

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-534383

(P2010-534383A)

(43) 公表日 平成22年11月4日 (2010.11.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	4 G 0 4 8
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	5 H 0 2 6
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 M	5 H 0 2 9
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-513778 (P2010-513778)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年7月2日 (2008.7.2)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月4日 (2010.3.4)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/005402		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/003695		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年1月8日 (2009.1.8)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102007030604.2		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成19年7月2日 (2007.7.2)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ガーネット構造を有するイオン伝導体

(57) 【要約】

本発明は、電池、蓄電池、エレクトロクロミックデバイス及び他の電気化学セル中での、ガーネット様構造を有する化学的に安定な固体イオン伝導体の使用、並びにこれらの使用のために適している新規の化合物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極の前方の電極／保護層のためのコーティングとしてのガーネット様結晶構造を有する固体イオン伝導体の使用。

【請求項 2】

ガーネット様結晶構造を有する固体イオン伝導体によりコーティングされている電極。

【請求項 3】

請求項 2 記載の 1 つ以上の電極を包含する電池。

【請求項 4】

化学量論的組成 $L_{7+x}A_xG_{3-x}Zr_2O_{12}$

10

〔式中、

L は、それぞれ無関係に、一価のカチオンであり、

A は、それぞれ無関係に、二価のカチオンであり、

G は、それぞれ無関係に、三価のカチオンであり、

$0 \leq x \leq 3$ 、及び

式中、O は、部分的に又は完全に、二価又は三価のアニオン、例えば N^{3-} によって置き換えられていてよい〕を有する、ガーネット様結晶構造を有する固体イオン伝導体。

【請求項 5】

$0 \leq x \leq 1$ である、請求項 4 記載の固体イオン伝導体。

【請求項 6】

20

L が、Li、Na 及び／又は K から選択されている、請求項 4 又は 5 記載の固体イオン伝導体。

【請求項 7】

L = Na である、請求項 6 記載の固体イオン伝導体。

【請求項 8】

A が、二価のアルカリ土類金属カチオンである、請求項 4 から 7 までのいずれか 1 項記載の固体イオン伝導体。

【請求項 9】

A が、Ca、Sr 及び／又は Ba から選択されている、請求項 4 から 8 までのいずれか 1 項記載の固体イオン伝導体。

30

【請求項 10】

前記化学量論的組成が $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ である、請求項 4 から 6 までのいずれか 1 項記載の固体イオン伝導体。

【請求項 11】

L、A、G 及び Zr の塩及び／又は酸化物を互いに反応させることを特徴とする、請求項 4 から 10 までのいずれか 1 項記載の固体イオン伝導体の製造法。

【請求項 12】

前記反応を、前駆体法、例えばベチニ法、グリシン法を用いて、及び前記成分の溶解した塩の沈殿反応を用いて行うことを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

40

前記反応を、固相反応において行うことを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 14】

L 及び A を、硝酸塩、炭酸塩又は水酸化物の形で使用し、且つ G_2O_3 及び ZrO_2 と反応させることを特徴とする、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

以下の工程：

a) 前記出発物質を混合し、且つ、好ましくは二酸化ジルコニウム容器及び二酸化ジルコニウムボールを用いて 2-プロパノール中でボールミル粉碎する工程、

b) a) からの混合物を、空气中で 2～10 時間 400～1000℃に加熱する工程、

c) 好ましくは二酸化ジルコニウム容器及び二酸化ジルコニウムボールを用いて 2-プロ

50

パノール中でボールミル粉碎する工程、

d) 前記混合物を、等方圧で所望の形に圧縮する工程、及び

e) 工程 d) からの同じ組成の粉末で覆われた生成物を、10～50時間700～1200℃にて焼結する工程を包含する、請求項11、13又は14記載の方法。

【請求項16】

工程 b) において前記混合物を、6時間700℃に加熱し、且つ工程 e) において24時間900℃にて焼結する、請求項15記載の方法。

【請求項17】

電池、蓄電池、スーパーキャップ、燃料電池、センサ、熱電変換器及び／又はエレクトロクロミックデバイス、例えば窓、ディスプレイ及びファサードにおける、請求項4から10までのいずれか1項記載の固体イオン伝導体の使用。

10

【請求項18】

請求項4から10までのいずれか1項記載のイオン伝導体を使用する、請求項1記載の使用。

【請求項19】

請求項4から10までのいずれか1項記載のイオン伝導体を使用する、請求項2記載の電極。

【請求項20】

請求項19記載の1つ以上の電極を包含する電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、電池、スーパーコンデンサ、蓄電池及びエレクトロクロミックデバイス、化学センサ及び熱電変換器中での、ガーネット様構造を有する化学的に安定な固体イオン伝導体の使用、並びにこれらの使用のために適している新規の化合物に関する。

【0002】

再充電可能な（二次）電池は、電気ユニット及び電子ユニットの時間的に又は完全にバッテリー駆動式の運転が必要とされている又は所望されている場面で適用される。該使用における電解質材料としての固体イオン伝導体の研究は、この関連において現行の材料研究の重要な一観点を形成する。固体からのみ成る電池の求められる利点は、液体流出の安全性、小型化可能性、電気化学安全性、より高いエネルギー密度及びより長い寿命である。

30

【0003】

様々な電池技術の下で、近年、リチウムイオンをベースとする電池システムがますます定着してきている。該電池システムは、達成可能な高い電気エネルギー密度及び電力が特に際立っており、それらはリチウムイオンの高い化学反応力及び僅かな質量並びにそれらの高い移動度に帰せられる。固体リチウムイオン伝導体の開発は、近年、少なからぬ注目を引いている。それに関する例は、例えば $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 又は Li_3N 及び $\text{Li}-\beta$ 酸化アルミニウムである。 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ は、しかしながら、液体電解質としての明らかにより低いイオン伝導率を持つ。 Li_3N 及び $\text{Li}-\beta$ 酸化アルミニウムは、非常に感湿性である。その上、 Li_3N は、既に 0.445 V の電圧にて室温で分解し、且つ $\text{Li}-\beta$ 酸化アルミニウムは化学的に安定ではない。

40

【0004】

Thangadurai 他, "Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Nb, Ta)", J. Am. Ceram. Soc. 86, 437-440, 2003 の論文の中で、初めてガーネット様構造を有するリチウムイオン伝導体が発表された。該ガーネット様 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ 化合物は、顕著なりチウムイオン伝導率を有する。

【0005】

50

ガーネットは、構造的に見て、立方晶系で結晶化する一般組成 $X_3Y_2(SiO_4)_3$ のオルトケイ酸塩であり、その際、X 及び Y は、8 配位もしくは 6 配位のカチオンサイトを表す。個々の SiO_4 四面体は、互いにイオン結合によって格子間の B カチオンを介して結合している。

【0006】

Thangadurai 他の上記論文に記載される式 $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M=Nb$ 、 Ta) のガーネット様化合物は、理想的なガーネット構造と比較して過剰の Li イオンを含む。 La^{3+} イオン及び M^{5+} イオンは、8 配位もしくは 6 配位のサイトを占有し、その一方で、リチウムイオンは、6 配位を有するサイトを占有する。

【0007】

PCT 出願 WO 2005/085138 は、式 $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M=Nb$ 又は Ta) の化合物から出発して形式的に異種原子価置換によって、更なるガーネット様リチウムイオン伝導体を得られることを記載する。 La^{3+} サイトの異種原子価置換によって、網目構造の結合性を高め、且つ有効な空孔の数を変化させることができる。電荷平衡は、有利には Li^+ イオン (L) によって行われる。"異種原子価置換"とは、イオンの置換を、他の酸化数のイオンによって行うことであり、それによってカチオン空孔、アニオン空孔、格子間カチオン及び／又は格子間アニオンが生じる。該固体リチウムイオン伝導体は化学的に安定であり、且つ $3.4 \times 10^{-6} S/cm$ を上回るイオン伝導率を有する。それらのイオン伝導率が高く、同時に電子伝導を無視できるということに基づき、該固体リチウム伝導体は固体電解質として使用可能である。

【0008】

WO 2005/085138 に記載される化合物は、一般的に化学量論的組成 $L_{5+x}A_yG_zM_2O_{12}$ を有し、式中、

L は、それぞれ無関係に、任意の有利には一価のカチオンであり、

A は、それぞれ無関係に、一価、二価、三価又は四価のカチオンであり、

G は、それぞれ無関係に、一価、二価、三価又は四価のカチオンであり、

M は、それぞれ無関係に、三価、四価又は五価のカチオンであり、

$0 < x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 3$ 、 $0 \leq z \leq 3$ 及び

式中、 O は、部分的に又は完全に、二価及び／又は三価のアニオン、例えば N^{3-} によって置き換えられていてよい。

【0009】

記載されたイオン伝導体において、 M はそれぞれ金属 Nb 及び Ta の 1 つである。金属イオンについての他の例は明記されていない。イオン伝導は、リチウムイオン ($L=Li$) により行われる。

【0010】

近年、ガーネット構造を有するリチウムイオン伝導体における更なる実例が試験されていた ($V. Thangadurai, W. Weppner, Adv. Funct. Mater. 2005, 15, 107-112$; $V. Thangadurai, W. Weppner, J. Power Sources, 2005, 142, 339-344$)。その際、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ は、 $22^\circ C$ にて $4 \times 10^{-5} S cm^{-1}$ の極めて高い Li^+ イオン伝導率と $0.40 eV$ の活性化エネルギーを有していた。 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ は、金属性リチウム、湿分、空気及び通常の電極材料との反応に対して安定である一方で、室温でのバルク伝導率及び全伝導率は、理想的な再充電可能な固体リチウムイオン電池を開発するためにはまだ十分には高くない。

【0011】

その上、従来技術の上記イオン伝導体の場合、提案された金属のニオブ及びタンタルが比較的高価であり、且つ不十分にしか利用できない点が問題である。その上、記載されたガーネット様化合物から完全に成る固体電解質の使用は煩雑であり、且つ高いコストと結び付いている。

【0012】

10

20

30

40

50

それ故、本発明の課題は、上記欠点が少なくとも部分的に克服されている、改善された固体イオン伝導体を提供することであった。

【0013】

ところで、本発明により、ガーネット様イオン伝導体において金属Mとしてジルコニウムを使用できることが見つけ出された。ジルコニウムは、ニオブ及びタンタルとは対照的に良好に供給可能であり、且つ非常に安定な固体構造をもたらす。Nb及びTaがガーネット構造中で形式的に酸化数+Vで存在する一方で、Zrは、有利には酸化数+IVをとる。

【0014】

それ故、本発明は一実施態様において、化学量論的組成 $L_{7+x}A_xG_{3-x}Zr_2O_{12}$

10

[式中

Lは、それぞれ無関係に、一価のカチオンであり、

Aは、それぞれ無関係に、二価のカチオンであり、

Gは、それぞれ無関係に、三価のカチオンであり、

$0 \leq x \leq 3$ 、及び

Oは、部分的に又は完全に、二価又は三価のアニオン、例えば N^{3-} によって置き換えられていてよい]を有する、ガーネット様結晶構造を有する固体イオン伝導体に関する。

【0015】

Lは、特に有利にはアルカリ金属イオン、例えば Li^+ 、 Na^+ 又は K^+ である。その際、殊に、Lについて異なるアルカリ金属イオンの組み合わせも可能である。本発明の特に有利な一実施態様において、 $L = Na^+$ である。ナトリウムは非常に低コストであり、且つ任意に大量に供給可能である。小さい Na^+ イオンは、ガーネット様構造中で良好な移動性を示し、且つジルコニウムとの組み合わせにおいて化学的に安定な結晶構造を生み出す。

20

【0016】

Aは、任意の二価のカチオン又はそのようなカチオンの任意の組み合わせである。有利には、Aのために二価の金属カチオンを使用してよい。特に有利なのは、アルカリ土類金属イオン、例えばCa、Sr、Ba及び／又はMg、並びに二価の遷移金属カチオン、例えばZnである。これらのイオンが本発明によるガーネット様化合物中でほとんど移動しないか又はそもそも移動せず、その結果、イオン伝導が本質的にLにより行われることが

30

【0017】

上記組成物において、更に有利なのは $0 \leq x \leq 2$ であり、且つ特に有利なのは $0 \leq x \leq 1$ である。本発明による一実施態様において、 $x = 0$ であるので、その結果、Aはガーネット様化合物中には含まれていない。

【0018】

Gは、任意の三価のカチオン又はそのようなカチオンの任意の組み合わせである。有利には、Gについて三価の金属カチオンを使用してよい。特に有利なのは、 $G = La$ である。

【0019】

上記組成物の構造中、 O^{2-} は、完全に又は部分的に、他のアニオンによって置き換えられていてよい。例えば、 O^{2-} を、完全に又は部分的に、他の二価のアニオンによって置き換えることが適している。その上、 O^{2-} は、相応する電荷平衡を伴って三価のアニオンによっても異種原子価置換され得る。

40

【0020】

本発明は、特別な一観点において、化学量論的組成 $L_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ の固体イオン伝導体を提供し、その際、Aは二価の金属を意味し、且つLは、 Li 又は Na である。 Na は、供給するのに好都合であることから特に有利である。有利な一実施態様において、 $x = 0$ であるので、その結果、組成物 $L_7La_3Zr_2O_{12}$ が生じる。

【0021】

50

好ましくは、Aは、アルカリ土類金属から、有利にはCa、Sr、Ba及び／又はMgから選択される。同様に有利には、Aは、二価の遷移金属から選択してもよく、例えばA = Znである。最も有利には、A = Sr又はBaである。

【0022】

組成物 $L_{7+x}A_xL_{a_{3-x}}Zr_2O_{12}$ のイオン伝導体は、ガーネット様結晶構造を有する。組成物 $L_5La_3Nb_2O_{12}$ ($L = Li$) の公知の化合物に比べて、形式的に2個のNb (+V)は、2個のZr (+IV)及び2個の一価のLカチオンによって置き換えられる。その上、La (+III)は、場合によってはA (+II)及びL (+I)によって置き換えられた。従って、全体的に該構造のLの割合が高められた。Lは、有利にはLi又はNaであり、それらによりガーネット構造を有する化合物のイオン伝導が行われる。それによって、本発明の化合物を用いて明らかに改善されたイオン伝導体を提供することに成功する。

10

【0023】

組成物 $L_{7+x}A_xL_{a_{3-x}}Zr_2O_{12}$ の材料は、従来技術の化合物に比べて、高められたイオン伝導率を有する。3D等方性構造である本発明の化合物のガーネット様構造に基づき、選択方向のないイオン伝導が三次元で可能である。

【0024】

それに比べて、本発明の化合物の電子伝導性は、無視できるほど低い。その上、本発明の化合物の多結晶試料は、低い粒界抵抗を有するので、全伝導率は、ほぼバルク伝導率からのみ生じる。

20

【0025】

該材料の更なる一利点は、その高い化学的安定性である。殊に、該材料は、溶融されたリチウムとの接触における加熱下で見分けのつく変化を示さない。350℃までの温度及び6Vまでの直流電圧にて、化学的分解は現れない。

【0026】

ガーネット様構造を有する特に有利な本発明による化合物のための一例は、 $L_7La_3Zr_2O_{12}$ である。高いリチウムイオン伝導率、考えられる電極との反応に対する良好な熱的及び化学的安定性、出発材料の環境適合性、供給性、低い製造コスト及び簡単な製造及び圧縮は、 $L_7La_3Zr_2O_{12}$ を、殊に再充電可能なリチウムイオン電池のために適している有望な固体電解質にする。

30

【0027】

更なる一観点によれば、本発明は、ガーネット様構造を有する固体イオン伝導体の製造法に関する。該化合物は、含有される元素の相応する塩及び／又は酸化物の反応によって、例えば固相反応によって形成することができる。特に適した出発材料は、反応の過程で相応する酸化物に変えられる硝酸塩、炭酸塩及び水酸化物である。

【0028】

更に特に、本発明は、組成物 $L_{7+x}A_xG_{3-x}Zr_2O_{12}$ の固体イオン伝導体の製造法に関する (例えば $Na_6Ala_2Zr_2O_{12}$) 該材料は、A、G及びZrの相応する塩及び／又は酸化物と、Lの水酸化物、硝酸塩又は炭酸塩との固相反応における反応によって得られる。Aは、その際、上記のように定義されている。有利には、二価の金属Aは、硝酸塩の形で使用される。その際、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 及び $Ba(NO_3)_2$ が有利である。Gのために、有利には La_2O_3 の形で使用されるLaが用いられる。Zrは、好ましくは酸化物として使用され、有利なのは ZrO_2 である。Lは、有利にはLOH、 $LiNO_3$ 又は Li_2CO_3 の形で使用される。例えば、有利には $LiOH \cdot H_2O$ 又は $NaOH \cdot H_2O$ を使用してよい。該試料の熱処理に際してのL (例えば $L = Li$ 、Na)の質量損失を調整するために、相応する塩が、有利には過剰量で使用され、適しているのは、例えば10質量%の過剰量である。

40

【0029】

出発物質は、第一の工程で混合され、且つ例えば酸化ジルコニウムボールミル粉碎によって2-プロパノール中で粉碎され得る。引き続き、そのようにして得られた混合物は、

50

数時間、有利には2～10h空気中で、有利には400～1000℃の範囲の温度に加熱される。その際、特に適しているのは、600～800℃、例えば約700℃の温度及び4～8時間、例えば約6時間の熱処理継続時間である。引き続き、新たに粉碎プロセスが実施され、好ましくは同様に2-プロパノール中での二酸化ジルコニウムボールミル粉碎によって行われる。反応生成物は、引き続き、一軸圧又は、有利には等方圧にて、成形部材、例えばペレットに圧縮される。次いで、これらは数時間、有利には10～50h、更に有利には20～30h、有利には700～1200℃、更に有利には800～1000℃の範囲の温度にて焼結される。その際、特に適しているのは、約900℃の温度及び約24時間の熱処理継続時間である。この焼結プロセスに際して好ましいのは、該試料を同一組成物の粉末で覆って、L酸化物の過度の損失を回避することである。

10

【0030】

該化合物の製造の他の容易に適用可能な手段は、前駆体法、例えばペチニ(Peccini)法、グリシン法又は沈殿反応である。なぜなら、全成分において可溶性塩が存在しているからである。

【0031】

本発明による固体イオン伝導体(例えばリチウムイオン伝導体又はナトリウムイオン伝導体)は、固体電解質として価値の高い出発材料である。該材料は、電子伝導を無視し得、際立って高いイオン伝導率を有するので、それらは非常に高いエネルギー密度を有する電池(例えばリチウム電池又はナトリウム電池)のための固体電解質として使用することができる。例えば元素のリチウム及び慣用の電極材料との化学反応に対する該材料の高い安定性により、例えば本発明の固体イオン伝導体は電池において実際に適用可能となる。

20

【0032】

本発明の固体電解質と電極との間の界面の抵抗も、通例の固体電解質材料と比較して非常に小さい。それによって、本発明による材料の使用下で、比較的高い電力(高い電流)を有する電池を製造することができる。本発明の固体電解質の使用は、液体電解質の使用に比べて高められた安全性も意味する。これは、殊に自動車における使用に際して利点を有する。

【0033】

更なる一観点において、本発明は、電池における使用以外に、エレクトロクロミックシステム(窓、ディスプレイ、ファサード等)における、並びにスーパーキャパシタ(スーパーカップ)(Supercaps)における瞬時のエネルギー貯蔵及びエネルギー放出のための固体イオン伝導体(例えばリチウムイオン伝導体)の使用にも関する。その際、本発明によるイオン伝導体の使用下で、 100 F/cm^3 又はその値を上回るコンデンサのエネルギー密度を達成することに成功する。本発明の更なる一観点は、例えば多数のガス用のセンサとしての、ガーネット様固体イオン伝導体の使用である。本発明により、熱から電気エネルギーに効果的に直接変換するための熱電変換器中で該材料を使用する可能性も存在する。

30

【0034】

ガーネット様構造を有するイオン伝導体は、緩衝層として他の電解質、例えば慣例の非プロトン性液体電解質と併用しても使用することができる。それ故、完全にガーネット様構造から成る電解質を使用する必要は必ずしもない。むしろ、例えば液状、ゲル状又は固体の形で存在してよい任意の公知の電解質を、新規のガーネット様イオン伝導体と組み合わせて使用することが可能である。

40

【0035】

それ故、本発明は更なる一観点において、電解質との化学安定性を改善するために電極の前方の保護層としてのガーネット様結晶構造を有する固体イオン伝導体の使用に関する。このために、本発明によるジルコニウムを有するガーネット様構造以外に、例えばWO 2005/085138に記載されたガーネット様化合物も使用することができる。電極の前方の緩衝構造としてのイオン伝導体の使用によって短絡が防止され、且つ、比較的高い電圧を生み出し、且つ該電圧をかけることが可能であり、そうして明らかにより大きい

50

エネルギー密度及び寿命を達成することができる。

【0036】

図面

図1：

空气中で18℃にて測定した、厚みのあるペレット（厚さ1.02cm及び直径0.92cm）における $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の交流インピーダンス曲線。まっすぐに引かれた線は、等価プログラム（EQUIVALENT-Programm）（B. A. Boukamp, Equivalent Circuit, Version 4.55, 1997, Faculty of Chemical Technology, University of Twente, 7500 AE Enschede (Niederlande), Bericht Nr. CT88/265/128/CT89/214/128, Mai 1989）の使用下で $(R_b Q_b)$ $(R_{gb} Q_{gb})$ (Q_{el}) （その際、Rは抵抗であり、且つQは、コンスタントフェーズエレメント(konstante Phasenelement)であり、且つ添え字g、gb及びelは、粒体積、粒界及び電極を意味する）からの等価回路を用いたシミュレートデータを表している。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の薄いペレット（厚さ0.18cm及び直径0.98cm）について、空气中で18℃にて測定したインピーダンス曲線は、追加挿入部分に図示している。

10

【0037】

図2：

a) 2回の連続して続く加熱サイクル及び冷却サイクルにおいて得られた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットのバルク伝導率及び全伝導率（バルク境界及び粒界）に関するアレニウス曲線。

20

【0038】

b) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレット及び薄いペレットについて、最初の加熱プロセスの間に得られた（18～300℃）アレニウス曲線の比較。

【0039】

図3：

電池適用について考慮に入れられる $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及び他の公知のリチウムイオン伝導体の全伝導率（バルク+粒界）の比較。

【0040】

図4：

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及びJoint Committee on Powder Diffraction Standardsに従った公知のガーネット相 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の標準サンプルの測定粉末XRDサンプル。

30

【0041】

図5：

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットについて、空气中で25℃及び50℃にて測定した交流インピーダンス曲線。

【0042】

図6：

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の薄いペレットについて、空气中で25℃及び50℃にて測定した交流インピーダンス曲線。高い周波数での更なるフローは、追加挿入部分としてはめ込んでいる。

40

【0043】

図7：

2回の連続して続く加熱サイクル及び冷却サイクルにおいて得られた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ からの薄いペレットのバルク及び全体の（バルク及び粒界）伝導率についてのアレニウス曲線。

【0044】

図8：

50

a) 溶融されたりチウムの作用前の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレット及びモリブデンるつばの写真、b) 溶融されたりチウム中の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレットの写真及び c) 48 h の溶融されたりチウムの作用直後の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレット及びモリブデンるつばの写真。図 c) に映し出された写真は、ペレットの色が変化せず（象牙色）、且つ反応生成物が形成されないことを示している。

【0045】

以下の実施例は、本発明の特に有利な実施態様の具体的な説明に役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】空气中で 18°C にて測定した、厚みのあるペレットについて $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の交流インピーダンス曲線を示す図 10

【図2a】2回の連続して続く加熱サイクル及び冷却サイクルにおいて得られた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットのバルク伝導率及び全伝導率に関するアレニウス曲線を示す図。

【図2b】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレット及び薄いペレットについて、最初の加熱プロセスの間に得られたアレニウス曲線の比較を示す図。

【図3】電池適用について考慮に入れられる $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及び他の公知のリチウムイオン伝導体の全伝導率の比較を示す図。

【図4】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 及び公知のガーネット相 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の標準サンプルの測定粉末 XRD サンプルを示す図。 20

【図5】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットについて、空气中で 25°C 及び 50°C にて測定した交流インピーダンス曲線を示す図。

【図6】 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の薄いペレットについて、空气中で 25°C 及び 50°C にて測定した交流インピーダンス曲線を示す図。

【図7】2回の連続して続く加熱サイクル及び冷却サイクルにおいて得られた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ からの薄いペレットのバルク伝導率及び全伝導率についてのアレニウス曲線を示す図。

【図8】a) 溶融されたりチウムの作用前の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレット及びモリブデンるつばの写真、b) 溶融されたりチウム中の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレットの写真及び c) 48 h の溶融されたりチウムの作用直後の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ペレット及びモリブデンるつばの写真を示す図。 30

【実施例】

【0047】

固相反応において、それぞれ高純度の出発物質の化学量論量を反応させた：

LiOH (Alfa Aesar 社、 $>99\%$)、焼結プロセス中の Li 損失を調整するために、 200°C にて6 h 前乾燥し、10 質量%の過剰量で使用した；

La_2O_3 (Alfa Aesar 社、 $>99.99\%$)、 900°C にて24 h 前乾燥した；及び

ZrO_2 (Aldrich 社、 $>99\%$)。

【0048】

該出発物質を、約12 h のあいだ2-プロパノール中で二酸化ジルコニウム容器及びボールを使用してボールミル粉碎した。引き続き、熱処理を12 h 空气中で $900\sim 1125^\circ\text{C}$ にて行った。得られた生成物を、次いで新たにボールミル粉碎した。引き続き、該反応生成物を、等方圧下でペレットに圧縮し、且つ 1230°C にて36 h 焼結した。このプロセス中に該試料は、過度のリチウム損失を回避するために、同じ組成を有する粉末で覆っていた。加熱速度は、全ての処理に際して毎分 1°C であった。焼結され圧密されたペレットを、ダイヤモンド鋸を用いて、より薄いペレットに切断した。粉末X線回折法 (XRD) (SEIFERT 3000, CuK_α , Deutschland) の使用下で、相形成を監視した。格子定数を、粉末XRDデータから最小二乗法によって測定した。

【0049】

40

50

導電率の測定を空気中で行い、その際、異なる2個の厚みのあるペレットを使用した（厚みのあるペレット：厚さ1.02 cm及び直径0.92 cm、及び薄いペレット：厚さ0.18 cm及び直径0.98 cm）。該測定は、LiイオンをブロックするAu電極（700℃にて1 h硬化されたAuペースト）の使用下において18～350℃の温度範囲で、インピーダンス及びGain-Phaseアナライザー（HP 4192 A, Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA）（5 Hz～13 MHz）を使用して行った。各インピーダンス測定前に、該試料を一定温度にて3～6 h平衡にした。各ペレットについて、該インピーダンス測定を、2回の連続して続く加熱サイクル及び冷却サイクルにて実施した。熱重量（TG）分析及び示差熱分析（NETZSCH STA 409 C/C D）のデータは、空気中で20～900～20℃の温度範囲にわたって毎分2℃の加熱速度及び冷却速度にて、及び等温で900℃にて収集した。

【0050】

溶融されたリチウムに対する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の安定性は、アルゴンを充填したガラスボックス中で、該ペレットを大過剰の溶融されたリチウムと48 hモリブデンのつぼ中で反応させることによって試験した。

【0051】

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ （ $\text{M}=\text{Nb}$ 、 Ta ）-ガーネットの多数のX線回折法（XRD）試験が実施されていたにも関わらず、リチウムカチオンの空間群及び位置に関する該構造の激しい論争が行われていた（a）D. Mazza, Mater. Lett. 1988, 7, 205-207；b）H. Hyoma, K. Hayashi, Mater. Res. Bull. 1988, 23, 1399-1407；c）J. Isasi, M. L. Veiga, R. Saez-Puche, A. Jerez, C. Pico, J. Alloys Compd. 1991, 177, 251-257）。つい先頃、中性子回折法による試験から、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ （ $\text{M}=\text{Nb}$ 、 Ta ）が空間群 $\text{Ia}3d$ で結晶化し、且つLiが四面体位置のみならず八面体位置にも存在し、且ついずれのタイプの位置にも空孔が存在していることがわかった（a）E. J. Cussen, Chem. Commun. 2006, 412-413；b）M. P. O'Callaghan, D. R. Lynham, E. J. Cussen, G. Z. Chen, Chem. Mater. 2006, 18, 4681-4689）。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の測定粉末XRDサンプルは、公知のガーネット相 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Mb}_2\text{O}_{12}$ の標準サンプルと良く一致し、且つ該ガーネット構造が、カチオンを異なる酸化状態において、且つ異なる大きさで、対称性を過度に変化させずに導入できることを明確に示している。 $A=12.9682(6) \text{ \AA}$ の格子定数を有する立方体セルについての回折法のサンプルを測定した。

【0052】

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットについて、18℃にて得られた典型的なインピーダンス曲線は図1に示している。電極をイオンブロッキングした場合の低い周波数の範囲での上昇の発生は、試験材料がイオン伝導体である徴候を示している（a）V. Thangadurai, R. A. Huggins, W. Weppner, J. Power Sources 2002, 10864-69；b）J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, Adv. Mater. 1990, 2, 132-138）。同じような挙動が、カーネット構造を有する前もって試験された材料において既に観察されていた。該インピーダンス曲線から、バルク抵抗、粒界抵抗及び電極抵抗に関して分析することができた。図1の中でまっすぐに引かれた線は、等価プログラム（A EQUIVALENT-Program）による (R_bQ_b) $(R_{gb}Q_{gb})$ (Q_{el}) の等価回路を用いたデータを表す。 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の薄いペレットについて、18℃にて測定されたインピーダンス曲線は、図1の中で追加挿入部分として示している。様々な温度で観察した、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレット（厚さ1.02 cm及び直径0.92 cm）及び薄いペレット（厚さ0.18 cm及び直径0.98 cm）のバルク伝導率及び全伝導率は、高-及び低周波数半円と軸線との交点から導き出され、且つ、それらは表1にまとめられている。図1及び表1に示されたデータは、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレット及び薄いペレットについて同じような電気特性を示している。薄いペレットは、厚みのあるペレットの試料と比較してほんの僅かに高いバルク伝導率及び全伝導率を示す。その上、全抵抗に対する粒界寄与率は50%未満であり、且つ、それは厚みのあるペレットと同様、薄いペレットについても温度の上昇とともに下がる（表1）。より高い温度（厚みのあるペレットで75℃を上回り、且つ薄いペレットで50℃を上回る）の場合、バルク寄与率と比べた粒界寄与率を更に正確につきとめることは困難である；それ故、導電率の測定のために、試験温度範囲にわたってバルクー及び粒界寄与率の全体値を出した。ガーネット様構造を有する新しい結晶性急速リチウムイオン伝導体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の室温での全伝導率（25℃にて $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）は、他の全ての固体リチウムイオン伝導体及び前で記載した全てのリチウムガーネットより優れている。

10

【0053】

全伝導率及びバルク伝導率が同じ大きさにあるというこの結果は、他のセラミックリチウムイオン伝導体と比較して、ここで試験した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の特に都合の良い特性である。電気化学装置、例えば電池、センサ及びエレクトロクロミックディスプレイにおける固体電解質の多数の適用のために、全伝導率は可能な限り高いことが望ましい。その上、バルク導電率及び全導電率は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の低温合成によって、及び適した焼結プロセスを用いた更なる圧縮によって更に一層改善することができる。

【0054】

2回の加熱サイクル及び冷却サイクルにおいて得られた、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のバルク導電率及び全導電率についてのアレニウス曲線は、厚みのあるペレットについて図2aの中で示している。両サイクルに際して伝導率の目立った変動は生じない。これは、試験したガーネット様構造が熱的に安定であり、且つ、室温～350℃の間の試験温度範囲では、いかなる相転移も起こらないことを意味する。同じようなアレニウス挙動が、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ からの薄いペレットについても観察された。図2bでは、それぞれ最初の加熱処理において得られた、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の厚みのあるペレットと薄いペレットのデータとを比較した。薄いペレットのバルク伝導率及び全伝導率において得られた活性化エネルギー（18～50℃にて0.32 eV及び18～300℃にて0.30 eV）は、厚みのあるペレットのバルク伝導率及び全伝導率（18～70℃にて0.34 eV及び18～300℃にて0.31 eV）における活性化エネルギーよりほんの僅かに低い。薄いペレットにおいて得られた伝導率は、厚みのあるペレットの伝導率よりほんの僅かに高い。

20

30

【0055】

インピーダンス分析以外に、その上、導電性のイオン性質をEMK測定によって確認し、その際、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を、元素のリチウム及びAl、LiAlの間の固体電解質として使用した。該試料の上面をアルミニウム層で覆い、且つ、不活性Arガスを充填したグローブボックス中で溶融されたリチウム上に載置した。該アルミニウムは、リチウムとの化学反応によって合金にしたのみならず、向かい合うリチウム電極のリチウムからアルミニウムへの電量滴定によっても行った。結果生じる電圧は、理論値の範囲にあった。差分は、不均一温度分布及び不可逆過程に基づく相応する現象に帰せられる。

【0056】

図3は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のリチウムイオン伝導率と、電池と関連する使用のために考慮に入れられる他の公知のリチウムイオン伝導体との比較を示す。該伝導率は、 $\text{Li}-\beta$ -酸化アルミニウム、薄膜 LiPON ($\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$)、 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 、 $\text{Li}_1 + 40$ モル Al_2O_3 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 及び $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の場合より高い。他のリチウム含有ガーネットと比較して観察された高いリチウム伝導率及び低い活性化エネルギーは、立方格子定数の増大、リチウムイオン濃度の増大、リチウムイオンと他のイオン（該イオンは格子を形成する）とのより低い化学相互作用、及び部分的に、改善された圧縮率（理論密度の92%）に帰せられる。より低い温度の場合、安定性のより低い多結晶 Li_3N の伝導率（27℃にて $6.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）が、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の伝導率と比較可能である

40

50

。しかしながら、より高い温度の場合、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は、より高い全伝導率を示す。

【0057】

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の熱安定性、該結晶性リチウムイオン伝導体の本質的な利点を、熱重量（TG）分析及び示差熱分析（DTA）によって確認した。空気雰囲気中で収集したTG-DTAデータから、20～900℃の温度範囲内の加熱プロセスに際してのみならず、冷却プロセスに際しても、該材料の著しい変化及び検出可能な相変化は見られなかった。ジルコニウム含有 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が、熔融されたりチウムに対して安定であり、且つその上、数週間の観察時間にわたって湿気及び空気の作用に対して化学的に安定であることが見出された。

【0058】

【表1】

第1表

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （厚いペレット：厚さ1.02cm及び直径0.92cm及び薄いペレット：厚さ0.18cm及び直径0.98cm）のインピーダンスデータ、空气中で測定

ペレットの種類	温度(°C)	$\sigma_{\text{バルク}}$ (Scm^{-1})	$\sigma_{\text{全体}}$ (Scm^{-1})	$R_{\text{gb}}/R_{\text{b}}+R_{\text{gb}}^{[a]}$
厚いペレット	18	3.37×10^{-4}	1.90×10^{-4}	0.44
	25	4.67×10^{-4}	2.44×10^{-4}	0.48
	50	1.19×10^{-3}	6.15×10^{-4}	0.49
薄いペレット	18	3.97×10^{-4}	2.32×10^{-4}	0.42
	25	5.11×10^{-4}	3.01×10^{-4}	0.41
	50	1.45×10^{-3}	7.74×10^{-4}	0.47

$[a]R_{\text{gb}}$ = 粒界抵抗, R_{b} = バルク抵抗

【0059】

10

20

30

【表 2】

第2表：ガーネット構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{20}\text{O}_{12}$ の粉末XRD
サンプル

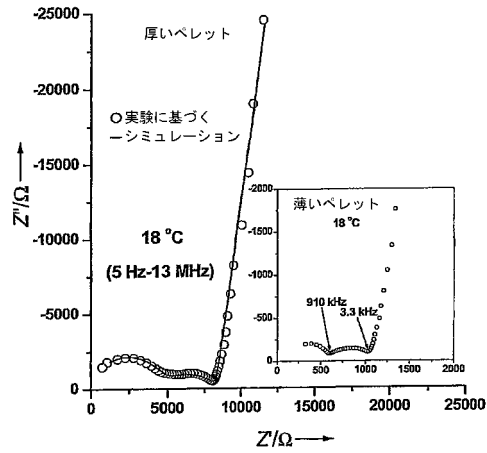
h	k	l	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal.}}(\text{\AA})$	I_{obs}
2	1	1	5.278	5.294	99
2	2	0	4.574	4.584	17
3	2	1	3.460	3.465	55
4	0	0	3.239	3.242	42
4	2	0	2.897	2.899	100
3	3	2	2.761	2.764	14
4	2	2	2.645	2.647	61
5	2	1	2.365	2.367	49
5	3	2	2.102	2.103	37
6	2	0	2.048	2.050	11
6	3	1	1.911	1.912	16
4	4	4	1.870	1.871	12
6	4	0	1.798	1.798	21
6	3	3	1.764	1.764	20
6	4	2	1.732	1.732	93
7	3	2	1.646	1.646	15
8	0	0	1.620	1.621	14
6	5	3	1.549	1.550	13
7	5	2	1.468	1.468	9
8	4	0	1.450	1.449	11
8	4	2	1.415	1.414	17
9	2	1	1.398	1.398	14
6	6	4	1.382	1.382	14
9	3	2	1.337	1.337	24
7	7	2	1.283	1.284	10
7	6	5	1.236	1.236	11
8	6	4	1.204	1.204	21
10	4	2	1.184	1.183	14
10	5	1	1.155	1.155	13
8	8	0	1.146	1.146	10
10	5	3	1.120	1.120	10

10

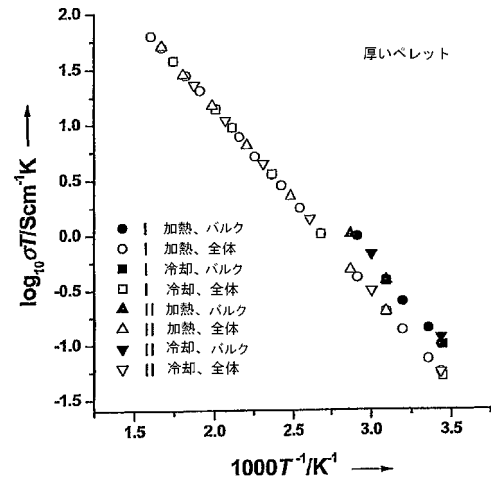
20

30

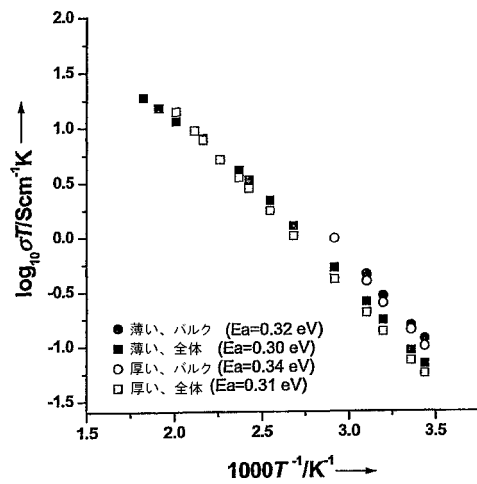
【図 1】



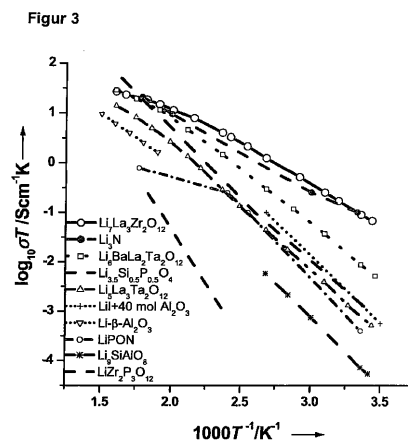
【図 2 a】



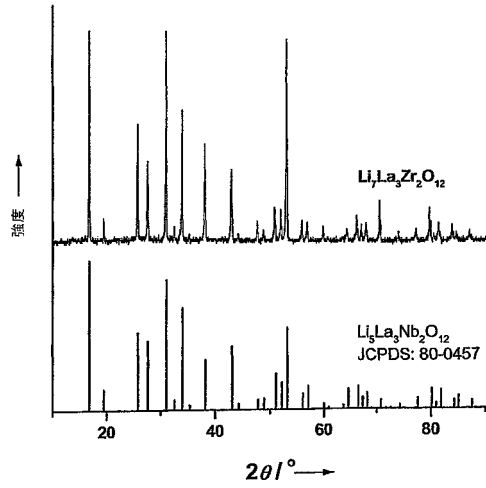
【図 2 b】



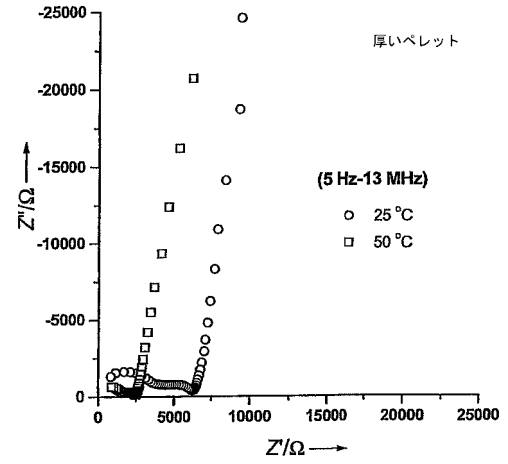
【図 3】



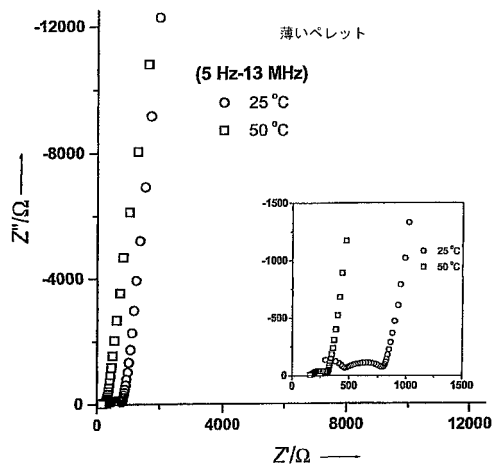
【図 4】



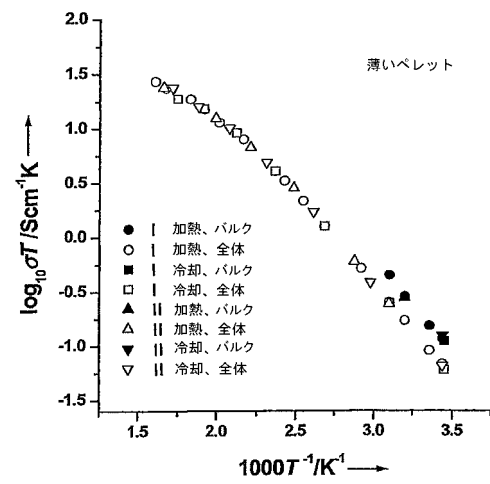
【図 5】



【図 6】



【図 7】



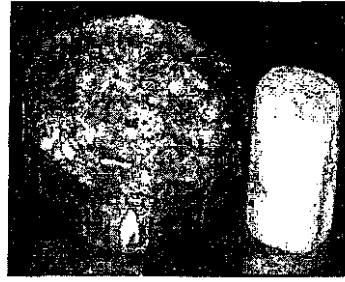
【図 8 a)】

a)



【図 8 c)】

c)



【図 8 b)】

b)



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/005402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/486 C04B35/64 C01G25/00 H01M8/12 H01M10/36		
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) C04B C01G H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/085138 A (WEPPNER WERNER [DE]; THANGADURAI VENKATARAMAN [DE]) 15 September 2005 (2005-09-15) cited in the application the whole document claims 1-4	1-20
X	CN 1 694 285 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICAL CO LT [CN]) 9 November 2005 (2005-11-09) abstract	1-2, 4-20
E	EP 2 037 527 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 18 March 2009 (2009-03-18) the whole document	1-20
☐ 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 document 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
10 December 2009		17/12/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Raming, Tomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/005402

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2008/005402

The International Searching Authority has found that the International application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-3

Use of a solid ion conductor having a garnet-like crystal structure as coating for an electrode/protective layer against an electrode, and the electrode which is coated with a solid ion conductor having a garnet-like crystal structure.

--

2. Claims 4-20

Solid ion conductor having a garnet-like crystal structure, which has the stoichiometric composition $L7+XA_xG3-xZr2O12$, wherein

L is in each case independently a monovalent cation, A is in each case independently a bivalent cation, G is in each case independently a trivalent cation, $0 \leq x \leq 3$, and wherein O can be partly or fully be substituted by bivalent or trivalent anions, such as for example $N3^-$.

--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005402

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005085138	A	15-09-2005	AR 050401 A1	25-10-2006
			KR 20070014141 A	31-01-2007
CN 1694285	A	09-11-2005	NONE	
EP 2037527	A1	18-03-2009	JP 2009245913 A	22-10-2009
			KR 20090027144 A	16-03-2009
			US 2009068563 A1	12-03-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005402

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C04B35/486	C04B35/64	C01G25/00 H01M8/12 H01M10/36
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoffe (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C04B C01G H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/085138 A (WEPPNER WERNER [DE]; THANGADURAI VENKATARAMAN [DE]) 15. September 2005 (2005-09-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument Ansprüche 1-4	1-20
X	CN 1 694 285 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICAL CO LT [CN]) 9. November 2005 (2005-11-09) Zusammenfassung	1-2, 4-20
E	EP 2 037 527 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 18. März 2009 (2009-03-18) das ganze Dokument	1-20
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Dezember 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/12/2009
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Raming, Tomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/005402**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Auforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☒ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008 /005402

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-3

Verwendung eines festen Ionenleiters mit einer granatartigen Kristallstruktur als Beschichtung für eine Elektrode/Schutzschicht vor einer Elektrode und die Elektrode, welche mit einem festen Ionenleiter mit granatartiger Kristallstruktur beschichtet ist.

2. Ansprüche: 4-20

Fester Ionenleiter mit einer granatartigen Kristallstruktur, der die stöchiometrische Zusammensetzung $L_7+xAxG_3-xZr_{20}i_2$ aufweist, worin L jeweils unabhängig ein einwertiges Kation ist, A jeweils unabhängig ein zweiwertiges Kation ist, G jeweils unabhängig ein dreiwertiges Kation ist, $0 \leq x \leq 3$, und worin O teilweise oder vollständig ersetzt sein kann durch zweiwertige oder dreiwertige Anionen, wie z.B. N^{3-} .

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/005402

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005085138 A	15-09-2005	AR 050401 A1 KR 20070014141 A	25-10-2006 31-01-2007
CN 1694285 A	09-11-2005	KEINE	
EP 2037527 A1	18-03-2009	JP 2009245913 A KR 20090027144 A US 2009068563 A1	22-10-2009 16-03-2009 12-03-2009

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 1 G	25/00	(2006.01)	C O 1 G 25/00	5 H 0 5 0
H O 1 G	9/038	(2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 D	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, T R), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K G, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ヴェルナー ヴェップナー

ドイツ連邦共和国 ハイケンドルフ バーバー ヴェーク 1 2

F ターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AB06 AC06 AC08 AD04 AE05

5E078 AA01 AB01

5G301 CA02 CA16 CA17 CA28 CD01

5H026 AA06 BB01 BB02 BB06 BB10 EE01 EE02 EE12 EE13 HH05

HH08 HH09

5H029 AJ06 AM12 BJ13 CJ02 CJ08 HJ02

5H050 AA12 BA15 DA09 EA12 FA04 GA02 GA10 HA02