるa軸の長さA及びA O、b軸の長さB及びB O、c軸の長さC及びC O(格子定数)は、X線回折パターンをリートベルト法によって解析することによって求めた値である。なお、格子定数は、リン酸バナジウムリチウムの空間群を $P21/C$ として求めた。

[0037] $(A/A O)$ は、リン酸バナジウムリチウム標準試料の結晶軸におけるa軸の長さA Oに対するリン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるa軸の長さAの比である。 $(A/A O)$ が大きいほど、リン酸バナジウムリチウムの結晶格子がa軸の方向に大きく拡張されたことを表す。 $(A/A O)$ は、 $1 < (A/A O) \leq 1.0030$ を満足することが好ましく、 $1.0012 < (A/A O) \leq 1.0030$ を満足することが特に好ましい。

[0038] $(B/B O)$ は、リン酸バナジウムリチウム標準試料の結晶軸におけるb軸の長さB Oに対するリン酸バナジウムリチウムの結晶軸におけるb軸の長さBの比である。 $(B/B O)$ が大きいほど、リン酸バナジウムリチウムの結晶格子がb軸の方向に大きく拡張されたことを表す。 $(B/B O)$ は、1

$< (B/B_0) \leq 1.0051$ を満足することが好ましく、 $1.0011 < (B/B_0) \leq 1.0051$ を満足することが特に好ましい。

[0039] (C/C_0) は、リン酸バナジウムリチウム標準試料の結晶軸における c 軸の長さ C_0 に対するリン酸バナジウムリチウムの結晶軸における c 軸の長さ C の比である。 (C/C_0) が大きいほど、リン酸バナジウムリチウムの結晶格子が c 軸の方向に大きく拡げられたことを表す。 (C/C_0) は、 $1 < (C/C_0) \leq 1.0043$ を満足することが好ましく、 $1.0010 < (C/C_0) \leq 1.0043$ を満足することが特に好ましい。

[0040] 式 (1) ~ (3) を満たすリン酸バナジウムリチウムを活物質として用いることによって、正極活物質層又は負極活物質層のリチウムイオン伝導度を向上させることができ、ひいては、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くすることができる。

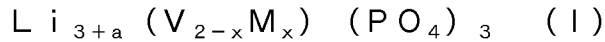
[0041] また、式 (1) ~ (3) を満たすために、リン酸バナジウムリチウムにおけるバナジウム (V) の一部を別の元素で置換した活物質とすることが好ましい。置換する元素は、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb のいずれかであることが好ましいが、特に限定されない。置換する元素は、一種であってもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。

[0042] Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb は、イオン半径が V と比して適度に大きいため、リン酸バナジウムリチウムの V に対しての置換量を最適なものとすることができる。これにより式 (1) ~ (3) を満たすことを容易とすることができ、ひいてはリチウムイオン二次電池の放電容量を高くすることができる。

[0043] 更に、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb の少なくともいずれか一つで V の一部が置換されたリン酸バナジウムリチウムは、元素置換されていない活物質 $Li_3V_2(PO_4)_3$ に比べて高い電子伝導性が得られ、ひいては、活物質の電子伝導性が向上し、全固体電池の内部抵抗を低減することが出来る。

[0044] また、リン酸バナジウムリチウムは、その主相が、下記の一般式 (1) で

表されることがより好ましい。なお、リン酸バナジウムリチウムの副相としては、例えばリン酸リチウムを挙げることができる。リン酸バナジウムリチウムは、主相を90質量%以上含むことが好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましい。



(一般式(1)において、Mは、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を表し、 x は、 $0 < x \leq 0.3$ を満たす数を表し、 a は、 $-3 < a < 3$ を満たす数を表す。)

[0045] すなわち、リン酸バナジウムリチウムのVの一部を、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybのいずれかで置換する場合、式(1)に示すように、その置換量を $0 < x \leq 0.3$ とすることで、更に容易に式(1)～(3)に記載の結晶軸長を形成することができる。元素Mの置換量 x が、0.3より大きくなると、元素置換が出来なくなる場合があり、置換元素の一部が異相として存在し始め、ひいてはイオン伝導度を低下させる場合がある。

[0046] また、式(1)のように、リン酸バナジウムリチウムにおけるLiの量が、0モルを超えて、6.0モル未満であることがより好ましい。

[0047] (導電助剤)

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、活性炭等の炭素材料、金、銀、パラジウム、白金、銅、スズ等の金属材料が挙げられる。

[0048] (導イオン助剤)

導イオン助剤としては、例えば、固体電解質である。固体電解質は、具体的に例えば、固体電解質3に用いられる材料と同様の材料を用いることができる。導イオン助剤として固体電解質を用いる場合、導イオン助剤と、固体電解質3に用いる固体電解質とが同じ材料を用いることが好ましい。

[0049] <固体電解質>

固体電解質 3 は、リン酸塩系固体電解質であることが好ましい。固体電解質 3 としては、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いることが好ましい。具体的には例えば、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物や、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ などのリシコン型化合物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット型化合物、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型化合物、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ や Li_3PS_4 などのチオリシコン型化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ や $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ などのガラス化合物、 Li_3PO_4 や $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ などのリン酸化合物、よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが望ましい。

[0050] 本実施形態において用いる固体電解質材料として、ナシコン型の結晶構造を有するリチウムイオン伝導体を用いることが好ましく、例えば、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ で表される固体電解質材料を含むことが好ましい。 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ は、 Zr の一部を Ca または Y で置換してもよい。その例としては、 $\text{Li}_{1.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ を挙げることができる。

[0051] <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 及び負極層 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。

[0052] 端子電極 5, 6 には、導電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、及びこれらの合金などを用いることができる。

[0053] (セラミックス材料の製造方法)

本実施形態の全固体電池 10 で用いられるセラミックス材料の製造方法について説明する。全固体電池 10 の活物質材料として用いられる本実施形態のリン酸バナジウムリチウムは、 Li 化合物と、 V 化合物と、リン酸化合物

またはリン酸Li化合物とイットリウム化合物、ガドリニウム化合物、テルビウム化合物、ジスプロシウム化合物、ホルミウム化合物、エルビウム化合物、ツリウム化合物、イッテルビウム化合物を混合した混合原料を熱処理することにより得ることができる。また、全固体電池10の固体電解質材料として用いられるリン酸チタンアルミニウムリチウム材料は、Li化合物と、Al化合物、Ti化合物、リン酸化合物、またはリン酸Ti化合物とを混合した混合原料を熱処理することにより得ることができる。

[0054] Li化合物としては、例えば、LiOH又はその水和物、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 CH_3COOLi 等を挙げることができる。V化合物としては、 V_2O_3 、 V_2O_5 等を挙げることができる。リン化合物としては、 H_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等を挙げることができる。また、リン酸Li化合物としては、 LiPO_3 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Li}_6\text{P}_4\text{O}_{14}$ 等を挙げることができる。さらにイットリウム化合物、ガドリニウム化合物、テルビウム化合物、ジスプロシウム化合物、ホルミウム化合物、エルビウム化合物、ツリウム化合物、イッテルビウム化合物としては、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 等を挙げることができる。

[0055] また、Al化合物としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等を挙げることができる。Ti化合物としては、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 等を挙げることができる。リン酸Ti化合物としては、 TiP_2O_7 、 $\text{Ti}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$ 等を挙げることができる。

[0056] 本実施形態にかかるリン酸バナジウムリチウムの製造方法の一例について説明する。このリン酸バナジウムリチウムの製造方法は、(a)原料混合工程を行い、次に(b)仮焼工程を行い、最後に(c)粉砕工程を行う。以下に、これらの工程について順に説明する。

[0057] (a)原料混合工程

原料混合工程では、リン酸バナジウムリチウムにおいて、所望の組成になるように出発原料をそれぞれ秤量し、混合する。出発原料としては、各元素

の炭酸塩や硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物、リン酸塩などを用いることができる。このうち、すでにリン酸リチウムとして得られている原料や酸化物が熱処理に対して不要なガスの発生が無く好ましいが、さらに炭酸ガスを生じる炭酸塩や熱分解して水蒸気を生じる水酸化物が好ましい。混合方法は、溶媒に入れずに乾式で混合粉碎してもよいし、溶媒に入れて湿式で混合粉碎してもよいが、溶媒に入れて湿式の混合粉碎を行うことが混合性の向上の面からは好ましい。この混合方法は、例えば、遊星ミル、アトライター、ボールミルなどを用いることができる。溶媒としては、 Li が溶解しにくいものが好ましく、例えばエタノールなどの有機溶媒がより好ましい。混合時間は、混合量にもよるが、例えば1時間～32時間とすることができる。また、リン酸チタンアルミニウムリチウムにおいても、所望の組成になるように出発原料をそれぞれ秤量し、いずれかの方法で混合する。

[0058] (b) 仮焼工程

仮焼工程では、原料混合工程で得られた混合粉末を仮焼する。このときの仮焼温度は、出発原料の状態変化（例えば相変化など）が起きる温度以上が好ましい。例えば、出発原料の一つとして Li_2CO_3 を用いた場合には、この炭酸塩が分解し所望のリン酸バナジウムリチウム相が生成する温度以上が好ましい。具体的には、仮焼温度は、 600°C ～ 1000°C とすることが好ましい。また、リン酸バナジウムリチウム中の3価のV量を制御するために、仮焼時の雰囲気は不活性ガス雰囲気ないしは還元ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガスを用いることができる。還元ガスとしては、例えば、水素ガスと不活性ガスとを含む混合ガスを用いることができる。混合ガスの水素濃度は、0.1体積%以上5体積%以下の範囲内にあることが好ましい。リン酸バナジウムリチウム中のV中の3価のV量を制御するために、混合ガスの水素ガス濃度を変化させてもよい。例えば、混合ガスの水素濃度を、焼成開始時は5体積%と高くして、焼成終了時は0.1体積%と低くしてもよい。また、リン酸チタンアルミニウムリ

チウムにおいても混合工程で得られた混合粉末を仮焼する。具体的には、仮焼温度は、 800°C ～ 1000°C とすることが好ましい。また、仮焼時の雰囲気は、チタンが還元を受けない雰囲気好ましく、具体的は大気雰囲気が好ましい。

[0059] (c) 粉砕工程

粉砕では、仮焼工程で反応凝集した材料を適切な粒子径と分布を有する粉体にする工程になる。粉砕方法は、溶媒に入れずに乾式で粉砕してもよいし、溶媒に入れて湿式で粉砕してもよい。この粉砕方法は、例えば、遊星ミル、アトライター、ボールミルなどを用いることができる。溶媒としては、リン酸バナジウムリチウムがより安定に粉砕できるために、例えばエタノールなどの有機溶媒がより好ましい。粉砕時間は、粉砕量にもよるが、例えば0.5時間～32時間とすることができる。

[0060] 以上詳述した製法によれば、出発原料の混合粉末を比較的低温で仮焼を行うため、組成のずれを精度よく抑制することができる。なお、本実施形態においてリン酸バナジウムリチウムの製法は、これに限定されるものではなく、他の製法を採用しても構わない。

[0061] (リン酸バナジウムリチウムのイオン伝導度の評価方法)

本実施形態に係るリン酸バナジウムリチウムは、高いイオン伝導度を有する。次に、リン酸バナジウムリチウムのイオン伝導度の評価方法について説明する。リン酸バナジウムリチウムのイオン伝導度の評価方法は、例えば、(d) 成形工程と、(e) 脱バインダー及び焼成工程と、(f) イオン伝導率評価工程を含む。

[0062] (d) 成形工程

成形工程では、仮焼工程で得られた材料（本焼結前粉末という）を成形した後、仮焼温度以上の温度で焼結を行う。成形体を得るための成形方法としては、本焼結前粉末にバインダーを添加し金型成形を行う方法、冷間等方成形(CIP)や熱間等方成形(HIP)、ホットプレスなどにより任意の形状に行うことができる。さらに、焼結前粉末を有機系のバインダー、分散剤

、可塑剤等と混合し、シート状に成形し、複数積層構造に成形しても良い。

[0063] (e) 脱バインダー及び焼成工程

バインダーを用いた場合の脱バインダーは窒素中もしくは還元ガス雰囲気下で10℃/時間から500℃/時間の昇温速度を用い、脱バインダー温度は500℃から900℃で、その温度に1時間から10時間保持する。また焼成は、窒素中または還元ガス雰囲気下で昇温速度50℃/時間から3600℃/時間を用い、焼成温度700℃から1200℃まで昇温して、その温度に10分から5時間保持し冷却する。

[0064] (f) 伝導率評価工程

焼成工程で得られた板状の焼成体の両面に対して電極を形成する。電極はCu、Ag、Au、Pd等で良く、形成方法としては、ペースト焼き付け法、蒸着法、スパッタ法を用いてよい。電極を形成した資料は、恒温槽中にてACインピーダンスアナライザーを用い、測定温度を一定にした状態で周波数に対するインピーダンスと位相角を測定する。これらの測定値をもとにナイキストプロットを描きその円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から導電率を算出する。

[0065] (全固体電池の製造方法)

本実施形態の全固体電池は、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、及び、負極集電体層の各材料をペースト化し、塗布乾燥してグリーンシートを作製し、係るグリーンシートを積層し、作製した積層体を同時に焼成することにより製造する。

[0066] ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに上記各材料の粉末を混合してペーストを得ることができる。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、バインダーが含まれる。係る方法により、正極集電体層用のペースト、正極活物質層用のペースト、固体電解質層用のペースト、負極活物質層用のペースト、及び、負極集電体層用のペーストを作製する。

[0067] 作製したペーストをPETなどの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応

じ乾燥させた後、基材を剥離し、グリーンシートを作製する。ペーストの塗布方法は、特に限定されず、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

[0068] 作製したグリーンシートを所望の順序、積層数で積み重ね、必要に応じアライメント、切断等を行い、積層ブロックを作製する。並列型又は直並列型の電池を作製する場合は、正極層の端面と負極層の端面が一致しないようにアライメントを行い積み重ねるのが好ましい。

[0069] 積層ブロックを作製するに際し、以下に説明する活物質ユニットを準備し、積層ブロックを作製してもよい。

[0070] その方法は、まずPETフィルム上に固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でシート状に形成し、固体電解質シートを得た後、その固体電解質シート上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを印刷し乾燥する。次に、その上に、スクリーン印刷により正極集電体層用ペーストを印刷し乾燥する。更にその上に、スクリーン印刷により正極活物質層用ペーストを再度印刷し、乾燥し、次いでPETフィルムを剥離することで正極活物質層ユニットを得る。このようにして、固体電解質シート上に、正極活物質層用ペースト、正極集電体層用ペースト、正極活物質層用ペーストがこの順に形成された正極活物質層ユニットを得る。同様の手順にて負極活物質層ユニットも作製し、固体電解質シート上に、負極活物質層用ペースト、負極集電体層用ペースト、負極活物質層用ペーストがこの順に形成された負極活物質層ユニットを得る。

[0071] 正極活物質層ユニット一枚と負極活物質層ユニット一枚を、固体電解質シートを介するようにして積み重ねる。このとき、一枚目の正極活物質層ユニットの正極集電体層用ペーストが一の端面にのみ延出し、二枚目の負極活物質層ユニットの負極集電体層用ペースト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。この積み重ねられたユニットの両面に所定厚みの固体電解質シートをさらに積み重ね積層ブロックを作製する。

[0072] 作製した積層ブロックを一括して圧着する。圧着は加熱しながら行うが、

加熱温度は、例えば、40～95℃とする。

[0073] 圧着した積層ブロックを、例えば、窒素ガス雰囲気下で600℃～1100℃に加熱し焼成を行う。焼成時間は、例えば、0.1～3時間とする。この焼成により積層体が完成する。

[0074] [第2実施形態]

第2実施形態は、固体電解質を用いないリチウム二次電池に係る。なお、本実施形態における活物質については、第1実施形態と同様の活物質を用いるため、重複した記述についてはその旨を記したうえで割愛する。

[0075] 図2に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池100は、互いに対向する板状の負極21及び板状の正極11と、負極21と正極11との間に隣接して配置される板状のセパレータ18と、を備える発電要素30と、リチウムイオンを含む電解質溶液と、これらを密閉した状態で収容するケース50と、負極21に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される負極リード62と、正極11に一方の端部が電氣的に接続されると共に他方の端部がケースの外部に突出される正極リード60とを備える。

[0076] 負極21は、負極集電体22と、負極集電体22上に形成された負極活物質層24と、を有する。また、正極11は、正極集電体12と、正極集電体12上に形成された正極活物質層14と、を有する。セパレータ18は、負極活物質層24と正極活物質層14との間に位置している。

[0077] 正極活物質層14と負極活物質層24は、活物質と導電助剤とバインダーとを含む。

[0078] 活物質は、第1実施形態に記載したリン酸バナジウムリチウムを用いることができる。このリン酸バナジウムリチウムは、正極活物質層と負極活物質層のどちらか一方に用いてもよいし、両方に用いてもよい。

[0079] このように、固体電解質を用いないリチウム二次電池においても、第1実施形態と同様の活物質を用いることで、高い放電容量を得ることが可能である。

実施例

[0080] 次に実施例及び比較例を参照してより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0081] [実施例 1]

(活物質材料の作製)

本実施形態の効果を実証するために、リン酸バナジウムリチウムにおいて $\text{Li}_{1.97}\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$ になるように原料の秤量を行った。出発原料には LiPO_3 、 V_2O_3 、 Yb_2O_3 を用いた。はじめに、出発原料を秤量後、エタノール中にてボールミル (120 rpm / ジルコニアボール) で 16 時間、混合・粉砕を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、マグネシア製坩堝を用いて仮焼を行った。仮焼はリン酸バナジウムリチウム中の 3 価の V 量を制御するために、還元ガス雰囲気下で、950℃、2 時間で行った。還元ガスは窒素ガスと水素ガスの混合ガスを用い、仮焼開始は水素ガス濃度を 5 体積%とし、0.1 体積%まで連続的に変化させた。その後、仮焼粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル (120 rpm / ジルコニアボール) で 16 時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥して、バナジウム位にイッテルビウムが置換されたリン酸バナジウムリチウム粉末を得た。

[0082] (組成と格子定数の測定)

イッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウムの組成は ICP 発光分光分析法を用いて確認した。また、イッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウムの格子定数 (a 軸の長さ A、b 軸の長さ B 及び c 軸の長さ C) は X 線回折法によって測定した X 線回折パターンより得られた 2θ と強度データからリートベルト法を用いて算出した。なお、X 線回折パターンの測定条件は下記のとおりである。

[0083] (X 線回折パターンの測定条件)

PANalytical 社製 X'Pert MPD 装置を使用し、X 線源として Cu の $K\alpha$ 線を用い、 $2\theta = 5 \sim 65^\circ$ 間を $0.07^\circ / \text{秒}$ の速度で

スキャンして、X線回折パターンを測定した。

[0084] (リン酸バナジウムリチウム標準試料の作製、及び組成と格子定数の測定)

出発原料として、 LiPO_3 と V_2O_3 を用いた。 LiPO_3 と V_2O_3 をモル比で3:1の割合で秤量した。秤量した LiPO_3 と V_2O_3 を、硬質ボール（ジルコニアボール）とメタノールと共にボールミルに投入して、混合・粉砕した。その後、混合物をメタノールから分離し、乾燥した。乾燥後の混合物を、3%の水素を含む水素-窒素混合ガス雰囲気下で850℃の温度で、2時間焼成した。その後、焼成粉末を、粉砕のためエタノール中にてボールミル（120rpm/ジルコニアボール）で16時間処理を行った。粉砕粉末をボールとエタノールから分離し乾燥して、リン酸バナジウムリチウム標準試料を得た。リン酸バナジウムリチウム標準試料の組成をICP発光分光分析法を用いて確認したところ、LiとVとをモル比で3:2の割合で含む無置換のリン酸バナジウムリチウムであることが確認された。同様にリン酸バナジウムリチウム標準試料に対してもX線回折法により 2θ と強度データを測定し、リートベルト法を用いて格子定数（a軸の長さ A_0 、b軸の長さ B_0 及びc軸の長さ C_0 ）を算出した。その結果、a軸の長さ A_0 は、8.6085Å、b軸の長さ B_0 は、8.5941Å、c軸の長さ C_0 は、14.7267Åであった。

[0085] 得られたイッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウムの格子定数（a軸の長さA、b軸の長さB及びc軸の長さC）と、リン酸バナジウムリチウム標準試料の格子定数（a軸の長さ A_0 、b軸の長さ B_0 及びc軸の長さ C_0 ）とを用いて、 (A/A_0) 、 (B/B_0) 、 (C/C_0) を算出した。 (A/A_0) をa軸倍率とし、 (B/B_0) をb軸倍率とし、 (C/C_0) をc軸倍率として、表1に示す。

[0086] (伝導度の評価)

さらに実施例1で作製したイッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウム粉末を3.5Mpaの圧力下で直径10mmの円形型ペレットを加圧成形し加圧成形体を窒素ガス雰囲気中で975℃の温度で2時間焼成することによ

ってイッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウム焼結体を得た。このペレット状焼結体の両面に金電極をスパッタ法を用いて作製した。さらにその焼結体を恒温槽中にてACインピーダンスアナライザーを用い、測定温度25℃の条件で周波数に対するインピーダンスと位相角を測定した。これらの測定値をもとにナイキストプロットを描きその円弧より抵抗率を求め、この抵抗率からイオン伝導度を算出した。得られたイオン伝導度を、表1に示す。

[0087] (全固体電池の作製と全固体電池の容量の測定)

実施例1で作製したイッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウム粉末を、正極活物質及び負極活物質として用いて、下記の方法により全固体電池を作製し、得られた全固体電池の容量を測定した。得られた全固体電池の容量を、表1に示す。

[0088] (正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストの作製)

正極及び負極活物質層用ペーストは、イッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウム粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、三本ロールで混練・分散して正極、及び負極となる活物質層用ペーストを作製した。

[0089] (固体電解質の作製)

固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ を用いた。 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を出発原料とし、エタノール中を溶媒としてボールミルで16時間湿式混合を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離し乾燥した後、アルミナ製坩堝中にて、850℃、2時間大気中で仮焼を行った。その後仮焼粉末を、粉碎のためエタノール中にてボールミル(120rpm/ジルコニアボール)で16時間処理を行った。粉碎粉末をボールとエタノールから分離、乾燥し粉末を得た。

[0090] (固体電解質層用ペーストの作製)

次いで、この粉末100部に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後ポリビニルブチラー

ル系バインダー 16 部とフタル酸ベンジルブチル 4.8 部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを調合した。

[0091] (固体電解質層用シートの作製)

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法で PET フィルムを基材としてシート成形し、厚さ 15 μm の固体電解質層用シートを得た。

[0092] (正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストの作製)

Cu 粉とイッテルビウム置換リン酸バナジウムリチウム粉末を重量比で 100 : 9 となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース 10 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 50 部を加えて三本ロール混合・分散して正極集電体層用ペースト及び負極集電体層用ペーストを作製した。

[0093] (活物質層ユニットの作製)

上記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥した。その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で正極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し正極層ユニットとした。一方、固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で負極活物質層用ペーストを印刷し、80℃で10分間乾燥し、次に、その上に、スクリーン印刷により厚さ 5 μm で電極集電体層用ペーストを印刷し、80℃で、10分間乾燥し、負極層ユニットとした。次いで PET フィルムを剥離した。

[0094] (積層体の作製)

正極層ユニット、負極層ユニットおよび固体電解質層用シートを用いて、固体電解質層、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、負極集電体層、固体電解質層の順に形成されるように積み重ね積層体を得た。このとき、正極層ユニットの正極集電体層が一方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が他方の端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た。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層体を作製した。

[0095] (焼結体の作製)

得られた積層体に脱バインダーを行った後、同時焼成して焼結体を得た。脱バインダーは窒素中 50°C / 時間で焼成温度 700°C まで昇温して、その温度に 10 時間保持し、同時焼成は、窒素中で昇温速度 200°C / 時間で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 1 時間保持し、焼成後は自然冷却した。同時焼成後の電池外観サイズは、 $3.2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ であった。

[0096] (充放電特性の評価)

得られた積層体の焼結体（全固体電池）について、充放電試験器を用い、バネ付けピンで固定するタイプの治具に取り付け充放電容量を測定した。測定条件として、充放電時の電流は、いずれも $2\text{ }\mu\text{ A}$ で行い、電圧は 0 V から 1.8 V で行った。表 1 に測定した放電容量を示した。使用に十分な放電特性の閾値は $3.6\text{ }\mu\text{ A h}$ である。

[0097] [実施例 2 ～ 23、比較例 1 ～ 9]

活物質材料の作製において、目的とする活物質材料の組成、原料、を表 1 および 2 に記載したものとした以外は実施例 1 と同様の条件、方法で焼結体を作製し、また同様の条件、方法で各種の値を評価した。その結果を表 1 および 2 に示す。なお、表 1 及び表 2 において、 a は、一般式 (1) における a の値である。

[0098]

[表1]

	原料	活物質の組成	置換 元素	置換 量	置換 元素	置換 量	a	a軸倍率	b軸倍率	c軸倍率	イオン伝導度 (S/cm)	容量 (μ Ah)
実施例1	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.03	-	-	0.0	1.0002	1.0003	1.0002	$9.23\text{E-}07$	5.9
実施例2	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Yb}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.15	-	-	0.0	1.0009	1.0017	1.0010	$1.81\text{E-}05$	9.1
実施例3	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.70}\text{Yb}_{0.30}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.3	-	-	0.0	1.0019	1.0033	1.0020	$2.39\text{E-}05$	9.2
実施例4	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.60}\text{Yb}_{0.40}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.4	-	-	0.0	1.0025	1.0044	1.0027	$3.41\text{E-}06$	7.0
実施例5	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Y}_{0.20}(\text{PO}_4)_3$	Y	0.2	-	-	0.0	1.0021	1.0028	1.0022	$1.44\text{E-}05$	8.8
実施例6	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Gd}_{0.20}(\text{PO}_4)_3$	Gd	0.2	-	-	0.0	1.0023	1.0030	1.0024	$7.65\text{E-}06$	8.0
実施例7	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Tb}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Tb	0.15	-	-	0.0	1.0021	1.0028	1.0022	$1.44\text{E-}05$	8.8
実施例8	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.95}\text{Dy}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	Dy	0.05	-	-	0.0	1.0005	1.0012	1.0006	$4.49\text{E-}06$	7.2
実施例9	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.90}\text{Ho}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Ho	0.1	-	-	0.0	1.0007	1.0014	1.0008	$9.84\text{E-}06$	8.3
実施例10	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Er}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Er	0.15	-	-	0.0	1.0009	1.0016	1.0010	$1.66\text{E-}05$	9.0
実施例11	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.85}\text{Tm}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Tm	0.15	-	-	0.0	1.0009	1.0016	1.0009	$1.45\text{E-}05$	8.3
実施例12	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.87}\text{Yb}_{0.03}\text{Gd}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.03	Gd	0.1	0.0	1.0014	1.0018	1.0014	$2.75\text{E-}05$	9.4
実施例13	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.76}\text{Yb}_{0.15}\text{Dy}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.15	Dy	0.1	0.0	1.0019	1.0035	1.0027	$3.53\text{E-}06$	7.3
実施例14	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Dy}_{0.05}\text{Ho}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Dy	0.05	Ho	0.15	0.0	1.0019	1.0034	1.0024	$9.15\text{E-}06$	8.5
実施例15	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.70}\text{Yb}_{0.20}\text{Tm}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.2	Tm	0.1	0.0	1.0025	1.0044	1.0027	$3.41\text{E-}06$	7.0
実施例16	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.80}\text{Tm}_{0.15}\text{Er}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	Tm	0.15	Er	0.05	0.0	1.0012	1.0021	1.0013	$2.55\text{E-}05$	9.3
実施例17	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.70}\text{Yb}_{0.25}\text{Gd}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	Yb	0.25	Gd	0.05	0.0	1.0030	1.0043	1.0029	$3.00\text{E-}07$	4.1
実施例18	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.70}\text{Gd}_{0.20}\text{Tb}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Gd	0.20	Tb	0.10	0.0	1.0024	1.0051	1.0038	$2.75\text{E-}07$	3.8
実施例19	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{1.70}\text{Tb}_{0.15}\text{Y}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Tb	0.15	Y	0.15	0.0	1.0024	1.0046	1.0043	$2.82\text{E-}07$	3.9
比較例1	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	-	0	-	-	0.0	1.0000	1.0000	1.0000	$2.09\text{E-}07$	3.3
比較例2	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.88}\text{Al}_{0.10}\text{Au}_{0.05}(\text{PO}_4)_3$	Al	0.10	Au	0.05	0.0	0.9987	1.0031	1.0013	$6.25\text{E-}08$	2.1
比較例3	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.70}\text{Al}_{0.20}\text{Au}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$	Al	0.20	Au	0.10	0.0	1.0011	0.9982	1.0031	$1.98\text{E-}08$	0.9
比較例4	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.65}\text{Si}_{0.10}\text{Au}_{0.25}(\text{PO}_4)_3$	Si	0.10	Au	0.25	0.0	1.0012	1.0025	0.9998	$8.85\text{E-}08$	2.3
比較例5	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.40}\text{Y}_{0.25}\text{Dy}_{0.15}(\text{PO}_4)_3$	Y	0.25	Dy	0.15	0.0	1.0031	1.0049	1.0042	$1.32\text{E-}07$	3.2
比較例6	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tm}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.54}\text{Gd}_{0.28}\text{Tm}_{0.18}(\text{PO}_4)_3$	Gd	0.28	Tm	0.18	0.0	1.0029	1.0052	1.0042	$1.22\text{E-}07$	3.0
比較例7	$\text{LiPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_3\text{V}_{0.55}\text{Tb}_{0.25}\text{Dy}_{0.20}(\text{PO}_4)_3$	Tb	0.25	Dy	0.20	0.0	1.0030	1.0050	1.0044	$1.44\text{E-}07$	3.3

[0099]

[表2]

	原料	活物質の組成	置換 元素	置換量	置換 元素	置換量	a	a軸倍率	b軸倍率	c軸倍率	イオン伝導度 (S/cm)	容量 (μAh)
実施例3	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Yb ₂ O ₃	Li ₃ V _{1.70} Yb _{0.30} (PO ₄) ₃	Yb	0.3	—	—	0.0	1.0019	1.0033	1.0020	2.39E-05	9.2
実施例20	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Yb ₂ O ₃ 、Dy ₂ O ₃ 、Li ₂ CO ₃	Li _{3.5} V _{1.75} Yb _{0.15} Dy _{0.10} (PO ₄) ₃	Yb	0.15	Dy	0.1	0.5	1.0020	1.0036	1.0028	6.41E-06	7.9
実施例21	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Yb ₂ O ₃ 、Tm ₂ O ₃ 、(NH ₄) ₂ HPO ₄	Li _{2.0} V _{1.70} Yb _{0.20} Tm _{0.10} (PO ₄) ₃	Yb	0.2	Tm	0.1	-1.0	1.0023	1.0042	1.0025	5.01E-06	7.3
実施例22	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Dy ₂ O ₃ 、Ho ₂ O ₃ 、Li ₂ CO ₃	Li _{6.9} V _{1.80} Dy _{0.05} Ho _{0.15} (PO ₄) ₃	Dy	0.05	Ho	0.15	2.9	1.0028	1.0045	1.0027	4.41E-06	7.0
実施例23	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Tm ₂ O ₃ 、Er ₂ O ₃ 、(NH ₄) ₂ HPO ₄	Li _{0.1} V _{1.80} Tm _{0.15} Er _{0.05} (PO ₄) ₃	Tm	0.15	Er	0.05	-2.9	1.0001	1.0001	1.0001	9.03E-07	5.4
比較例8	LiPO ₃ 、V ₂ O ₃ 、Gd ₂ O ₃ 、Li ₂ CO ₃	Li _{6.0} V _{1.80} Gd _{0.20} (PO ₄) ₃	Gd	0.2	—	—	3.0	1.0041	1.0048	1.0042	5.20E-08	3.4
比較例9	V ₂ O ₃ 、Gd ₂ O ₃ 、(NH ₄) ₂ HPO ₄	V _{1.80} Tm _{0.15} Er _{0.05} (PO ₄) ₃	Tm	0.15	Er	0.05	-3.0	0.9993	1.0003	0.9995	9.80E-09	0.4

[0100] [実施例24]
(有機溶媒電解質電池の作製)

<正極の作製>

実施例1で作製した $\text{Li}_{0.97}\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$ を正極活物質として、正極を作製した。 $\text{Li}_{0.97}\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$ を85g、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、DAB50）を5g、黒鉛（ティムカル（株）製、商品名：KS-6）を5g、及びバインダーのポリフッ化ビニリデン（PVDF）溶液（呉羽化学工業（株）製、商品名：KF7305、PVDFを5質量%含んだNMP溶液）を50g、樹脂製容器に秤量し、ハイブリッドミキサーで混合して塗料を作製した。この塗料を集電体であるアルミニウム箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法で塗布後、 90°C で乾燥し、圧延した。なお、集電体には外部引き出し端子（リード）を溶接するために、塗料を塗布しない部分を設けておいた。

[0101] <負極の作製>

実施例1で作製した $\text{Li}_{0.97}\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$ を負極活物質として、負極を作製した。 $\text{Li}_{0.97}\text{V}_{1.97}\text{Yb}_{0.03}(\text{PO}_4)_3$ 、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、DAB50）及びバインダーのポリアクリル酸の15質量%水溶液をそれぞれ10g、0.231g及び7.584g樹脂製容器に秤量し、自転公転する攪拌装置（（株）キーエンス製 商品名：ハイブリッドミキサー）で混合して塗料を作製した。この塗料を集電体である銅箔（厚み $10\mu\text{m}$ ）にドクターブレード法で塗布後、 90°C で乾燥し、線圧 $600\text{kgf}/\text{cm}$ で圧延した。この負極を、真空雰囲気下、 150°C で20時間熱処理した。

なお、集電体には外部引き出し端子（リード）を溶接するために、塗料を塗布しない部分を設けておいた。

[0102] <電池の作製>

上述のように作製した正極、負極及びセパレータ（ポリオレフィン製の微多孔質膜）を所定の寸法に切断した。続いて、正極、負極、及びセパレータをこの順序で積層した。積層するときには、正極、負極、及びセパレータがずれないようにホットメルト接着剤（エチレン-メタクリル酸共重合体）

を少量塗布し固定した。正極及び負極には、それぞれ、外部引き出し端子としてアルミニウム箔、ニッケル箔を超音波溶接した。外部端子と外装体とのシール性を向上させるために、この外部引き出し端子に、無水マレイン酸をグラフト化したポリプロピレン（PP）を巻き付け熱接着させた。正極、負極、及びセパレータを積層した電池要素を封入する電池外装体はアルミニウムラミネート材料からなり、その構成は、PET／Al／PPのものを用意した（PETは、ポリエチレンテレフタレートの略称である）。この時、PPが内側となるように製袋した。この外装体の中に電池要素を入れ電解質溶液（エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒（EC：DEC＝30：70 vol％）に LiPF_6 を1 Mになるように溶解させた電解液）を適当量添加し、外装体を真空密封しリチウムイオン二次電池を作製した。

[0103] （電池試験方法）

充放電試験は、25℃の恒温槽内にて行い、充放電時の電流は、いずれも $2\mu\text{A}$ で行い、電圧は0.5Vから1.8Vで行った。測定された放電容量は $7.1\mu\text{Ah}$ であった。なお、使用に十分な放電特性の閾値は $3.6\mu\text{Ah}$ である。

[0104] [比較例10]

比較例1で作製した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を活物質として、正極および負極を作製した以外は、実施例24と同様の条件、方法でリチウムイオン二次電池を作製し、実施例24と同様の方法で放電容量を測定した。測定された放電容量は $3.4\mu\text{Ah}$ であった。

産業上の利用可能性

[0105] 以上のように、本発明に係る電池は放電容量の向上に効果がある。高容量な電池を提供することにより、特に、エレクトロニクス分野で大きく寄与する。

符号の説明

[0106] 1 正極層

- 1 A 正極集電体層
- 1 B 正極活物質層
- 2 負極層
 - 2 A 負極集電体層
 - 2 B 負極活物質層
- 3 固体電解質
- 4 積層体
- 5, 6 端子電極
- 1 0 全固体電池
 - 1 1 正極
 - 1 2 正極集電体
 - 1 4 正極活物質層
 - 1 8 セパレータ
 - 2 1 負極
 - 2 2 負極集電体
 - 2 4 負極活物質層
 - 3 0 発電要素
- 5 0 ケース
- 6 0 正極リード
- 6 2 負極リード
- 1 0 0 リチウムイオン二次電池

請求の範囲

[請求項1] ポリリン酸化合物であるリン酸バナジウムリチウムを含み、
前記リン酸バナジウムリチウムは下記の式（１）～（３）の全てを
満たす、活物質材料。

$$1 < (A/A_0) \leq 1.0030 \quad (1)$$

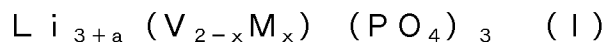
$$1 < (B/B_0) \leq 1.0051 \quad (2)$$

$$1 < (C/C_0) \leq 1.0043 \quad (3)$$

式（１）～（３）において、 A は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における a 軸の長さを表し、 A_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における a 軸の長さを表し、 B は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における b 軸の長さを表し、 B_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における b 軸の長さを表し、 C は、前記リン酸バナジウムリチウムの結晶軸における c 軸の長さを表し、 C_0 は、無置換の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶軸における c 軸の長さを表す。

[請求項2] 前記リン酸バナジウムリチウムは、バナジウムの一部が、 Y 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素で置換されている、請求項１に記載の活物質材料。

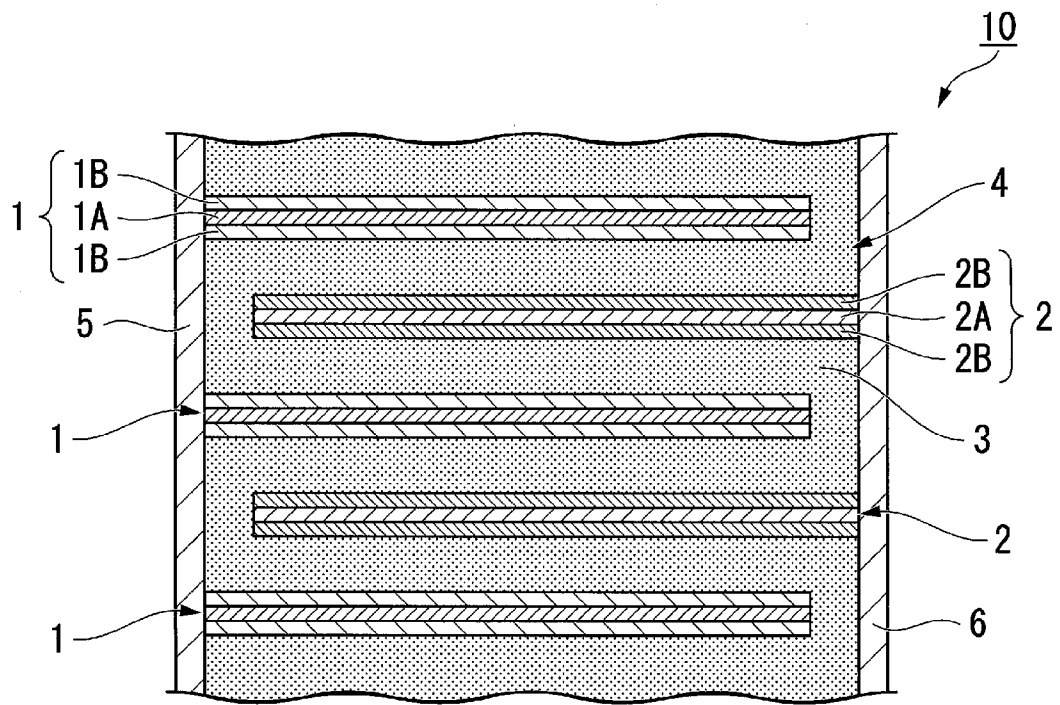
[請求項3] 前記リン酸バナジウムリチウムの主相が、下記の一般式（１）を満たす、請求項２に記載の活物質材料。



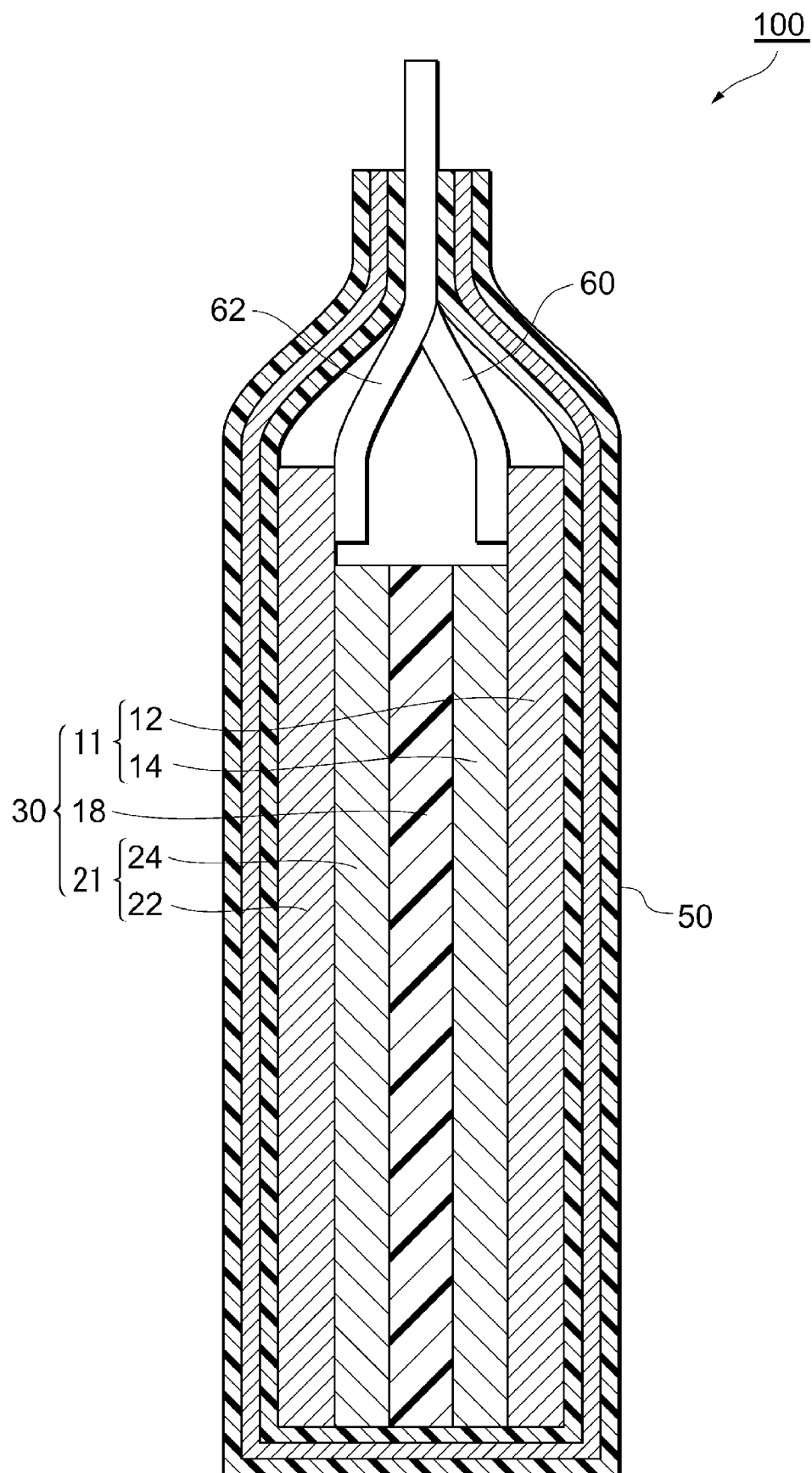
一般式（１）において、 M は、 Y 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素を表し、 x は、 $0 < x \leq 0.3$ を満たす数を表し、 a は、 $-3.0 < a < 3.0$ を満たす数を表す。

[請求項4] 請求項１～３の何れか一項に記載の活物質材料を含む電極層と、固体電解質層とを備える、全固体電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58 (2010.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/0562 (2010.01) i
FI: H01M4/58; H01M10/0562; H01M10/052

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)

H01M4/58; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STM)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-64992 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 09.04.2015 (2015-04-09) paragraphs [0016]-[0020], table 1	1-4
X	CN 104752722 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 01.07.2015 (2015-07-01) paragraphs [0017], [0038]	1-4
X	YANG, Xujiao et al., "Study on structure and electrochemical performance of Tm ³⁺ -doped monoclinic Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ /C cathode material for lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, 30 October 2014, vol. 150, pp. 62-67, in particular, see table 1, etc. table 1	1-4
A	JP 2010-524820 A (CHUNG, Sung-Yoon) 22.07.2010 (2010-07-22) paragraphs [0023]-[0034]	1-4



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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February 2020 (26.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2019/049390

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-64992 A	09 Apr. 2015	(Family: none)	
CN 104752722 A	01 Jul. 2015	(Family: none)	
JP 2010-52820 A	22 Jul. 2010	US 2010/0074822 A1 paragraphs [0016]- [0032] WO 2008/130093 A1 EP 2137102 A1 KR 10-0821832 B1 CA 2687782 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/58; H01M10/0562; H01M10/052										
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）） H01M4/58; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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） CAplus/REGISTRY (STN)										
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 2015-64992 A (株式会社村田製作所) 09.04.2015 (2015 - 04 - 09) 段落0016-0020, 表1	1-4								
X	CN 104752722 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 01.07.2015 (2015 - 07 - 01) Paragraphs0017, 0038	1-4								
X	YANG, Xujiao et al., Study on structure and electrochemical performance of Tm3+-doped monoclinic Li3V2(P04)3/C cathode material for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, 2014.10.30, Vol.150, p.62-67, 特に、Table1等を参照 Table1	1-4								
A	JP 2010-524820 A (ジョン, ソンユン) 22.07.2010 (2010 - 07 - 22) 段落0023-0034	1-4								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 26.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020								
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） 松村 駿一 4X 7878 電話番号 03-3581-1101 内線 3477								

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/JP2019/049390

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-64992	A	09.04.2015	(ファミリーなし)	
CN	104752722	A	01.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-524820	A	22.07.2010	US 2010/0074822 A1	
				Paragraphs0016-0032	
				WO 2008/130093 A1	
				EP 2137102 A1	
				KR 10-0821832 B1	
				CA 2687782 A	