

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161055 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 6/18 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062552
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 16 日(16.05.2012)
- (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 2011-114941 2011 年 5 月 23 日(23.05.2011) JP
特願 2011-256778 2011 年 11 月 24 日(24.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人名古屋工業大学 (NATIONAL UNIVER-
SITY CORPORATION NAGOYA INSTITUTE OF
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋
市昭和区御器所町字木市 2 9 番 Aichi (JP). トヨ
タ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KA-
BUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田
市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤 正 督
(FUJI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋
市昭和区御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人

名古屋工業大学内 Aichi (JP). 白井 孝 (SHIRAI,
Takashi) [JP/JP]; 〒4660061 愛知県名古屋市昭和区
御器所町字木市 2 9 番 国立大学法人名古屋工
業大学内 Aichi (JP). 松下 祐貴 (MATSUSHITA,
Yuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1
番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et
al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1
0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特
許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, KG, 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, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

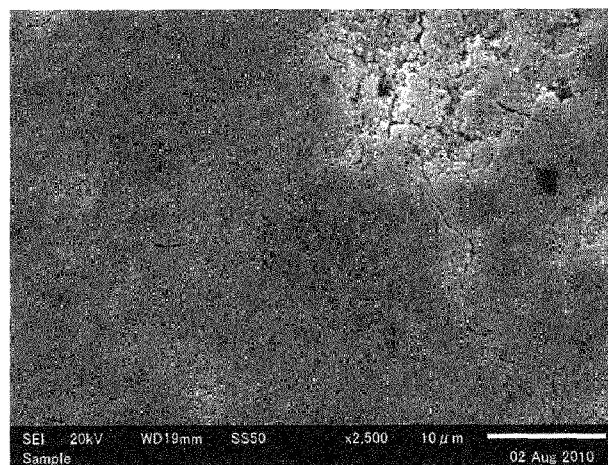
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MATERIAL EMPLOYED IN ENERGY DEVICE AND/OR ELECTRICAL STOR-
AGE DEVICE, AND MATERIAL EMPLOYED IN ENERGY DEVICE AND/OR ELECTRICAL STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の
製造方法、及びエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料

[図4]



(57) Abstract: Provided are a production method for a material capable of forming a fine nanostructure, employed in an energy
device and/or an electrical storage device, as well as a material employed in an energy device and/or an electrical storage device. The
production method of a material employed in an energy device and/or an electrical storage device is characterized by having an al-
kali treatment step in which a starting material containing a glass-forming element is treated with alkali, and a solidification step in
which at least the alkali-treated starting material is solidified at temperature conditions of 15-30°C.

(57) 要約:

[続葉有]



(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

緻密なナノ構造が形成できるエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法、及びエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料を提供する。 ガラス形成元素を含有する原料をアルカリ処理するアルカリ処理工程、及び、少なくとも前記アルカリ処理後の原料を 15～30℃の温度条件で固化する固化工程、を有することを特徴とする、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法、及びエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料

技術分野

[0001] 本発明は、緻密なナノ構造が形成できるエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法、及びエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、化学反応に伴う化学エネルギーの減少分を電気エネルギーに変換し、放電を行うことができる他に、放電時と逆方向に電流を流すことにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積（充電）することが可能な電池である。二次電池の中でも、リチウム二次電池に代表される金属二次電池は、エネルギー密度が高いため、ノート型のパーソナルコンピューターや、携帯電話機等の電源として幅広く応用されている。

[0003] リチウム二次電池の中でも、薄膜技術を応用して形成される薄膜リチウム二次電池は、従来の二次電池より一層の小型化及び軽量化を図ることができる。薄膜リチウム二次電池は、ＩＣカードや小型電子機器の動力源として期待される。

薄膜リチウム電池を形成する技術として、特許文献１には、正極材料を製膜して正極活物質膜を形成する工程、当該正極活物質膜をアニールする工程、及び当該アニール工程後、正極活物質膜にリチウムイオンを導入する工程を有する、薄膜電池の正極の製造方法が開示されている。また、特許文献２には、ガーネット型酸化物層を含む全固体リチウム二次電池が開示されている。

[0004] グリーンシートを用いて薄膜リチウム二次電池を製造する技術として、特許文献3には、正極活物質、負極活物質、固体電解質のグリーンシートを個別に作製し、各グリーンシートを積層し、当該積層体を適宜切断、加工を施した後に焼結する、全固体リチウム二次電池の製造方法が開示されている。

[0005] リチウム二次電池を構成する部材の製膜法として、CVD（化学気相成長法：Chemical vapor deposition）法等が知られている。CVD法等の製膜法を応用した技術として、特許文献4には、集電体と、多孔質体層を備える負極層とを備えるリチウム二次電池用負極であって、多孔質体層がCVD法等によりリチウム金属又はリチウム合金を導入することによって作製される技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-27301号公報

特許文献2：特開2010-272344号公報

特許文献3：特開2007-80812号公報

特許文献4：特開2011-18585号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献1の明細書の段落[0052]には、正極活物質膜について300℃以上の高温処理を行うことが記載されている。また、上記特許文献2の明細書の段落[0018]には、電極を作製する方法として焼結法が記載されている。さらに、上記特許文献3の明細書の段落の段落[0050]には、最高温度が950℃の条件で焼結させる旨が記載されている。しかし、このような高温条件下においては、予期せぬ副反応が発生するおそれがある。このような副反応は、特に副生成物が所望の生成物よりも熱力学的に安定な場合において、原料に余分なエネルギーが付与されることにより進行する。また、このように高温条件を必要とする技術においては、製膜に用いら

れる電池部材が高温条件に耐えうる材料でなければならず、電池部材の材料選択の幅が狭くなるおそれがある。さらに、このように高温条件を必要とする技術においては、高温条件を発生させるための設備が必要であり、当該設備を維持するためのコストや、当該設備が自然環境にもたらす負荷も考慮しなければならない。

上記特許文献4に記載されたCVD法は、比較的高い品質の膜を作製することができる。しかし、CVD法は真空条件が不可欠であるため、生産性の低い方法である。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、緻密なナノ構造が形成できるエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法、及びエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料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

[0008] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の第1の製造方法は、ガラス形成元素を含有する原料をアルカリ処理するアルカリ処理工程、及び、少なくとも前記アルカリ処理後の原料を15～30℃の温度条件で固化する固化工程、を有することを特徴とする。

[0009] 本発明の第1の製造方法においては、前記アルカリ処理工程前に、前記原料をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程を有することが好ましい。

[0010] 本発明の第1の製造方法においては、前記メカノケミカル処理工程は、ボールミル処理を用いる工程であることが好ましい。

[0011] 本発明の第1の製造方法においては、前記アルカリ処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料を、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のリチウム含有塩基性材料の水溶液に浸漬させる工程であってもよい。

[0012] 本発明の第１の製造方法においては、前記アルカリ処理工程後、且つ、前記固化工程前に、前記アルカリ処理後の原料を、所定の基板に塗工する塗工工程を有することが好ましい。

[0013] 本発明の第１の製造方法においては、前記塗工工程後、且つ、前記固化工程前に、前記基板に塗工した原料に冷間静水等方圧プレスを行う冷間静水等方圧プレス工程を有することが好ましい。

[0014] 本発明の第１の製造方法においては、前記冷間静水等方圧プレス工程後、且つ、前記固化工程前に、プレスした原料を予備乾燥する工程を有することが好ましい。

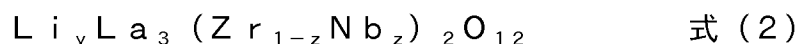
[0015] 本発明の第１の製造方法においては、前記固化工程より前に、前記アルカリ処理後の原料と非晶質のバインダーとを混合する工程を有し、前記固化工程時に、前記アルカリ処理後の原料と前記非晶質のバインダーとの混合物を $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度条件で固化してもよい。

[0016] 本発明の第１の製造方法においては、前記ガラス形成元素が、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンからなる群より選ばれる元素であることが好ましい。

[0017] 本発明の第１の製造方法においては、前記ガラス形成元素を含有する原料は、下記式（１）又は（２）の化学組成を有していてもよい。



（上記式（１）中、 $0 < x \leq 1$ である。）



（上記式（２）中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。）

[0018] 本発明の第１の製造方法は、酸化物固体電解質の製造方法であってもよい。

[0019] 本発明の第１の製造方法においては、前記アルカリ処理工程を不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0020] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の第２の製造方法は、少なくともガラス形成元素を含

有する原料及び電極活物質をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程、前記メカノケミカル処理工程後に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物をアルカリ処理するアルカリ処理工程、並びに、少なくとも前記アルカリ処理後の混合物を 15～30℃の温度条件で固化する固化工程、を有することを特徴とする。

[0021] 本発明の第2の製造方法においては、前記メカノケミカル処理工程においてさらに導電化材を混合してもよい。

[0022] 本発明の第2の製造方法においては、前記メカノケミカル処理工程は、ボールミル処理を用いる工程であることが好ましい。

[0023] 本発明の第2の製造方法においては、前記アルカリ処理工程は、前記混合物を、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のリチウム含有塩基性材料の水溶液に浸漬させる工程であってもよい。

[0024] 本発明の第2の製造方法においては、前記アルカリ処理工程後、且つ、前記固化工程前に、前記アルカリ処理後の混合物に冷間静水等方圧プレスを行う冷間静水等方圧プレス工程を有することが好ましい。

[0025] 本発明の第2の製造方法においては、前記冷間静水等方圧プレス工程後、且つ、前記固化工程前に、プレスした混合物を予備乾燥する工程を有することが好ましい。

[0026] 本発明の第2の製造方法においては、メカノケミカル処理工程後、かつ、アルカリ処理工程前に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物を熱処理する工程を有することが好ましい。

[0027] 本発明の第2の製造方法において、前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質を予め混合した後、当該混合物をメカノケミカル処理する工程であってもよい。

[0028] 本発明の第2の製造方法において、前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質をメカノケミカル処理により混合する工程であってもよい。

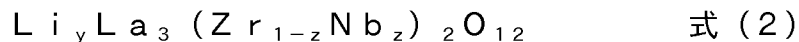
[0029] 本発明の第2の製造方法において、前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質をそれぞれ別個にメカノケミカル処理する工程であってもよい。

[0030] 本発明の第2の製造方法においては、前記ガラス形成元素が、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンからなる群より選ばれる元素であることが好ましい。

[0031] 本発明の第2の製造方法においては、前記ガラス形成元素を含有する原料は、下記式(1)又は(2)の化学組成を有していてもよい。



(上記式(1)中、 $0 < x \leq 1$ である。)



(上記式(2)中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。)

[0032] 本発明の第2の製造方法は、電極合材の製造方法であってもよい。

[0033] 本発明の第2の製造方法においては、前記アルカリ処理工程を不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0034] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料は、ガラス形成元素を含有する結晶、及び当該結晶を連結する非晶質体を含有することを特徴とする。

[0035] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料においては、前記非晶質体は、ガラス形成元素を含有する非晶質固体を含有することが好ましい。

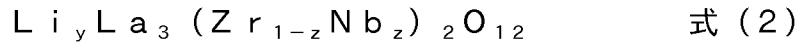
[0036] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料においては、前記非晶質体は、非晶質のバインダーを含有してもよい。

[0037] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料においては、前記ガラス形成元素を含有する結晶、及び前記非晶質体の少なくともいずれか一方は、酸化物固体電解質を含有してもよい。

[0038] 本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料においては、前記酸化物固体電解質は、下記式（１）又は（２）の化学組成を有していてもよい。



（上記式（１）中、 $0 < x \leq 1$ である。）



（上記式（２）中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。）

発明の効果

[0039] 本発明によれば、穏やかな温度条件下において固化することができるため、従来の高温条件下における焼結等を用いた固化法と比較して、ひび割れや予期せぬ副反応などを抑えることができ、緻密なナノ構造を有するエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本製造方法の製造過程における、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の断面模式図である。

[図2]実施例１、並びに比較例１及び比較例２の酸化物固体電解質の粒径分布の測定結果を比較したグラフである。

[図3]実施例１、並びに比較例１及び比較例２のアルカリ処理後の酸化物固体電解質について、活性度を比較した棒グラフである。

[図4]実施例１の乾燥後の酸化物固体電解質のSEM画像である。

[図5]実施例３の乾燥後の酸化物固体電解質のSEM画像である。

[図6]実施例１の乾燥後の酸化物固体電解質のインピーダンス測定結果を示すグラフである。

[図7]実施例３の乾燥後の酸化物固体電解質のインピーダンス測定結果を示すグラフである。

[図8]従来の無焼成固化法により得られた比較例４の酸化物固体電解質、及び実施例３の乾燥後の酸化物固体電解質について、リチウムイオン伝導度を比

較した棒グラフである。

[図9]実施例4、並びに、比較例4及び比較例5の電極活物質の粒径分布の測定結果を比較したグラフである。

[図10]実施例5の電極活物質の原料である LiCoO_2 の粒径分布のグラフ、実施例5における、ボールミル処理後且つ熱処理前の LiCoO_2 の粒径分布のグラフ、及び、熱処理後の LiCoO_2 の粒径分布のグラフである。

[図11]実施例5の電極活物質の原料である LiCoO_2 の粒径分布のグラフ、実施例5における、ボールミル処理後且つ熱処理前の LiCoO_2 の粒径分布のグラフ、及び、熱処理後の LiCoO_2 の粒径分布のグラフを重ねて示したグラフである。

[図12]実施例6の電極合材の固化体の写真である。

[図13]実施例6の乾燥後の電極合材のSEM画像である。

[図14]実施例7の乾燥後の電極合材のSEM画像である。

[図15]参考例1、参考例2、及び参考比較例1の各電池の放電曲線を重ねて示したグラフである。

[図16]実施例8の電池の充放電曲線である。

[図17]充放電測定条件を0.03C又は0.05Cとした場合の、実施例8の電池の各放電曲線を重ねて示したグラフである。

[図18]充放電測定条件を0.03C又は0.05Cとした場合の、実施例9の電池の各放電曲線を重ねて示したグラフである。

[図19]従来の焼結法により作製された正極合材を用いた比較例6の電池、及び実施例8の電池について、容量を比較した棒グラフである。

[図20]実施例10の酸化物固体電解質のTEM画像、及び当該TEM画像を基に酸化物固体電解質内部の組成分布を表した模式図である。

[図21]実施例10の酸化物固体電解質、参考例3の酸化物固体電解質、及び $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の酸化物固体電解質のXRDスペクトルを重ねて示したグラフである。

[図22]実施例10及び参考例3の酸化物固体電解質のリチウムイオン伝導度

を示したグラフである。

[図23]従来のキャスト法により製膜した固体結晶膜の断面模式図である。

[図24]従来の無焼成固化法により得られた固体電解質、及び圧粉焼結法により得られた固体電解質について、リチウムイオン伝導度を比較した棒グラフである。

[図25]比較例2の乾燥後の酸化物固体電解質のSEM画像である。

[図26]参考例3の酸化物固体電解質のTEM画像、及び当該TEM画像を基に酸化物固体電解質内部の組成分布を表した模式図である。

発明を実施するための形態

[0041] 1. エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の第1の製造方法

エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料（以下、デバイス用材料と称する場合がある。）に関する本発明の第1の製造方法は、ガラス形成元素を含有する原料をアルカリ処理する工程（アルカリ処理工程）、及び、少なくとも前記アルカリ処理後の原料を15～30℃の温度条件で固化する工程（固化工程）、を有することを特徴とする。

[0042] 本発明において、エネルギーデバイスとは、エネルギーを供給することが可能なデバイスのことを指す。ここでいうエネルギーとは、物理的エネルギー、化学的エネルギーのいずれも含む。物理的エネルギーとしては、具体的には、力学的エネルギー、熱エネルギー、光エネルギー、電気エネルギー、原子核エネルギー等を指す。化学的エネルギーとしては、ヘルムホルツエネルギー、ギブズエネルギー、イオン化エネルギー等を指す。なお、エネルギーデバイスは、エネルギーの蓄積も可能なデバイスであることが好ましい。エネルギーデバイスとしては、例えば、熱電変換素子、圧電素子等の他、後述する二次電池等の電池等も含まれる。

本発明において、蓄電デバイスとは、少なくとも電気エネルギーの蓄積が可能なデバイスのことを指す。なお、蓄電デバイスは、放電も可能なデバイ

スであることが好ましい。蓄電デバイスとしては、例えば、一次電池、二次電池、燃料電池、キャパシタ、生物電池、太陽電池（光電素子）、原子力電池等が挙げられる。

なお、本発明において製造される材料は、エネルギーデバイス用材料であってもよいし、蓄電デバイス用材料であってもよいし、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスを兼ねるデバイス用の材料であってもよい。

[0043] 電池等のデバイス用材料を製膜する方法としては、焼結法、CVD法、AD (Aerosol Deposition) 法、PLD (Pulse Laser Deposition) 法、3DOM (Three Dimensional Ordered Macroporous) 法等が知られている。

しかし、焼結法は、高温条件が必須であるため、副反応が発生する問題、材料の種類が限られ必ずしも高容量且つ高出力の材料を常に使用できるわけではないという問題、焼結設備を準備しなければならないという問題、及び当該焼結設備がもたらす環境負荷の問題等がある。特に異なる性質の2種類以上の材料を含む混合物を焼結する場合、当該異種材料間で予期せぬ化学反応が起こり副生成物が生じる結果、デバイス用材料の性能が劣化するおそれがある。そのため、特に、異なる性質の2種類以上の材料を含む混合物を焼結する場合には、焼結温度でも互いに反応しない材料同士の組み合わせを選ぶ必要があり、材料選択の余地がさらに狭まる。

CVD法は、不純物の混入を防ぐため、真空条件が不可欠である。このような真空条件下における製膜は、製膜レートが遅いという欠点がある。

一方、AD法は、CVD法よりも低い真空条件下における製膜を可能とする方法である。しかし、AD法は、原料をスプレーの様に吹き付けて製膜する方法であるため、原料の9割以上が成膜されず、製造効率が悪いという課題がある。また、CVD法、AD法、PLD法は、単一材料のみからなる膜の作製に限り使用できるため、合材層の作製ができず、エネルギー密度の高い電池等の作製が困難である。

[0044] 一般に、高温条件を必要としない成膜法として、例えば、スラリー塗工法やキャスト法等が知られている。

スラリー塗工法は、塗工する材料にバインダーを加えスラリー状にし、基材等に適宜塗工することにより、常温下でもデバイス用材料の形成を可能とする方法である。しかし、スラリー塗工法は、バインダーを加えることによりエネルギー密度が低下する欠点がある。特に材料の硬度が高い場合、スラリー塗工後にプレスしたとしても、材料の緻密化が図れず、材料中の物質間の接触面積（物質間界面の面積）が十分に増やせない。したがって、異なる性質の２種類以上の材料を混合してスラリー塗工及びプレスを行った場合に、異種材料間の界面の抵抗が増加するため、高性能なデバイス用材料が得られないおそれがある。

[0045] 一方、キャスト法については、シリカ（ SiO_2 ）や、シリカ及びアルミナの混合物（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）等のセラミックス材料についての製膜例は知られているものの、デバイス用材料の製膜に応用された例は知られていない。

従来のキャスト法がデバイス用材料に用いられていない理由としては、キャスト法による製膜が、緻密なナノ構造の構築に不向きであると考えられていたことが挙げられる。従来のキャスト法により構築される化学構造は粗雑であったため、デバイス用材料に必要とされる導電性、イオン伝導性、ガス拡散性等の諸機能を満足するものとならず、実用に堪えないものであった。

[0046] また、デバイス用材料として特に固体結晶を用いる場合、従来のキャスト法では、固体結晶同士の接触が乏しいという問題があった。図23は、従来のキャスト法により製膜した固体結晶膜の断面模式図である。従来のキャスト法により製膜した固体結晶膜200は、固体結晶1からなる膜である。固体結晶1は適度な硬さを有し、可塑性に乏しい。そのため、固体結晶1同士は、接触点2においてのみ互いに接触する（点接触）。したがって、従来のキャスト法により製膜した固体結晶膜200は、粒子間の接触に乏しいため、デバイス用材料に必要とされる導電性等に劣るばかりか、ひび割れ等の

物理的性質にも劣るものとなっていた。

[0047] 発明者らは、ガラス形成元素を含有する原料に予めアルカリ処理を施し活性化させることにより、常温下において材料を固化できる新規な方法を発見した。発明者らは、当該新規な方法が、高温条件下における焼結等を用いた従来の固化法よりも、ひび割れや予期せぬ副反応等を抑えることができ、緻密なナノ構造を構築できることを見出し、本発明を完成させた。

[0048] 二次電池用材料の例としては、電極中に含まれる電極活物質や、電極中に混入したり、又は電極間に挟んだりして用いる電解質等が挙げられる。本発明を二次電池用の電解質、特に固体電解質に適用することにより、固体電解質のイオン伝導性を向上させることができる。また、本発明を二次電池用の電極活物質に適用することにより、電極活物質の導電率及びイオン伝導性を向上させ、充放電容量を増やし、さらに抵抗を低減させることができる。

燃料電池用材料の例としては、電極中に含まれる電極触媒や、電極中に混入したり、又は電極間に挟んだりして用いる電解質等が挙げられる。本発明を燃料電池用の電解質、特に固体高分子電解質に適用することにより、固体高分子電解質のイオン伝導性を向上させることができる。また、本発明を燃料電池用の電極触媒に適用することにより、電極触媒の導電率及びイオン伝導性を向上させ、充放電容量を増やし、さらに抵抗を低減することができる。

[0049] 本第1の製造方法は、(1)原料をアルカリ処理する工程、及び、(2)アルカリ処理後の原料を固化する工程を有する。本発明は、必ずしも上記2工程のみに限定されることはなく、上記2工程以外にも、例えば、後述するようなメカノケミカル処理工程、塗工工程等を有していてもよい。

以下、上記工程(1)及び(2)並びにその他の工程について、順に説明する。

[0050] 1-1. 原料をアルカリ処理する工程

本工程は、ガラス形成元素を含有する原料をアルカリ処理する工程である。

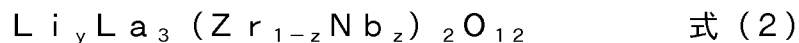
本工程において、「ガラス形成元素を含有する原料」とは、以下の３点の条件を満たす原料である。（１）ガラス形成元素が構成元素として存在していること。（２）構成元素がアルカリ溶液の添加により解離すること。（３）解離した元素がアルカリ溶液の乾燥時に脱水縮合反応を起こすこと。

ガラス形成元素の具体例としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンが挙げられる。本工程に使用される原料は、これらの元素を１又は２以上含有することが好ましい。

[0051] ガラス形成元素を含有する原料は、下記式（１）又は（２）の化学組成を有していてもよい。



（上記式（１）中、 $0 < x \leq 1$ である。）



（上記式（２）中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。）

上記式（１）の化学組成には、上記ガラス形成元素の具体例のうち、アルミニウム及びゲルマニウムが含まれる。上記式（２）の化学組成には、上記ガラス形成元素の具体例のうち、ジルコニウムが含まれる。

ガラス形成元素を含有する原料は、１種類のみを用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0052] アルカリ処理工程は、上述したガラス形成元素を含有する原料を、塩基性材料と接触させる工程である。アルカリ処理工程によって、ガラス形成元素を含有する原料が加水分解により活性化する。

塩基性材料は、固体、液体、気体を問わない。塩基性材料が常温（１５～３０℃）で液体ならば、ガラス形成元素を含有する原料を当該液体中に所定の時間浸漬させることでアルカリ処理が完了する。塩基性材料が常温で気体ならば、ガラス形成元素を含有する原料に当該気体を所定の時間吹き付けることでアルカリ処理が完了する。塩基性材料が常温で固体ならば、当該固体を適切な溶媒、例えば純水や、メタノール、エタノール等のアルコール類等

又はこれらの混合溶媒に溶解し、ガラス形成元素を含有する原料を当該溶液中に所定の時間浸漬させることでアルカリ処理が完了する。

アルカリ処理時間は、3～300分間であることが好ましい。アルカリ処理時間が3分間未満であると、加水分解が十分に進行せず、原料の活性化が不十分に終わるおそれがある。また、アルカリ処理時間が300分間を超えると、アルカリ処理時間が長すぎるため、例えば、塩基性材料の水溶液を用いた場合には、乾燥によって水が蒸発することにより、ガラス形成元素を含有する原料と塩基性材料との間で直に脱水縮合反応が起こり、後の工程に移る前にガラス化し固体化した部分が生じるおそれがある。

[0053] アルカリ処理が簡便に行えることから、使用する塩基性材料は塩基性水溶液であることが好ましい。

塩基性材料として、塩基性水溶液の様な液体を用いる場合には、当該液体とガラス形成元素を含有する原料とを十分に攪拌し、混練することが好ましい。攪拌方法は特に限定されず、従来法を用いることができる。

アルカリ処理工程により、ガラス形成元素を含有する原料の一部が当該液体中に溶け出す。溶出した原料は、例えば、アルカリ処理工程後の液体を、誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: 以下、ICP-MS と称する場合がある。) により測定し、確認することができる。

[0054] 塩基性水溶液として、リチウム塩を含む塩基性水溶液を用いてもよい。リチウム塩水溶液によるアルカリ処理は、ガラス形成元素を含有する原料中にリチウム元素が含まれる場合に特に好ましい。

塩基性のリチウム塩水溶液に含まれるリチウム塩としては、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、1種類のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

塩基性のリチウム塩水溶液中のリチウム塩の濃度は、 $0.25 \sim 5 \text{ mol/L}$ の範囲内であることが好ましい。

[0055] 塩基性水溶液の添加量は、アルカリ処理後の工程に与える影響を鑑みて、適宜調整することができる。

例えば、アルカリ処理に水酸化リチウム水溶液を用いる際、アルカリ処理後にキャストイングが予定される場合には、ガラス形成元素を含有する原料と水酸化リチウム水溶液の合計の質量を100質量%としたときの、水酸化リチウム水溶液の含有割合が0.003～50質量%であることが好ましい。当該含有割合が50質量%を超えると、水酸化リチウム水溶液の含有割合が高すぎるため、脱水縮合後に形成される固化体が疎な状態となるおそれがあり、また、乾燥中に応力が強く働き、固化体が割れてしまうおそれがある。

また、アルカリ処理に水酸化リチウム水溶液を用いる際、アルカリ処理後に塗工が予定される場合には、ガラス形成元素を含有する原料と水酸化リチウム水溶液の合計の質量を100質量%としたときの、水酸化リチウム水溶液の含有割合が50～99.997質量%であることが好ましい。当該含有割合が50質量%未満であると、水酸化リチウム水溶液の含有割合が低すぎるため、スラリーとならず、塗工が困難となるおそれがある。

[0056] アルカリ処理工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。ここで、「不活性雰囲気下」とは、窒素やアルゴン等の不活性ガス存在下のことを意味する。

大気雰囲気下でアルカリ処理を行った場合、アルカリ処理後のデバイス用材料の内部に GeO_2 等の酸化物等を含む不純物が副生するおそれがある。このような不純物を含むデバイス用材料は、エネルギーデバイスや蓄電デバイスに用いられた際に、これらのデバイスの性能を劣化させるおそれがある。例えば、このような不純物を含むデバイス用材料を用いて作製されたリチウム電池は、リチウムイオン伝導性に劣るおそれがある。このような酸化物等を含む不純物が副生する理由は、大気中の酸素と、アルカリ処理時に塩基性材料中に溶出したガラス形成元素のイオン（例えば、ゲルマニウムイオン等）との反応性が高いため、当該ガラス形成元素の酸化物が優先的に副生する

ことによる。

したがって、アルカリ処理を行う際には、雰囲気中の酸素を可能な限り除くことにより、酸化物等を含む不純物の副生を抑えることができる。

[0057] アルカリ処理工程前に、ガラス形成元素を含有する原料をメカノケミカル処理することが好ましい。このように、ガラス形成元素を含有する原料に物理的エネルギーを加え、原料固体の少なくとも表面を非晶質化することにより、続くアルカリ処理工程における加水分解を速やかに進行させることができる。

[0058] メカノケミカル処理の例としては、メカニカルミリング、ビーズミル等が挙げられる。

特に、メカニカルミリングは、ガラス形成元素を含有する原料に機械的エネルギーを付与する方法であれば特に限定されないが、例えばボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができ、中でもボールミルが好ましく、特に非晶質化が効率よく進行するという観点から、遊星型ボールミルが好ましい。

[0059] メカニカルミリングの各種条件は、ガラス形成元素を含有する原料の平均粒径が最小となり、当該原料の粒度分布が変動しなくなるまで十分に粉砕する条件であることが好ましい。例えば、遊星型ボールミルによりガラス形成元素を含有する原料の非晶質化を行う場合、ポット内に、当該原料及び粉砕用ボールを加え、所定の回転数及び時間で処理を行う。一般的に、回転数が高いほど、原料の非晶質化の速度は速くなり、処理時間が長いほど、原料中の非晶質化した粒子の割合は高くなる。遊星型ボールミルを行う際の回転数としては、例えば150～1000 rpmの範囲内、中でも200～500 rpmの範囲内であることが好ましい。また、遊星型ボールミルを行う際の処理時間は、例えば10分～100時間の範囲内、中でも30分～50時間の範囲内であることが好ましい。

[0060] メカニカルミリングによる処理から、アルカリ処理を行うまでの時間は、3日以内であることが好ましい。メカニカルミリング後3日を超えると、ガ

ラス形成元素を含有する原料の表面が、メカニカルミリング処理前の状態、すなわち、不活性化した状態に戻る。したがって、メカニカルミリング後3日を超えて放置すると、ガラス形成元素を含有する原料の表面の活性点が減り、後の固化工程において脱水縮合が十分に進行しなくなるおそれがある。

[0061] 1-2. アルカリ処理後の原料を固化する工程

本工程は、ガラス形成元素を含有し、且つアルカリ処理後の原料（以下、アルカリ処理後の原料と称する場合がある。）を15～30℃の温度条件で固化する工程である。

[0062] 図1は、本製造方法の製造過程における、デバイス用材料の断面模式図である。

図1（a）は、アルカリ処理後の原料の断面模式図である。アルカリ処理後は、固体結晶1の周囲に、結晶から溶出した原料及び塩基性材料の混合物3が取り巻いている。

図1（b）は、固化後のデバイス用材料の断面模式図である。本工程により固化した固体結晶膜100は、固体結晶1及び再析出した原料4を含む膜である。固体結晶1は適度な硬さを有し、可塑性に乏しい。しかし、再析出した原料4により固体結晶1の間の空隙が埋まり、再析出した原料4により固体結晶1同士が化学結合で連結される。したがって、本発明の製造方法により製膜した固体結晶膜100は、固体結晶間の接触が密であり、デバイス用材料に必要とされる導電性、イオン伝導性、ガス拡散性等の諸機能に優れる。

[0063] 固化に要する温度が、常温といわれる15～30℃であることが、本発明の主な特徴の1つである。

本発明においては、常温で固化することにより、脱水縮合反応が緩やかに発生するため、強固な固化体を得ることができる。また、本発明においては高温条件を必要としないため、高温条件下において予期せぬ副反応が発生する問題を回避することができる。さらに、温度条件が性能に影響を与えるおそれがないため、材料の選択の幅を広げることができる。また、特別な温度

環境を整える必要がないため、従来よりも生産コスト及び設備コストを抑えることができる。

上記温度条件を満たせば、アルカリ処理後の原料を大気下に放置して乾燥させてもよい。ただし、アルカリ処理後の原料は、不活性雰囲気下に放置して乾燥させることが好ましい。また、アルカリ処理後の原料を乾燥機等により乾燥させてもよいし、減圧乾燥させてもよい。溶媒等の揮発性の不純物を除去できれば、アルカリ処理後の原料の固化の方法には特に制限がない。

固化工程の温度は、 $18 \sim 27^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

[0064] 固化工程を行う前は、アルカリ処理後の原料をどのように加工してもよい。すなわち、アルカリ処理後の原料をキャストした後に固化に供してもよいし、アルカリ処理後の原料を所定の基板に塗工した後に固化に供してもよい。アルカリ処理後の原料をいかに加工したとしても、原料の活性化状態が保たれる限り、 $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ のいわゆる常温下で当該原料を固化できるため、加工の方法は特に限定されない。

[0065] キャスティングは、所定の型の中にアルカリ処理後の原料を投入し、プレス機にてプレスを行う方法であれば、特に限定されない。以下に、キャスト条件の例を記載するが、必ずしもこれに限定されない。

プレス圧： $1 \sim 20 \text{ MPa}$ が好ましく、 $5 \sim 10 \text{ MPa}$ がさらに好ましい。

保持時間：1 分間

装置：一軸プレス機、冷間等方圧プレス（Cold Isostatic Pressing：CIP）装置等

[0066] 塗工に用いる所定の基板は、平面を利用して固化に供することができれば特に限定されない。このように、平面に塗工するだけで膜が作製できるので、製造工程を簡略化することができる。

塗工方法としては、例えば、スプレー法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法、スピンコーター法等が挙げられ

るが、必ずしもこれらの方法に限定されない。

[0067] 上述したキャストイングの後、又は、塗工の後であって、且つ、固化工程前に、キャストイングした原料、又は、基板に塗工した原料に冷間静水等方圧プレス（以下、CIPと称する。）を行うことが好ましい。

図24は、従来の無焼成固化法により得られた固体電解質、及び圧粉焼結法により得られた固体電解質について、リチウムイオン伝導度を比較した棒グラフである。図24から分かるように、焼成することなく固化して得られた従来の固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 6.89×10^{-7} (S/cm) である（右の棒グラフ）。一方、圧粉焼結法により得られた固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 2.27×10^{-5} (S/cm) である（左の棒グラフ）。したがって、従来の無焼成固化法により得られた固体電解質のリチウムイオン伝導度は、圧粉焼結法により得られた固体電解質のリチウムイオン伝導度の3%程度であった。

[0068] 従来の無焼成固化法においては、作製したデバイス用材料中の結晶密度が低いため、結晶体よりもリチウム伝導性に劣る非晶質体が、デバイス用材料中に約15%程度存在している。また、非晶質体すら存在しない空孔が生じる場合もある。

また、通常の一軸プレスでは、添加した塩基性材料が漏れ出すおそれがある。例えば、垂直方向に一軸プレスを行った場合には、水平方向に塩基性材料が漏出するおそれがある。そのため、デバイス用材料に十分な量の塩基性材料が供給されず、空孔が生じる原因となる。また、通常の一軸プレスでは、加圧できる圧力も数十MPa程度と低いため、十分に緻密な構造となるように結晶粒子が配置されないという問題も残る。

発明者らは、無焼成固化を行うにあたり、キャストイングの後、又は、塗工の後にCIPを行うことにより、添加した塩基性材料をデバイス用材料内全体に行き渡らせると共に、結晶密度を高め、結晶体同士の距離を近づけることで、デバイス用材料内から空孔を排除し、非晶質体の割合を従来よりも低減できることを見出した。

[0069] CIPは、全方向から等しく圧力をかける事ができるため、添加した塩基性材料をデバイス用材料内に拡散させることができる。そのため、デバイス用材料内に空孔が生じることがない。また、印加できる圧力も数百MPaであり、この値は一軸プレスの圧力の10倍以上にもなるため、デバイス用材料内の結晶粒子同士を十分に近づけ、リチウム伝導パスを密にすることができる。

[0070] CIPに用いる圧力は、20～400MPaであることが好ましい。CIPに用いる圧力が20MPa未満であるとする、圧力が小さすぎるため、デバイス用材料内の結晶密度を高めることが難しい。一方、CIPに用いる圧力が400MPaを超える場合には、圧力が高すぎるため、成型後に割れるおそれがある。

CIPに用いることができる装置としては、例えば、DR. CIP（商品名；KOBELCO製）、CPA-50（商品名；三庄インダストリー株式会社製）が挙げられる。

なお、キャスティング工程においてCIP処理を行ってもよい。すなわち、キャスティング工程及びCIP工程を一度に実行してもよい。

[0071] CIP工程後、且つ、固化工程前に、プレスした原料を予備乾燥することが好ましい。このように予備乾燥を行うことにより、本乾燥時の乾燥割れを防ぐことができる。なお、予備乾燥においては、高湿度条件下、具体的には、相対湿度50～100%の条件下において乾燥させることが好ましい。また、予備乾燥においては、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0072] 本発明においては、固化工程より前に、アルカリ処理後の原料と非晶質のバインダーとを混合する工程を有し、固化工程時に、アルカリ処理後の原料と非晶質のバインダーとの混合物を15～30℃の温度条件で固化してもよい。

非晶質のバインダーを混合するのは、アルカリ処理工程より後、且つ、固化工程より前であれば特に限定されない。

非晶質のバインダーとは、通常バインダーとして使用できるものであれば

特に限定されない。本発明に使用できる非晶質のバインダーは、具体的には、ゴム系バインダー、BM-500B等のアクリロニトリルゴム粒子、スチレン・ブタジエンゴム等が挙げられる。

[0073] 本発明の製造方法は、大気下での作製も可能であることから、特に酸化物系材料を含む膜の作製に応用することができる。ここで、酸化物系材料とは、例えば、酸化物固体電解質、セラミックコンデンサ、高温超電導セラミックス等が挙げられる。

[0074] 2. エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の第2の製造方法

エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料に関する本発明の第2の製造方法は、少なくともガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質をメカノケミカル処理する工程（メカノケミカル処理工程）、前記メカノケミカル処理工程後に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物をアルカリ処理する工程（アルカリ処理工程）、並びに、少なくとも前記アルカリ処理後の混合物を15～30℃の温度条件で固化する工程（固化工程）、を有することを特徴とする。

[0075] 本第2の製造方法は、（1）メカノケミカル処理工程、（2）混合物をアルカリ処理する工程、及び、（3）アルカリ処理後の混合物を固化する工程を有する。本発明は、必ずしも上記3工程のみに限定されることはなく、上記3工程以外にも、例えば、後述するようなキャストイング工程等を有していてもよい。

本第2の製造方法における、混合物をアルカリ処理する工程、及びアルカリ処理後の混合物を固化する工程は、それぞれ、本第1の製造方法における、原料をアルカリ処理する工程、及びアルカリ処理後の原料を固化する工程に対応する。また、本第2の製造方法におけるメカノケミカル処理工程は、本第1の製造方法において好適に行われるメカノケミカル処理工程に対応する。

以下、上記工程（１）～（３）及びその他の工程について、順に説明する。

[0076] ２－１．メカノケミカル処理工程

本工程は、少なくともガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質をメカノケミカル処理する工程である。

本工程に用いられるガラス形成元素を含有する原料は、上述した第１の製造方法と同様である。したがって、本発明に用いられるガラス形成元素は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンからなる群より選ばれる元素であることが好ましい。また、ガラス形成元素を含有する原料は、上述した式（１）又は（２）の化学組成を有していてもよい。

[0077] 本工程に用いられる電極活物質は、電池の電極に用いられる材料であって、電極反応に直接関わる材料のことである。ここでいう電極活物質は、正極活物質及び負極活物質のいずれも含む。

例えば、リチウム電池の正極活物質として、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。また、リチウム電池の負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出が可能なものであれば特に限定されないが、例えば、リチウム金属、リチウム合金、リチウム元素を含有する金属酸化物、リチウム元素を含有する金属硫化物、リチウム元素を含有する金属窒化物、及びグラファイト等の炭素材料等が挙げられる。

本発明に用いられる電極活物質はリチウム電池用の電極活物質に限定されず、他にも、燃料電池用の電極触媒や、空気電池の電極活物質等が例示できる。

[0078] 本工程において行われるメカノケミカル処理は、上述した第１の製造方法と同様である。本工程においても、第１の製造方法と同様に、メカノケミカル処理はボールミル処理であることが好ましい。

本工程のメカノケミカル処理は、ガラス形成元素を含有する原料を活性化し、電極活物質を微細化する処理である。ガラス形成元素を含有する原料を活性化することにより、当該原料から溶出したガラス形成元素が、混合物を構成する材料間にガラスを形成し、固化体を形成する要因となる。また、ガラス形成元素を含有する原料にメカノケミカル処理によりエネルギーを与え、当該原料表面を活性化し且つ非晶質化させることにより、活性化し且つ非晶質化した部分からガラス形成元素を溶出させることができる。

メカノケミカル処理の種類や、詳細な処理条件等は、上述した第1の製造方法と同様である。なお、本工程においては、ガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質を予め混合した後メカノケミカル処理に供してもよいし、ガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質をメカノケミカル処理装置にそれぞれ加え、メカノケミカル処理により初めて混合を行ってもよい。また、後述する実施例において示すように、各材料をそれぞれ別にメカノケミカル処理した後に混合してもよい。

[0079] メカノケミカル処理工程においてさらに導電化材を混合してもよい。導電化材とは、混合物に導電性を付与する材料のことである。本工程に用いられる導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックや、気相成長炭素繊維（V G C F）等を挙げることができる。

V G C F等の導電化材を加えた固化体は割れやすいため、従来のデバイス用材料の製造方法においては無焼成固化が困難であった。しかし、本第2の製造方法においては、メカノケミカル処理により電極活物質を微細化することで、V G C F等の導電化材を含む固化体の形成が可能となる。

[0080] 本工程においては、メカノケミカル処理により、電極活物質の粒度分布において、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒径の頻度を20%以上にすることが好ましい。

[0081] メカノケミカル処理工程後、かつ、アルカリ処理工程前に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物を熱処理する工程を有することが好ましい。なお、ガラス形成元素を含有する前記原料及

び前記電極活物質を別個にメカノケミカル処理した場合には、これらの材料をそれぞれ別に熱処理してもよい。

上述したメカノケミカル処理は、電極活物質を粉砕し微細化すると共に、処理条件によっては、電極活物質の最表面がガラス化し、当該最表面の結晶性が低下する場合がある。この現象は、メカノケミカル処理において、粉砕ボール等の粉砕媒体から電極活物質へ加えられた物理的エネルギーにより引き起こされる。このように最表面の結晶性が低下した電極活物質は、メカノケミカル処理を経ていない電極活物質と比較して、電極活物質特性、特に、金属イオンの授受特性等に劣るおそれがある。

[0082] そこで、本工程において、ボールミル処理後の電極活物質を含む混合物を、熱処理によって、活性化状態を保持しつつ、ガラス化した部分を再結晶化することにより、電極活物質特性を回復させ、当該電極活物質を使用した電池の性能を向上させることができる。特に、後述する実施例9に示すように、本発明者らは、このような熱処理を経た電極合材を用いた電池において、高レート及び低レートのいずれのレートにおいても、放電容量及び利用率が向上する事を見出した。

[0083] 熱処理は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理の具体例としては、不活性ガスが導入されたグローブボックス内における熱処理を挙げることができる。

熱処理条件の典型例を以下に説明する。なお、本発明における熱処理は、必ずしも本典型例のみに限定されるものではない。

温度：600～1,000℃

時間：1～10時間

雰囲気：アルゴン、窒素等の不活性ガス

なお、不活性ガス中の水分は、少なければ少ないほど好ましい。

[0084] 熱処理によって電極活物質表面の再結晶化が進行したか否かは、当該熱処理を経た電極活物質のみからなる電極を用いて電池を製造し、当該電池について充放電測定を行うことにより確認できる。以下に例を示す。まず、熱処

理を経た電極活物質と、熱処理を経ていない電極活物質とを準備し、各電極活物質のみからなる電極を用いて電池を作製する。次に、これら2種類の電池について放電測定を行い、熱処理を経た電極活物質を用いた電池の放電容量が、熱処理を経ていない電極活物質を用いた電池の放電容量よりも大きい場合には、熱処理によって電極活物質表面の再結晶化が進行したと判定できる。

[0085] 2-2. 原料をアルカリ処理する工程

本工程は、メカノケミカル処理工程後に、少なくともガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質の混合物をアルカリ処理する工程である。

本工程において、好ましくは乾燥雰囲気下で原料を分散させた混合物に、塩基性材料を添加することにより、ガラス形成元素を含有する原料が混合物全体に分散し、当該原料の非晶質化した部分からガラス形成元素を塩基性材料全体に溶出させることができる。

[0086] アルカリ処理の原理、詳細な処理条件、及びアルカリ処理に用いられる塩基性材料等は、上述した第1の製造方法と同様である。本工程は、第1の製造方法と同様に、少なくともガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質を含む混合物を、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 等の少なくとも1つのリチウム含有塩基性材料の水溶液に浸漬させる工程であってもよい。

[0087] 固化工程を行う前に、例えば、アルカリ処理後の混合物をキャストिंगしてもよい。アルカリ処理後の混合物をいかに加工したとしても、ガラス形成元素を含有する原料の活性化状態が保たれる限り、 $15\sim 30^\circ\text{C}$ のいわゆる常温下で当該原料を固化できるため、加工の方法は特に限定されない。キャストिंगの条件は上述した第1の製造方法と同様である。

[0088] アルカリ処理工程後、且つ、後述する固化工程前に、アルカリ処理後の前記混合物にCIPを行う工程を有することが好ましい。CIPにより、塩基性材料を混合物全体に行き渡ることができる。CIPの詳細は上述した第1の製造方法と同様である。

キャストリングにより形状を整えた上で、C I Pにより塩基性材料を混合物全体に行き渡らせることができるという観点から、C I Pはキャストリング後に行ってもよい。

[0089] C I P工程後、且つ、固化工程前に、プレスした混合物を予備乾燥することが好ましい。当該予備乾燥は、不活性雰囲気下で行うことがさらに好ましい。予備乾燥を行うことにより、本乾燥時の乾燥割れを防ぐことができる。予備乾燥の条件は上述した第1の製造方法と同様である。

[0090] 2-3. アルカリ処理後の原料を固化する工程

本工程は、少なくとも上記アルカリ処理後の混合物を15～30℃の温度条件で固化する工程である。

本工程においては、乾燥により混合物を構成する材料間に脱水縮合反応を進行させ、混合物全体を固化させる。固化工程の原理、及び詳細な固化条件等は、上述した第1の製造方法と同様である。

[0091] ガラス形成元素を含有する原料から溶出したガラス形成元素が、当該原料と電極活物質との間にガラスを形成することにより、当該原料と電極活物質との間の接触面積を増やすことができる。そのため、当該原料と電極活物質との間の界面抵抗を下げることができる。

[0092] 本発明の第2の製造方法は、2種類以上の材料を組み合わせる均一且つ緻密な固化体が作製できるという観点から、特に電極合材の作製に適している。ここで、電極合材とは、電池の電極に用いられる合材のことを指す。

[0093] 3. エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料

本発明のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料は、ガラス形成元素を含有する結晶、及び当該結晶を連結する非晶質体を含有することを特徴とする。

[0094] 本発明におけるガラス形成元素を含有する結晶は、上述した製造方法に用いられるガラス形成元素を含有する原料に由来する結晶である。

本発明における非晶質体は、ガラス形成元素を含有する非晶質固体を含む

ものであってもよいし、上述した製造方法において使用した非晶質のバインダーであってもよい。また、本発明における非晶質体は、非晶質の高分子化合物を含有していてもよい。

[0095] 本発明のデバイス用材料に含まれるガラス形成元素を含有する結晶、及び非晶質体の内の少なくともいずれか一方は、酸化物固体電解質を含有することが好ましい。ここで、酸化物固体電解質は、上述した式（１）又は（２）の化学組成を有していてもよい。

[0096] 本発明のデバイス用材料は、熱電変換素子等のエネルギーデバイスや、一次電池、二次電池、燃料電池、キャパシタ等の蓄電デバイスに使用することができる。

実施例

[0097] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0098] １．酸化物固体電解質の活性化処理

〔実施例１〕

乾燥雰囲気下、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （高純度化学研究所製） 2 g 、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 2 g 、及び破碎用 ZrO_2 ボール（ $\phi = 5\text{ mm}$ ） 15 g を、容量 45 mL の ZrO_2 製ポットに入れ、密閉した。その後、容器を遊星型ボールミル装置（フリッチュP-5型）に取り付け、台盤回転数 300 rpm 、 25°C の温度条件下、処理時間 30 分 の条件でボールミルを行い、実施例１の酸化物固体電解質を得た。

[0099] 〔比較例１〕

ボールミルの処理時間を 15 分 とした以外は、実施例１と同様にボールミルを行い、比較例１の酸化物固体電解質を得た。

[0100] 〔比較例２〕

乾燥雰囲気下、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （高純度化学研究所製） 2 g 、及び $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 2 g を、乳鉢にて粉碎し、比較例２の酸化物固体電解質を得た。

[0101] 2. 酸化物固体電解質の粒度分布の測定

実施例 1、並びに比較例 1 及び比較例 2 の酸化物固体電解質について、粒度分布計（日機装株式会社製）を用いて粒度分布を測定した。

図 2 は、実施例 1、並びに比較例 1 及び比較例 2 の酸化物固体電解質の粒径分布の測定結果を比較したグラフである。図 2 は、横軸に粒径（ μm ）の対数、縦軸に頻度（%）をとったグラフである。

図 2 から分かるように、比較例 2 の酸化物固体電解質は、 $100\mu\text{m}$ オーダーの粒径の粒子が過半数を占める。一方、実施例 1 及び比較例 1 の酸化物固体電解質は、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ オーダーの粒径の粒子のみからなり、 $100\mu\text{m}$ オーダーの粒径の粒子は存在しない。この結果から、ボールミルを行った実施例 1 及び比較例 1 においては、ボールミルを行っていない比較例 2 よりも粒度分布は細くなることが分かる。また、図 2 より、ボールミルを 30 分間行っても、 $0.1\mu\text{m}$ 未満のオーダーの粒径にはならないことが分かる。

[0102] 3. 酸化物固体電解質のアルカリ処理

実施例 1、並びに比較例 1 及び比較例 2 の酸化物固体電解質を、それぞれ樹脂製容器に加えた。各樹脂製容器に、 0.5mol/L の水酸化リチウム（ LiOH ）水溶液を $30\mu\text{L}$ 加え、攪拌棒で 30 分間攪拌して、酸化物固体電解質をアルカリ処理した。その結果、酸化物固体電解質と水酸化リチウムが互いに十分に混練され、スラリーが得られた。

なお、ボールミルからアルカリ処理までの時間は、約 10 分間であった。

[0103] 4. 活性度の測定

実施例 1、並びに比較例 1 及び比較例 2 のアルカリ処理後のスラリーについて、ICP-MS により、活性度を測定した。測定機器及び測定条件の詳細は以下の通りである。

測定機器：ICP-MS（Seiko Instruments 製、型番：SPS7800）

キャリアガス：Ar

ガス流量：16 L/min（プラズマガス）、0.8 L/min（補助ガス）、3.33 kgf/cm²（キャリアガス）、1.0 L/min（チャンバーガス）

周波数：27.12 MHz

最大出力：1.2 kW

[0104] 図3は、実施例1、並びに比較例1及び比較例2のアルカリ処理後のスラリーについて、活性度を比較した棒グラフである。図3は、縦軸に、活性度の指標として、酸化物固体電解質から溶出したアルミニウムの濃度（ppm）をとったグラフである。酸化物固体電解質の非晶質部表面等から溶出したアルミニウムの濃度が高いほど、再析出が促されるため、活性度が高いと考えられる。

図3より、比較例2の酸化物固体電解質から溶出したアルミニウムの濃度は34.6 ppmである。また、比較例1の酸化物固体電解質から溶出したアルミニウムの濃度は40.9 ppmである。一方、実施例1の酸化物固体電解質から溶出したアルミニウムの濃度は68.1 ppmであり、この結果は、比較例1及び比較例2の結果と比べて、30 ppm程度高い。したがって、ボールミルを30分間行った実施例1の酸化物固体電解質は、ボールミルを15分間行った比較例1の酸化物固体電解質や、ボールミルを行わなかった比較例2の酸化物固体電解質と比べて、活性度が格段に高いことが分かる。

なお、図2の結果から、実施例1と比較例1の酸化物固体電解質は、粒度分布の観点からは特に差はない。したがって、実施例1と比較例1のボールミル処理時間の差（15分）は、酸化物固体電解質をより細かくすることよりも、酸化物固体電解質の表面をより非晶質化させ、活性度を向上させることに寄与したと考えられる。

[0105] 5. 酸化物固体電解質のキャストイング及び乾燥

[実施例2]

まず、φ15 mmの型の中に、実施例1のアルカリ処理後のスラリーを流

し込んだ。次に、一軸プレス機を使用して、プレス圧 8.5 kN/cm^2 、保持時間 1 分の条件でプレスした。その結果、 $\phi 15 \text{ mm}$ 、厚さ 2 mm の酸化物固体電解質が得られた。

次に、キャスト後の酸化物固体電解質を、不純物が混入しないように、ポリ塩化ビニリデン製フィルム（登録商標：サランラップ、旭化成ホームプロダクツ株式会社製）で包んだ。次に、酸化物固体電解質を、常温（ $15 \sim 30^\circ\text{C}$ ）且つ大気下で 72 時間乾燥させ、完全に固化させた。なお、乾燥に際しては、乾燥機等の乾燥設備を用いなかった。

[0106] [実施例 3]

一軸プレスを行うまでは、実施例 2 と同様である。一軸プレス後の酸化物固体電解質について、CIP 装置（KOBELCO 製、商品名：DR. CIP）を使用して、プレス圧 200 MPa 、保持時間 1 分の条件でさらにプレスした。

次に、キャスト後の酸化物固体電解質を、不純物が混入しないように、ポリ塩化ビニリデン製フィルム（登録商標：サランラップ、旭化成ホームプロダクツ株式会社製）で包んだ。続いて、酸化物固体電解質を、 25°C の温度条件、且つ、 $60 \sim 80\%$ の湿度条件下、72 時間予備乾燥させた。最後に、常温（ $15 \sim 30^\circ\text{C}$ ）且つ大気下で 72 時間本乾燥させ、完全に固化させた。なお、乾燥に際しては、乾燥機等の乾燥設備を用いなかった。

[0107] [比較例 3]

実施例 2 において、実施例 1 のアルカリ処理後のスラリーの替わりに、比較例 2 のアルカリ処理後のスラリーを用いたこと以外は、実施例 2 と同様に、酸化物固体電解質のキャスト及び乾燥を行った。

[0108] 6. 酸化物固体電解質の評価

6-1. SEM 観察

実施例 2、実施例 3 及び比較例 3 の乾燥後の酸化物固体電解質について、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope；以下、SEM と称する場合がある。）による観察を行った。

S E M観察条件は以下の通りである。すなわち、走査型電子顕微鏡（J E O L 製、J S M 6 6 1 0 L A）を用いて、加速電圧 2 0 k V にて、倍率 2, 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 倍で S E M 観察を行った。

[0109] 図 2 5 は、比較例 3 の乾燥後の酸化物固体電解質の S E M 画像である。図 2 5 から分かるように、比較例 3 においては、酸化物固体電解質の結晶間にひび割れが多数生じている。これは、比較例 3 に用いたアルカリ処理後のスラリー（比較例 2）はメカニカルミリングを経て調製されておらず、アルカリ処理により溶け出す電解質の量が少なかったため、乾燥により再析出した電解質の量も少なく、酸化物固体電解質結晶間を再析出物により十分に連結できないことによるものと考えられる。

図 4 は、実施例 2 の乾燥後の酸化物固体電解質の S E M 画像である。図 4 から分かるように、実施例 2 においては、酸化物固体電解質表面は略平面である。これは、実施例 2 に用いたアルカリ処理後のスラリー（実施例 1）は 3 0 分間のメカニカルミリングを経て調製されており、アルカリ処理により溶け出す電解質の量が多かったため、乾燥により再析出した電解質の量も多く、酸化物固体電解質結晶間を再析出物により十分に連結できたことによるものと考えられる。

[0110] 図 5 は、実施例 3 の乾燥後の酸化物固体電解質の S E M 画像である。図 5 から分かるように、実施例 3 においては空孔等が生じていない。これは、実施例 3 に用いたアルカリ処理後のスラリー（実施例 1）は 3 0 分間のメカニカルミリングを経て調製されており、実施例 3 においては一軸プレスを行った後にさらに C I P を行ったため、結晶密度が高くなり、空孔が消滅したためと考えられる。

[0111] 6 - 2 . 緻密度の測定

実施例 2 の乾燥後の酸化物固体電解質、及び比較例 3 の乾燥後の酸化物固体電解質について、それぞれ緻密度の測定を行った。

まず、乾燥後の酸化物固体電解質の各ペレットについて、精密平面研磨機（J E O L 製、商品名：ハンディラップ H L A - 2）にて平行出し、鏡面

出しの加工を実施した。次に、ノギスにてペレットの直径及び厚さを測定した。

当該ペレットの質量を、高精度音叉式電子天秤（（株）イシダ製、型番：UB-H12000）により測定した。測定した直径、厚さ、及び質量から密度を算出し、当該密度から緻密度を算出した。

[0112] 上記方法により測定した実施例2の緻密度は77.1%であった。一方、上記方法により測定した比較例3の緻密度は64.5%であった。したがって、ボールミルを経て作製された実施例2の緻密度は、ボールミルを経ずに作製された比較例3の緻密度に比べて格段に高い。

[0113] 6-3. インピーダンス測定

実施例2、及び実施例3の乾燥後の酸化物固体電解質について、インピーダンス測定を行った。インピーダンス測定は、ポテンショ／ガルバノスタット（東陽テクニカ製、型番：S11287）、及びマルチプレクサ（1281 MULTIPLEXER）により、電圧10mV、周波数0.1～1MHzの条件下で、大気下で行った。

[0114] 図6は、実施例2の乾燥後の酸化物固体電解質のインピーダンス測定結果を示すグラフである。図6から、リチウムイオン伝導度は、 2.46×10^{-6} (S/cm) と算出される。このリチウムイオン伝導度は、比較例3のリチウムイオン伝導度 (1.89×10^{-7} (S/cm))、及び、従来のキャストリング法により作製した酸化物固体電解質のリチウムイオン伝導度 (3×10^{-9} (S/cm)) と比較すると、十分に高い値であることが分かる。

[0115] 図7(a)は、実施例3の乾燥後の酸化物固体電解質のインピーダンス測定結果を示すグラフである。図7(b)は、図7(a)の拡大図である。また、図8は、従来の無焼成固化法により得られた酸化物固体電解質（以下、比較例4と称する。）、及び実施例3の乾燥後の酸化物固体電解質について、リチウムイオン伝導度を比較した棒グラフである。

図7(b)から、抵抗は3,750(Ω)、リチウムイオン伝導度は 2.78×10^{-5} (S/cm) と算出される。図8から分かるように、このリチウ

ムイオン伝導度は、比較例4のリチウムイオン伝導度 (6.89×10^{-7} (S/cm)) の40倍であり、従来よりも十分に高い値であることが分かる。

[0116] 7. 電極活物質の調製

[実施例4]

乾燥雰囲気下、 LiCoO_2 2g、及び破砕用 ZrO_2 ボール ($\phi = 5$ mm) 15gを、容量45mLの ZrO_2 製ポットに入れ、密閉した。その後、容器を遊星型ボールミル装置 (フリッチュP-5型) に取り付け、台盤回転数300rpm、25℃の温度条件下、処理時間300分の条件でボールミルを行い、実施例4の電極活物質を得た。

[0117] [実施例5]

ボールミルを行うまでは実施例4と同様である。遊星型ボールミル装置から取り出した LiCoO_2 について、アルゴン雰囲気下の管状炉で、800℃の温度条件下、熱処理を5時間行い、実施例5の電極活物質を得た。

[0118] [比較例4]

ボールミルの処理時間を30分とした以外は、実施例4と同様にボールミルを行い、比較例4の電極活物質を得た。

[0119] [比較例5]

乾燥雰囲気下、 LiCoO_2 2gを、乳鉢にて粉砕し、比較例5の電極活物質を得た。

[0120] 8. 電極活物質の粒度分布の測定

実施例4及び実施例5、並びに比較例4及び比較例5の電極活物質について、粒度分布計 (日機装株式会社製) を用いて粒度分布を測定した。

図9は、実施例4、並びに比較例4及び比較例5の電極活物質の粒径分布の測定結果を比較したグラフである。図9は、横軸に粒径 (μm) の対数、縦軸に頻度 (%) をとったグラフである。

図9から分かるように、比較例5の電極活物質は、1～10 μm オーダーの粒径の粒子のみからなる。一方、実施例4及び比較例4の電極活物質は、

0.1 ~ 1 μm オーダーの粒径の粒子のみからなり、10 μm オーダーの粒径の粒子はほとんど存在しない。この結果から、ボールミルを行った実施例4 及び比較例4 においては、ボールミルを行っていない比較例5 よりも粒度が細くなることが分かる。また、実施例4 と比較例4 とを比較すると分かるように、メカノケミカル処理の時間を延ばすことにより、1 μm 未満のオーダーの粒径を有するより微細な粒子が増えることが分かる。

電極活物質の粒度分布において、1 μm 以上のオーダーの粒径の粒子は、固化が困難な粒子である。一方、1 μm 未満のオーダーの粒径の粒子は、固化が可能である。1 μm 未満のオーダーの粒径の粒子の頻度が、合計で20 %以上であれば、固化が可能であると考えられる。

[0121] 図10 (a) は、実施例5 の電極活物質の原料である LiCoO_2 の粒径分布のグラフである。図10 (b) は、実施例5 における、ボールミル処理後且つ熱処理前の LiCoO_2 の粒径分布のグラフである。図10 (c) は、熱処理後の LiCoO_2 の粒径分布のグラフである。図10 (a) ~ (c) は、いずれも、横軸に粒径 (μm) の対数、縦軸に頻度 (%) をとったグラフである。また、図11 は、図10 (a) ~ (c) に示される粒度分布を重ねて示したグラフである。

図10 (a) から分かるように、原料とした LiCoO_2 の粒径分布は正規分布に近く、 LiCoO_2 粒子のほとんどが1 ~ 10 μm の範囲内の粒径を有する。

一方、図10 (b) から分かるように、ボールミル処理後且つ熱処理前の LiCoO_2 の粒径分布は、1 ~ 10 μm の範囲内と、0.1 ~ 1 μm の範囲内に、それぞれ1つずつピークを有する。また、図11 から分かるように、原料である LiCoO_2 粒子の大部分が、ボールミル処理により微細化されている。なお、ボールミル処理後のボールミルポットの内側面には、材料が一部付着していた。図10 (b) に示すように、ボールミル処理後の粒径分布に2つのピークが現れた理由は、ボールミル処理中にボールミルポットの内側面に付着した材料と、ボールミル処理後においても当該内側面に付着しな

かった材料との間で微粒子化の度合いに差が生じ、ボールミルポットの内側に付着しなかった材料は、ボールミル処理において十分に粉砕された結果、主に $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有するのに対し、ボールミル処理中にボールミルポットの内側面に付着した材料は、ボールミル処理においてあまり十分に粉砕されなかった結果、主に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径を有するものと推測される。

一方、図10(c)から分かるように、不活性雰囲気下で熱処理した LiCoO_2 の粒径分布は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内と、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内に、それぞれ1つずつピークを有する点は熱処理前(図10(b))と同様であるが、これら2つのピークの重なりが熱処理前(図10(b))よりも大きい。このことは、熱処理により、 LiCoO_2 間の粒径の差が熱処理前よりも小さくなったことを意味する。

[0122] 9. 電極合材の調製

[実施例6]

実施例1の酸化物固体電解質 0.2 g 、及び実施例4の電極活物質 0.25 g を乳鉢に加え、10分間混合した。溶媒等の添加物は混合に用いなかった。

得られた混合物 1 g に対し、 0.5 mol/L の水酸化リチウム(LiOH)水溶液を $50 \mu\text{L}$ 添加し、10分間混合しアルカリ処理した。その結果、混合物と水酸化リチウムが互いに十分に混練され、スラリーが得られた。なお、ボールミルからアルカリ処理までの時間は、約10分間であった。

[0123] ペレットダイスの中に、アルカリ処理後の混合物のスラリーを流し込んだ。次に、ニュートンプレス機を使用して、プレス圧 $10 \sim 30 \text{ MPa}$ 、保持時間1分の条件で一軸プレスした。その結果、厚さ $1500 \mu\text{m}$ の電極合材が得られた。

一軸プレス後の電極合材を真空ラミネートパックした後、CIP装置(KOBELCO製、商品名:DR. CIP)を使用して、プレス圧 392 MPa 、保持時間1分の条件でさらにプレスした。このCIPによって、水酸化

リチウムが混合物全体に行き渡るようにした。

C I P後の電極合材を、不純物が混入しないように、ポリ塩化ビニリデン製フィルム（登録商標：サランラップ、旭化成ホームプロダクツ株式会社製）で包んだ。次に、電極合材を、常温（15～30℃）且つ大気下で2日～1週間乾燥させ、完全に固化させた。なお、乾燥に際しては、乾燥機等の乾燥設備を用いなかった。

以上の工程により、実施例6の電極合材を作製した。図12は、実施例6の電極合材の固化体の写真である。

[0124] [実施例7]

実施例6において、実施例4の電極活物質0.25gの替わりに、実施例5の電極活物質0.25gを用いたこと以外は、実施例6と同様に、実施例7の電極合材を作製した。

[0125] 10. 電極合材のSEM観察

実施例6及び実施例7の固化後の電極合材について、SEM観察を行った。SEM観察条件は以下の通りである。すなわち、走査型電子顕微鏡（JEOL製、JSM6610LA）を用いて、加速電圧20kVにて、倍率2,500～10,000倍でSEM観察を行った。

[0126] 図13は、実施例6の乾燥後の電極合材のSEM画像である。図13中、明るく見える部分は電極活物質の存在を示し、うす暗く見える部分は酸化物固体電解質の存在を示す。

図13から分かるように、実施例6の電極合材の表面は略平面である。これは、実施例6に用いた酸化物固体電解質（実施例1）は30分間のメカニカルミリングを経て調製されており、アルカリ処理により溶け出すガラス形成元素の量が多かったため、乾燥により再析出したガラスの量も多く、電極合材を構成する結晶の間を再析出物により十分に連結できたことによるものと考えられる。

また、図13から分かるように、実施例6においては、空孔等がほとんど生じていない。これは、メカニカルミリングを経て調製された混合物につい

て一軸プレスを行った後に、さらにCIPを行ったため、結晶密度が高くなり、空孔が消滅したためと考えられる。

さらに、図13から分かるように、電極活物質と酸化物固体電解質とはほぼ均一且つ緻密に混ざり合っている。

[0127] 図14は、実施例7の乾燥後の電極合材のSEM画像である。図14中、明るく見える部分は電極活物質の存在を示し、うす暗く見える部分は酸化物固体電解質の存在を示す。

図14から分かるように、実施例7の電極合材の表面は略平面である。これは、実施例7に用いた酸化物固体電解質（実施例1）は30分間のメカニカルミリングを経て調製されており、アルカリ処理により溶け出すガラス形成元素の量が多かったため、乾燥により再析出したガラスの量も多く、電極合材を構成する結晶の間を再析出物により十分に連結できたことによるものと考えられる。

また、図14から分かるように、実施例7においては、空孔等がほとんど生じていない。これは、メカニカルミリングを経て調製された混合物について一軸プレスを行った後に、さらにCIPを行ったため、結晶密度が高くなり、空孔が消滅したためと考えられる。

さらに、図14から分かるように、電極活物質と酸化物固体電解質とはほぼ均一且つ緻密に混ざり合っている。図14と図13とを比較すると、実施例7の電極合材（図14）の表面は、実施例6の電極合材（図13）の表面よりもさらにキメが細かいことが分かる。

[0128] 11. 電池の作製

[実施例8]

負極としてリチウムインジウム合金ペレット（ $\phi 13\text{ mm}$ 、 $t = 100\text{ }\mu\text{ m}$ ）を用い、さらに、ポリマー電解質（エレクトセルTA-210、第一工業製薬株式会社製）、及び実施例6の電極合材（ $\phi 13\text{ mm}$ 、 $t = 100\text{ }\mu\text{ m}$ ）を用いてコイン電池を作製した。まず、負極缶に上記負極を加え、次にパッキンを負極缶に入れた。負極の上からポリマー電解質、電極合材（正極）

を順に重ねた。正極の上から、集電体兼スペーサ（SUS306）を重ね、ワッシャーをさらに重ねて、正極缶で蓋をした。最後に、コインかしめ機でかしめて、実施例8の電池を作製した。

[0129] [実施例9]

実施例8において、実施例6の電極合材の替わりに、実施例7の電極合材を用いたこと以外は、実施例8と同様に、実施例9の電池を作製した。

[0130] [参考例1]

実施例8において、実施例6の電極合材の替わりに、正極に実施例5の電極活物質のみを用いたこと以外は、実施例8と同様に、参考例1の電池を作製した。

[0131] [参考例2]

実施例8において、実施例6の電極合材の替わりに、正極に実施例4の電極活物質のみを用いたこと以外は、実施例8と同様に、参考例2の電池を作製した。

[0132] [参考比較例1]

実施例8において、実施例6の電極合材の替わりに、正極に LiCoO_2 のみを用いたこと以外は、実施例8と同様に、参考比較例1の電池を作製した。

[0133] 12. 充放電試験

実施例8、参考例1、参考例2、及び参考比較例1の電池について、通常の充放電プロセスに則り充放電試験を行った。充放電試験の条件は以下の通りである。

試験装置：充放電試験機（東洋システム社製）

測定電位：4.2～2.5V

測定電流：101.8 μA

雰囲気：大気下（ただし、電池内の雰囲気はアルゴン）

[0134] 図15は、参考例1、参考例2、及び参考比較例1の各電池の放電曲線を重ねて示したグラフである。図15から、参考例1の電池の放電容量は13

9. 3 mA h/g 、参考例2の電池の放電容量は 120.9 mA h/g 、参考比較例1の電池の放電容量は 143.5 mA h/g である。したがって、参考例1に使用された実施例5の電極活物質、及び参考例2に使用された実施例4の電極活物質は、いずれも、これら電極活物質のみを正極に用いた場合においても、参考比較例1に使用された LiCoO_2 原料と同程度の放電性能を示すことが分かる。また、参考例1に使用された実施例5の電極活物質は、参考例2に使用された実施例4の電極活物質よりもさらに放電容量が高い。これは、実施例5において、ボールミル処理後の電極活物質をさらに熱処理することにより、ボールミル処理による活性化状態を保持しつつ、電極活物質の表面に現れたガラス化部分を再結晶化した結果、電極活物質としての性能がさらに向上したことによるものである。

[0135] 図16は、実施例8の電池の充放電曲線である。図16から、本製造方法により充放電可能な正極が作製されたことが確認できる。また、実施例8の電池は、放電容量が高く、且つ、直流抵抗及び反応抵抗が低いことが分かる。

図19は、従来の焼結法により作製された正極合材を用いた電池（以下、比較例6の電池と称する。）及び実施例8の電池について、容量を比較した棒グラフである。図19から、比較例6の電池の容量は $7 \times 10^{-4} \text{ mA h/g}$ であるのに対し、実施例8の電池の容量は 3.7 mA h/g である。したがって、実施例8の電池の容量は、比較例6の電池の容量の約5300倍であり、本製造方法により作製された電極合材を用いた電池は、従来の焼結法により作製された正極合材を用いた電池よりも、極めて高い容量を有することが分かる。

[0136] 実施例8及び実施例9の電池について、充放電測定条件を 0.03 C 又は 0.05 C として充放電試験を行った。なお、ここでいう 0.03 C とは、電池に蓄えられた電荷が3時間で0になるような速度で充放電試験をする条件を意味する。また、ここでいう 0.05 C とは、電池に蓄えられた電荷が5時間で0になるような速度で充放電試験をする条件を意味する。充放電試

験の他の条件は以下の通りである。

試験装置：充放電試験機（東洋システム社製）

測定電位：4.2～2.5 V

測定電流：101.8 μ A

雰囲気：大気下（ただし、電池内の雰囲気はアルゴン）

得られた放電曲線から、その電池中の電極合材の放電容量及び利用率を算出した。なお、利用率は、実際の測定により得られた放電容量を、電極活物質1 g当たりの理論放電容量により除した値である。

[0137] 図17は、充放電測定条件を0.03 C又は0.05 Cとした場合の、実施例8の電池の各放電曲線を重ねて示したグラフである。図17中に「0.03 C」及び「0.05 C」と示されるグラフは、それぞれ充放電測定条件を0.03 C又は0.05 Cとした場合の放電曲線を示す。

図17より、実施例8の電池の充放電測定条件0.03 Cにおける放電容量は105.6 mAh/gであり、利用率は78.2%である。また、実施例8の電池の充放電測定条件0.05 Cにおける放電容量は17.5 mAh/gであり、利用率は13.0%である。したがって、実施例8の電池は、特に放電レートが高い場合において放電容量及び利用率が高いことが分かる。

[0138] 図18は、充放電測定条件を0.03 C又は0.05 Cとした場合の、実施例9の電池の各放電曲線を重ねて示したグラフである。図18中に「0.03 C」及び「0.05 C」と示されるグラフは、それぞれ充放電測定条件を0.03 C又は0.05 Cとした場合の放電曲線を示す。

図18より、実施例9の電池の充放電測定条件0.03 Cにおける放電容量は128.0 mAh/gであり、利用率は94.8%である。また、実施例9の電池の充放電測定条件0.05 Cにおける放電容量は117.7 mAh/gであり、利用率は87.2%である。したがって、実施例9の電池は、高レート及び低レートのいずれのレートにおいても、放電容量及び利用率が高いことが分かる。

図 1 7 及び図 1 8 を比較すると、実施例 9 の電池は、実施例 8 の電池よりも、充放電測定条件 0. 0 3 C 及び 0. 0 5 C のいずれにおいても放電容量及び利用率が高いことが分かる。特に、充放電測定条件 0. 0 5 C の場合において、実施例 9 及び実施例 8 における放電容量及び利用率の差が大きい。

以上の結果から、ボールミル処理後にさらに熱処理し、少なくとも表面を再結晶化した電極活物質を用いた電池は、高レート及び低レートのいずれの場合においても放電容量及び利用率が極めて高いことが明らかとなった。

[0139] なお、本実施例においては、電極活物質のみを熱処理した結果を示したが、電極活物質及び固体電解質の混合物を熱処理した場合であっても、ボールミルによりガラス化した電極活物質の表面を再結晶化する効果が得られると考えられる。

[0140] 1 3. 不活性雰囲気下における調製に関する評価

1 3 - 1. 酸化物固体電解質の調製

[実施例 1 0]

以下の操作は、全て窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。

まず、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ （高純度化学研究所製）を樹脂製容器に加えた。当該樹脂製容器に、0. 5 m o l / L の水酸化リチウム（ LiOH ）水溶液を 3 0 μL 加え、攪拌棒で 3 0 分間攪拌して、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ をアルカリ処理した。その結果、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ と水酸化リチウムが互いに十分に混練され、スラリーが得られた。なお、ボールミルからアルカリ処理までの時間は、約 1 0 分間であった。

次に、 $\phi 15\text{ mm}$ の型の中に、上記アルカリ処理後のスラリーを流し込んだ。次に、一軸プレス機を使用して、プレス圧 8. 5 k N / cm^2 、保持時間 1 分の条件でプレスした。その結果、 $\phi 15\text{ mm}$ 、厚さ 2 mm の酸化物固体電解質が得られた。

続いて、キャスト後の酸化物固体電解質を、不純物が混入しないように、ポリ塩化ビニリデン製フィルム（登録商標：サランラップ、旭化成ホ

ームプロダクツ株式会社製)で包んだ。最後に、酸化物固体電解質を、常温(15~30℃)で72時間乾燥させ、完全に固化させて、実施例10の酸化物固体電解質を製造した。なお、乾燥に際しては、乾燥機等の乾燥設備を用いなかった。

[0141] [参考例3]

操作を全て大気雰囲気下で行ったこと以外は、実施例10と同様に、参考例3の酸化物固体電解質を製造した。

[0142] 13-2. 電極合材の調製

[実施例11]

以下の操作は、全てアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (高純度化学研究所製) 0.2g、及び実施例4の電極活物質0.25gを乳鉢に加え、10分間混合した。溶媒等の添加物は混合に用いなかった。

得られた混合物1gに対し、0.5mol/Lの水酸化リチウム(LiOH)水溶液を50 μL 添加し、10分間混合しアルカリ処理した。その結果、混合物と水酸化リチウムが互いに十分に混練され、スラリーが得られた。なお、ボールミルからアルカリ処理までの時間は、約10分間であった。

[0143] ペレットダイスの中に、アルカリ処理後の混合物のスラリーを流し込んだ。次に、ニュートンプレス機を使用して、プレス圧10~30MPa、保持時間1分の条件で一軸プレスした。その結果、厚さ1500 μm の電極合材が得られた。

一軸プレス後の電極合材を真空ラミネートパックした後、CIP装置(KOBELCO製、商品名:DR.CIP)を使用して、プレス圧392MPa、保持時間1分の条件でさらにプレスした。このCIPによって、水酸化リチウムが混合物全体に行き渡るようにした。

CIP後の電極合材を、不純物が混入しないように、ポリ塩化ビニリデン製フィルム(登録商標:サランラップ、旭化成ホームプロダクツ株式会社製)で包んだ。次に、電極合材を、常温(15~30℃)で2日~1週間乾燥

させ、完全に固化させた。なお、乾燥に際しては、乾燥機等の乾燥設備を用いなかった。

以上の工程により、実施例 11 の電極合材を作製した。

[0144] 13-3. TEM観察

図 20 は、実施例 10 の酸化物固体電解質の TEM 画像（図 20（a））、及び当該 TEM 画像を基に酸化物固体電解質内部の組成分布を表した模式図（図 20（b））である。図 26 は、参考例 3 の酸化物固体電解質の TEM 画像（図 26（a））、及び当該 TEM 画像を基に酸化物固体電解質内部の組成分布を表した模式図（図 26（b））である。

図 26（b）から分かるように、参考例 3 の酸化物固体電解質は、灰色で示される結晶部分 21b、及び薄灰色で示されるガラス部分 22b の他に、黒色で示される不純物 24b を含む。一方、図 20（b）から分かるように、実施例 10 の酸化物固体電解質は、灰色で示される結晶部分 21a、及び薄灰色で示されるガラス部分 22a を含むが、その他の不純物は一切含んでいない。

なお、図 20（a）及び図 20（b）中の白色の領域 23a、並びに、図 26（a）及び図 26（b）中の白色の領域 23b は、いずれも空孔を示す。

[0145] 13-4. XRD測定

図 21 は、実施例 10 の酸化物固体電解質、参考例 3 の酸化物固体電解質、及びこれらの原料となった $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の XRD スペクトルを重ねて示したグラフである。図 21 に示される 3 つのスペクトルは、上から順に、実施例 10 の酸化物固体電解質の XRD スペクトル、参考例 3 の酸化物固体電解質の XRD スペクトル、及び $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の XRD スペクトルである。

図 21 より、参考例 3 の XRD スペクトルにおいて、 $2\theta = 26^\circ$ にピークが現れているのが分かる。この $2\theta = 26^\circ$ のピークは、二酸化ゲルマニウム (GeO_2) の存在を示すピークである。一方、実施例 10 の XRD スペ

クトル及び $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ の XRD スペクトルには、 $2\theta = 26^\circ$ にピークは全く現れていない。

以上より、大気雰囲気下でアルカリ処理を行った場合には、酸化物固体電解質中に不純物として少なくとも二酸化ゲルマニウム (GeO_2) が副生するのに対し、不活性雰囲気下でアルカリ処理を行った場合には、酸化物固体電解質中にこのような酸化物を含む不純物は副生しないことが明らかとなった。

[0146] 13-5. インピーダンス測定

実施例 10 及び参考例 3 の酸化物固体電解質について、インピーダンス測定を 3 回ずつ行い、リチウムイオン伝導度を測定した。図 22 は、実施例 10 及び参考例 3 の酸化物固体電解質のリチウムイオン伝導度を示したグラフである。なお、実施例 10 のプロットが 2 つである理由は、測定したリチウムイオン伝導度のうち 2 つの結果が等しいためである。

図 22 より、参考例 3 のリチウムイオン伝導度の平均は 4.1×10^{-7} (S/cm) であるのに対し、実施例 10 のリチウムイオン伝導度の平均は 1.0×10^{-6} (S/cm) である。よって、酸化物等の不純物を含まない実施例 10 の酸化物固体電解質は、不純物として少なくとも二酸化ゲルマニウムを含む参考例 3 の酸化物固体電解質と比較して、リチウムイオン伝導度が 2.4 倍向上したことが分かる。

符号の説明

- [0147] 1 固体結晶
 2 接触点
 3 結晶から溶出した原料及び塩基性材料の混合物
 4 再析出した原料
 21a, 21b 酸化物固体電解質の結晶部分
 22a, 22b 酸化物固体電解質のガラス部分
 23a, 23b 空孔
 24b 酸化物固体電解質に含まれる不純物

100, 200 固体結晶膜

請求の範囲

- [請求項1] ガラス形成元素を含有する原料をアルカリ処理するアルカリ処理工程、及び、
少なくとも前記アルカリ処理後の原料を $15 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度条件で固化する固化工程、を有することを特徴とする、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項2] 前記アルカリ処理工程前に、前記原料をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程を有する、請求の範囲第1項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項3] 前記メカノケミカル処理工程は、ボールミル処理を用いる工程である、請求の範囲第2項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料を、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のリチウム含有塩基性材料の水溶液に浸漬させる工程である、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項5] 前記アルカリ処理工程後、且つ、前記固化工程前に、前記アルカリ処理後の原料を、所定の基板に塗工する塗工工程を有する、請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項6] 前記塗工工程後、且つ、前記固化工程前に、前記基板に塗工した原料に冷間静水等方圧プレスを行う冷間静水等方圧プレス工程を有する、請求の範囲第5項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの

内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項7] 前記冷間静水等方圧プレス工程後、且つ、前記固化工程前に、プレスした原料を予備乾燥する工程を有する、請求の範囲第6項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項8] 前記固化工程より前に、前記アルカリ処理後の原料と非晶質のバインダーとを混合する工程を有し、

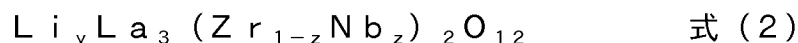
前記固化工程時に、前記アルカリ処理後の原料と前記非晶質のバインダーとの混合物を15～30℃の温度条件で固化する、請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項9] 前記ガラス形成元素が、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンからなる群より選ばれる元素である、請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項10] 前記ガラス形成元素を含有する原料は、下記式(1)又は(2)の化学組成を有する、請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。



(上記式(1)中、 $0 < x \leq 1$ である。)



(上記式(2)中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。)

[請求項11] 酸化物固体電解質の製造方法である、請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

- [請求項12] 前記アルカリ処理工程を不活性雰囲気下で行う、請求の範囲第1項乃至第11項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項13] 少なくともガラス形成元素を含有する原料及び電極活物質をメカノケミカル処理するメカノケミカル処理工程、
前記メカノケミカル処理工程後に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物をアルカリ処理するアルカリ処理工程、並びに、
少なくとも前記アルカリ処理後の混合物を15～30℃の温度条件で固化する固化工程、を有することを特徴とする、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項14] 前記メカノケミカル処理工程においてさらに導電化材を混合する、請求の範囲第13項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項15] 前記メカノケミカル処理工程は、ボールミル処理を用いる工程である、請求の範囲第13項又は第14項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項16] 前記アルカリ処理工程は、前記混合物を、 LiOH 、 CH_3COOLi 、 Li_2CO_3 、及び LiAlO_2 からなる群より選ばれる少なくとも1種のリチウム含有塩基性材料の水溶液に浸漬させる工程である、請求の範囲第13項乃至第15項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。
- [請求項17] 前記アルカリ処理工程後、且つ、前記固化工程前に、前記アルカリ処理後の混合物に冷間静水等方圧プレスを行う冷間静水等方圧プレス工程を有する、請求の範囲第13項乃至第16項のいずれか一項に記

載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項18] 前記冷間静水等方圧プレス工程後、且つ、前記固化工程前に、プレスした混合物を予備乾燥する工程を有する、請求の範囲第17項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項19] メカノケミカル処理工程後、かつ、アルカリ処理工程前に、少なくともガラス形成元素を含有する前記原料及び前記電極活物質の混合物を熱処理する工程を有する、請求の範囲第13項乃至第18項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項20] 前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質を予め混合した後、当該混合物をメカノケミカル処理する工程である、請求の範囲第13項乃至第19項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項21] 前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質をメカノケミカル処理により混合する工程である、請求の範囲第13項乃至第19項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項22] 前記メカノケミカル処理工程は、前記ガラス形成元素を含有する原料及び前記電極活物質をそれぞれ別個にメカノケミカル処理する工程である、請求の範囲第13項乃至第19項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

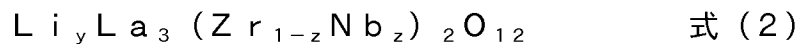
[請求項23] 前記ガラス形成元素が、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、リン、バナジウム、ゲルマニウム、ヒ素、ジルコニウム、及びアンチモンから

なる群より選ばれる元素である、請求の範囲第13項乃至第22項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項24] 前記ガラス形成元素を含有する原料は、下記式(1)又は(2)の化学組成を有する、請求の範囲第13項乃至第23項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。



(上記式(1)中、 $0 < x \leq 1$ である。)



(上記式(2)中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。)

[請求項25] 電極合材の製造方法である、請求の範囲第13項乃至第24項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項26] 前記アルカリ処理工程を不活性雰囲気下で行う、請求の範囲第13項乃至第25項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料の製造方法。

[請求項27] ガラス形成元素を含有する結晶、及び当該結晶を連結する非晶質体を含有することを特徴とする、エネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料。

[請求項28] 前記非晶質体は、ガラス形成元素を含有する非晶質固体を含有する、請求の範囲第27項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料。

[請求項29] 前記非晶質体は、非晶質のバインダーを含有する、請求の範囲第27項又は第28項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料。

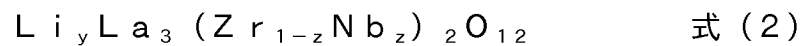
[請求項30] 前記ガラス形成元素を含有する結晶、及び前記非晶質体の少なくと

もいずれか一方は、酸化物固体電解質を含有する、請求の範囲第27項乃至第29項のいずれか一項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料。

[請求項31] 前記酸化物固体電解質は、下記式(1)又は(2)の化学組成を有する、請求の範囲第30項に記載のエネルギーデバイス及び蓄電デバイスの内の少なくともいずれか一方に用いられる材料。



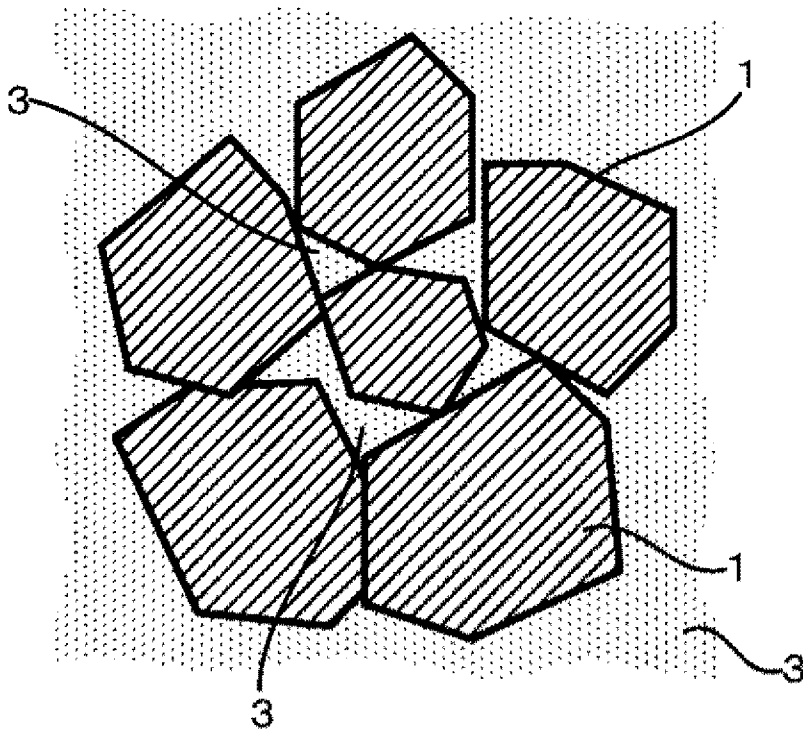
(上記式(1)中、 $0 < x \leq 1$ である。)



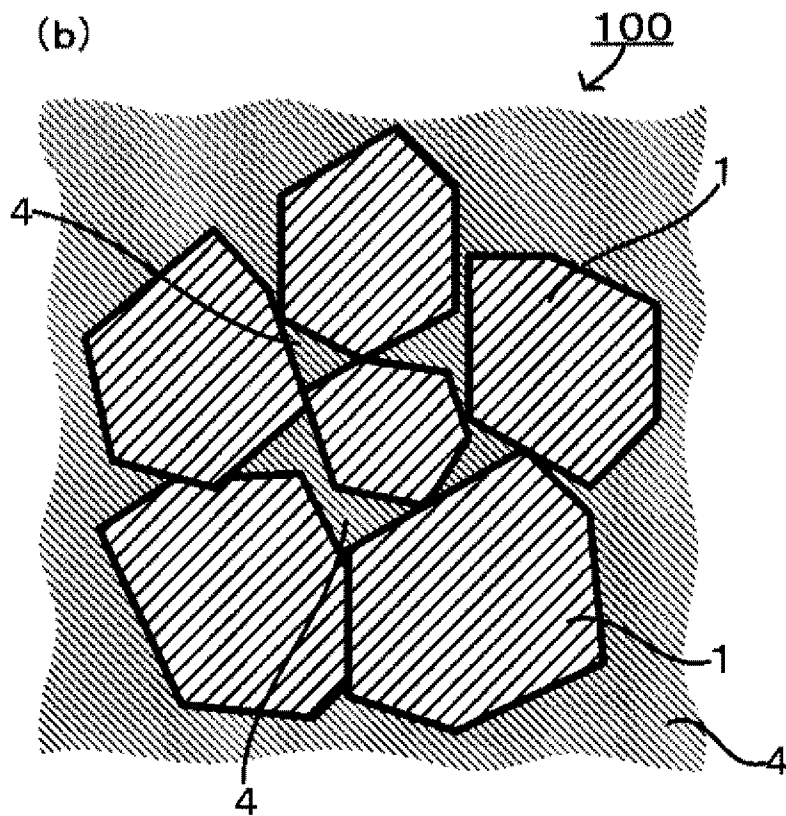
(上記式(2)中、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 \leq z < 1$ である。)

[図1]

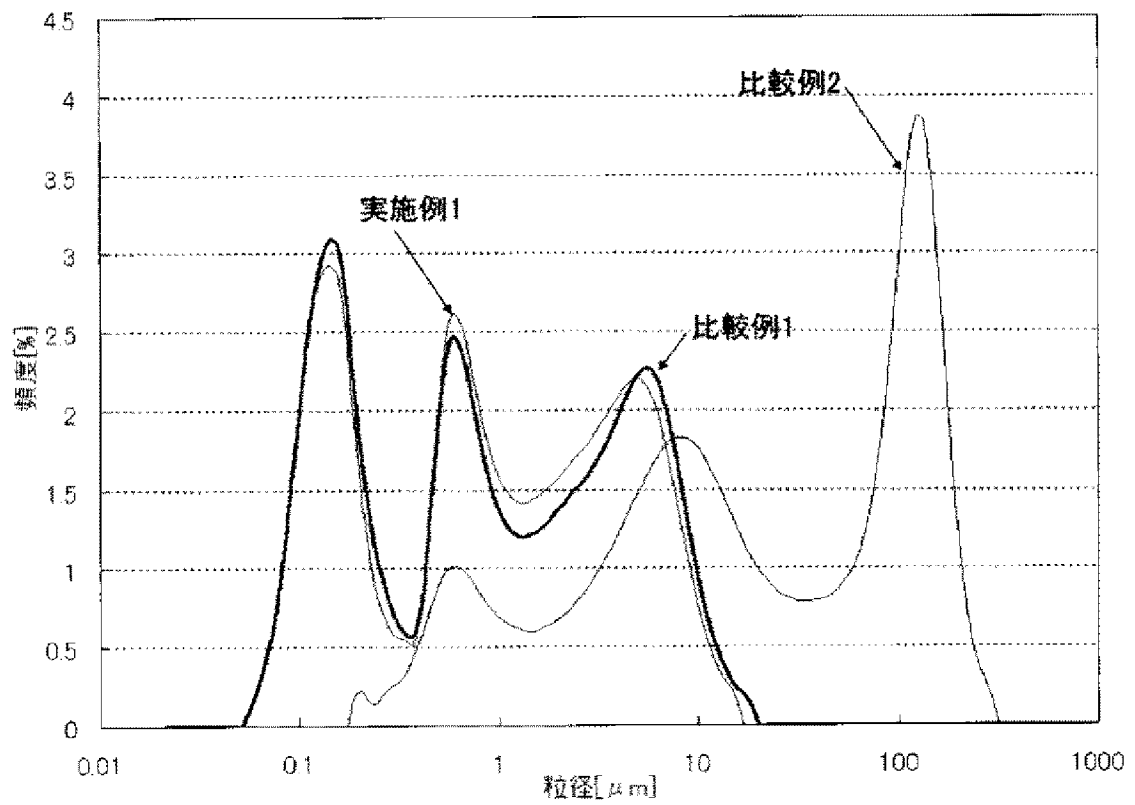
(a)



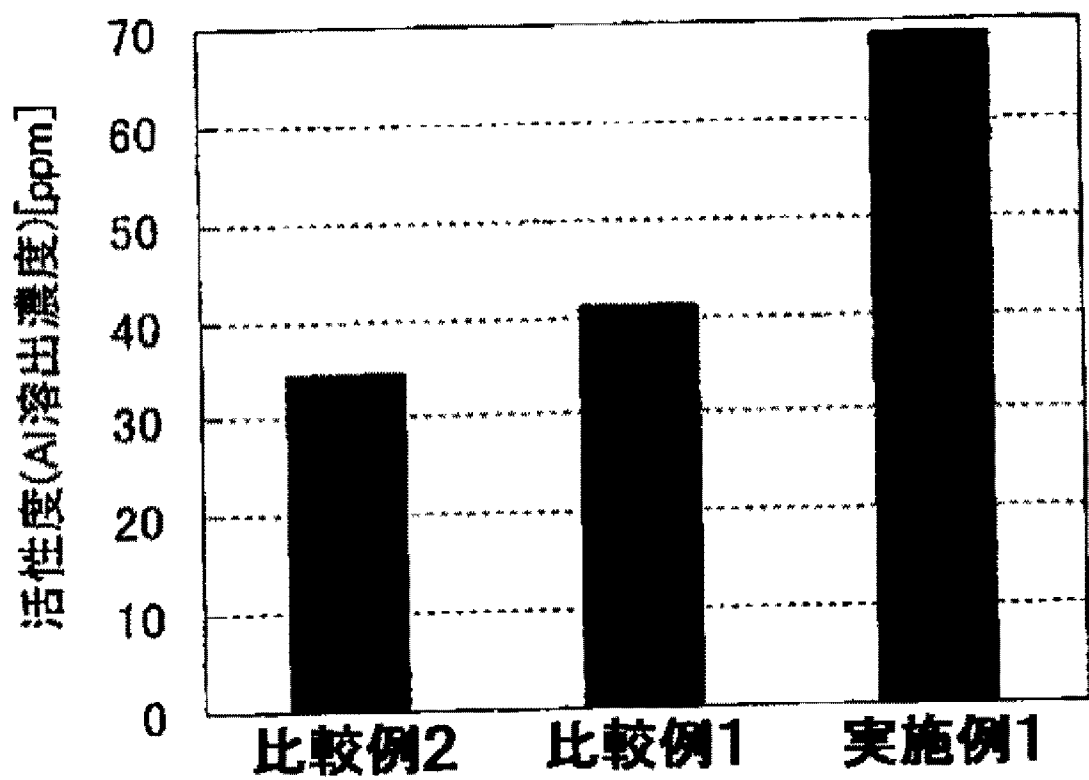
(b)



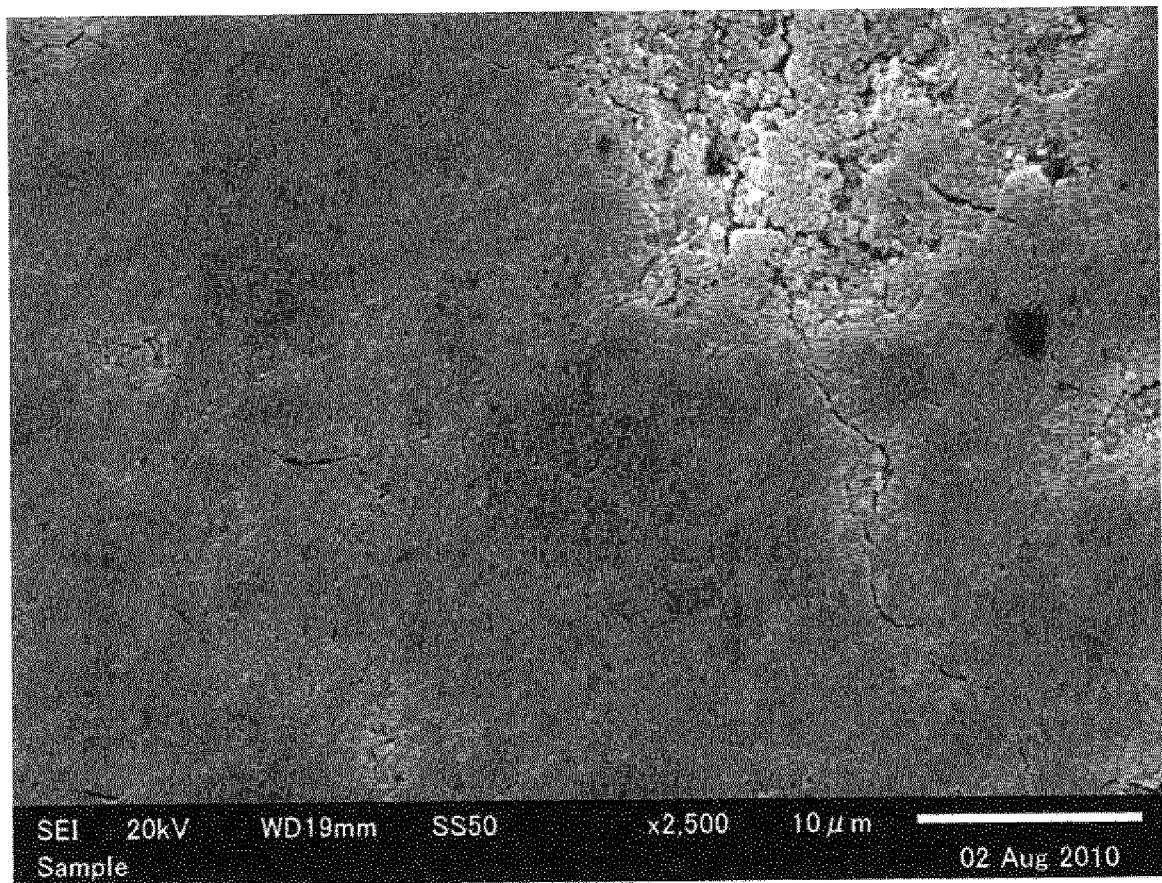
[図2]



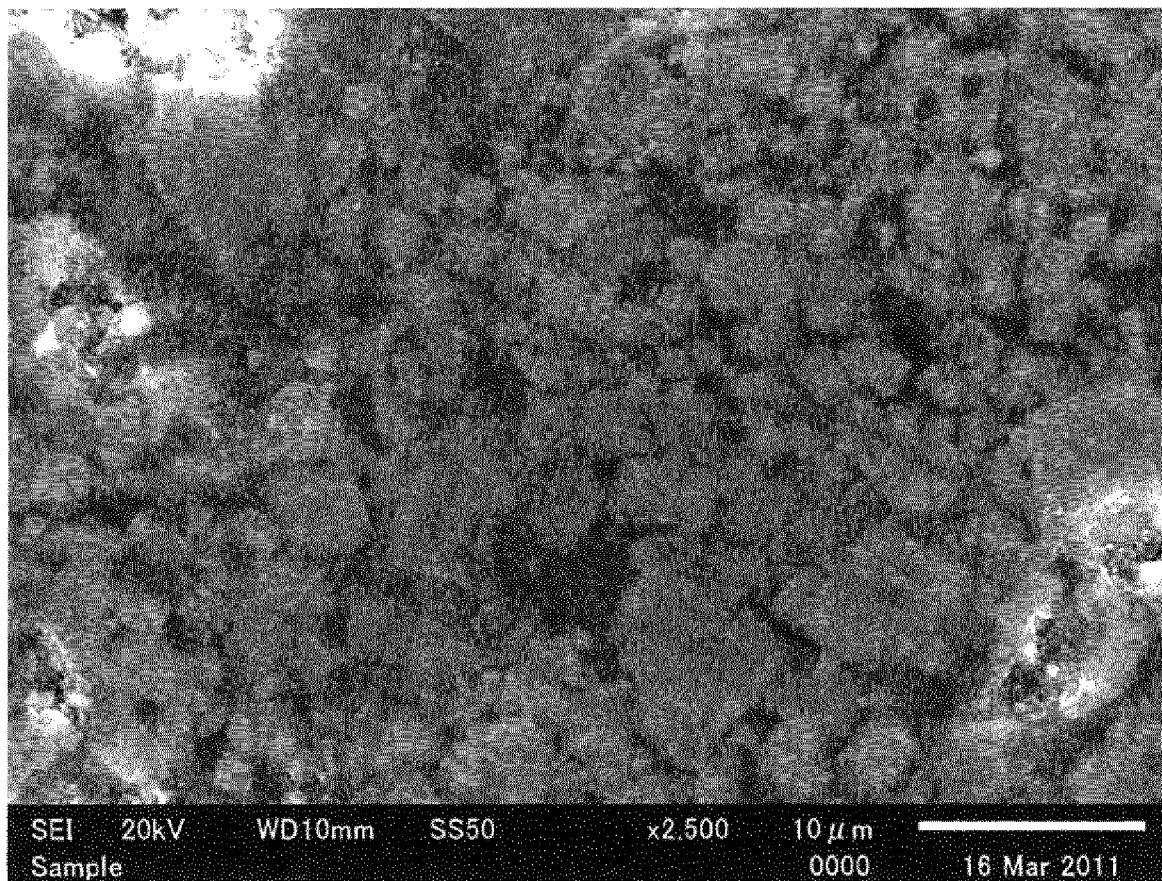
[図3]



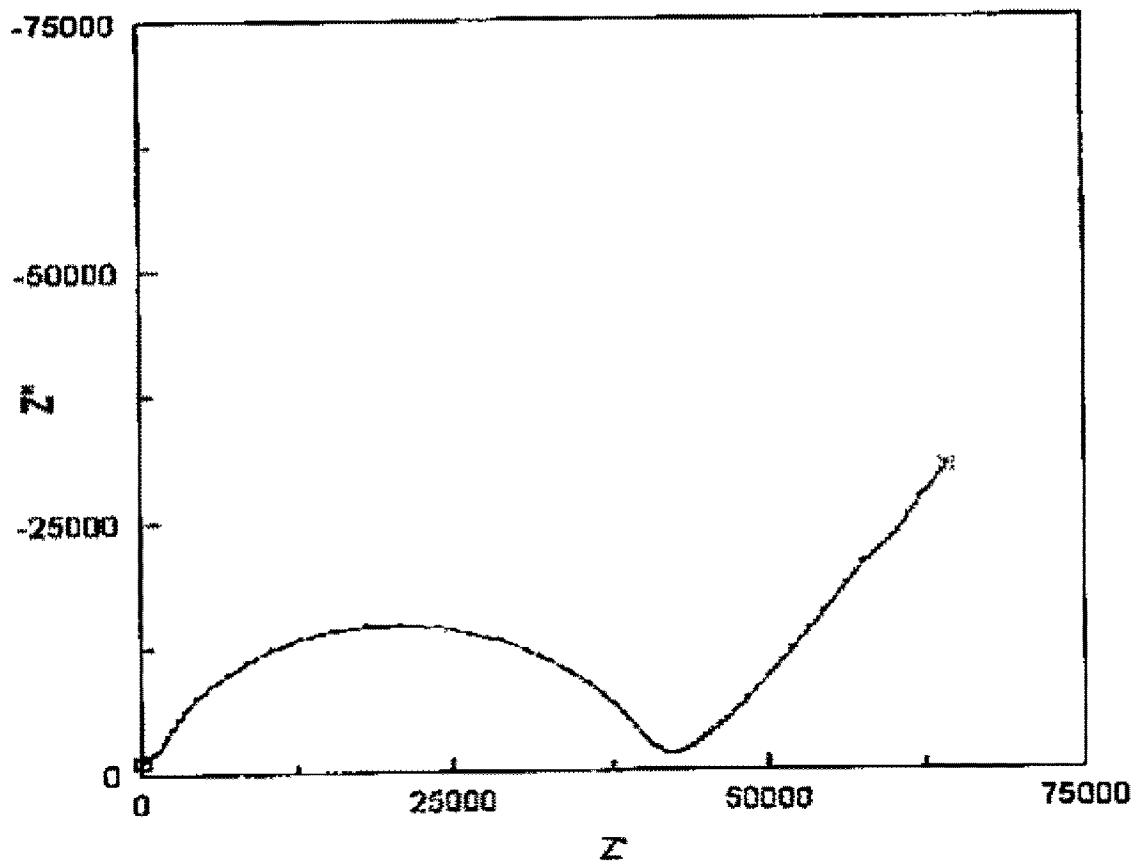
[図4]



[図5]

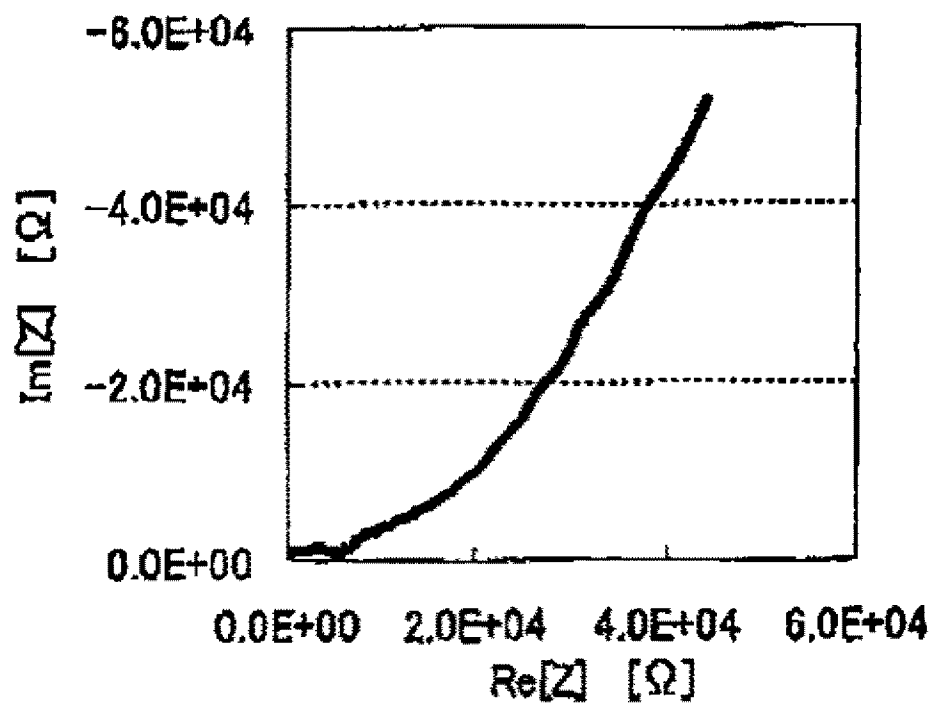


[図6]

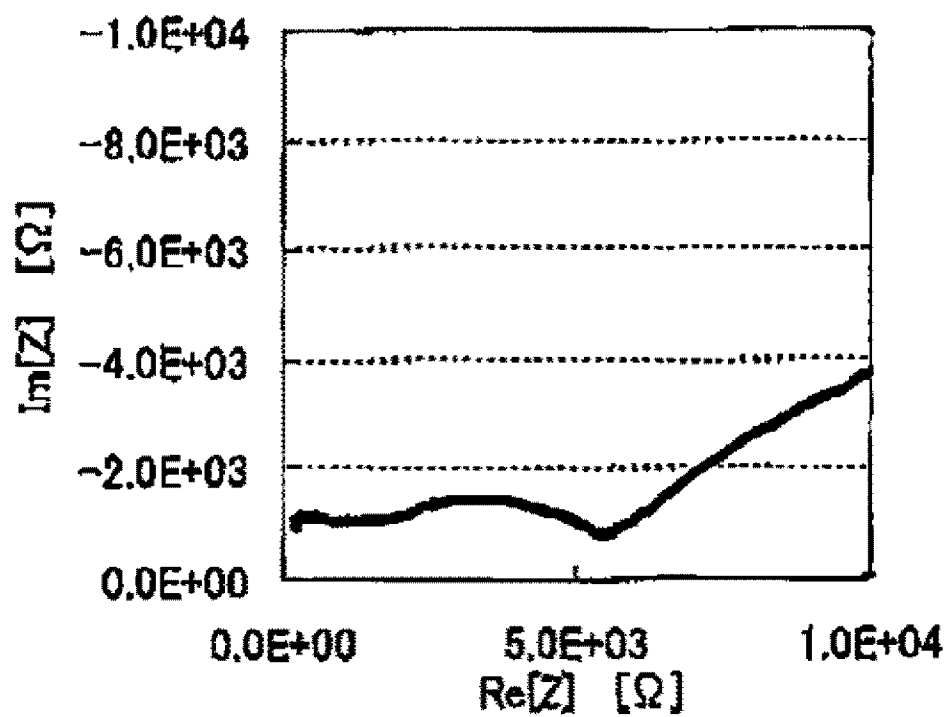


[図7]

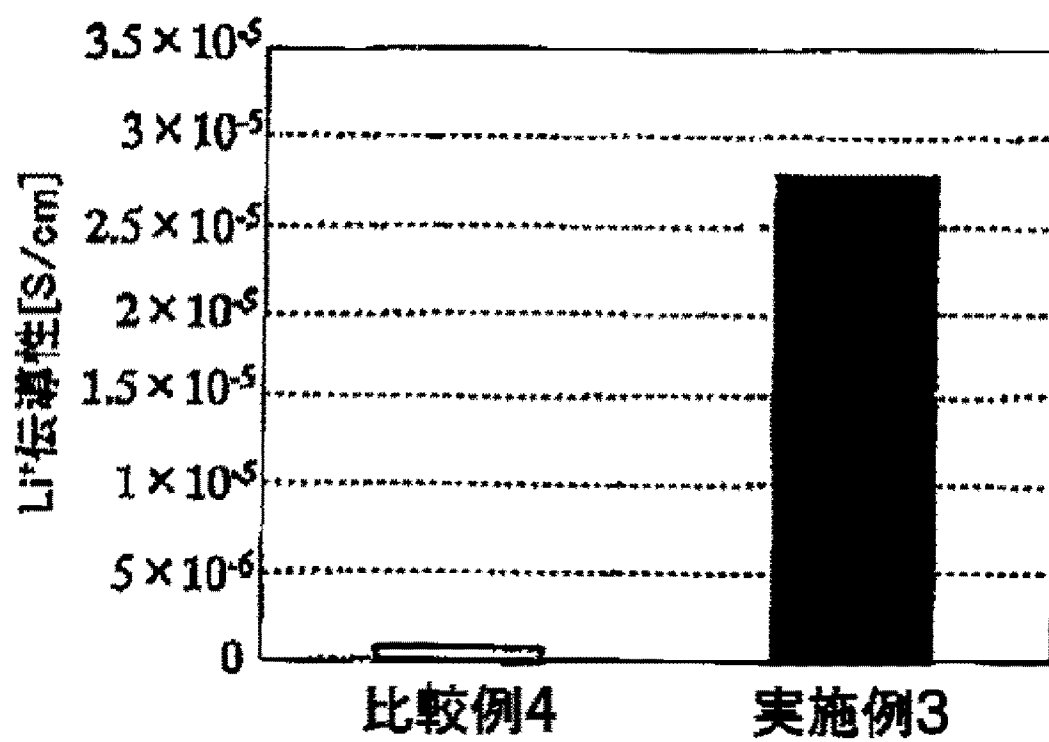
(a)



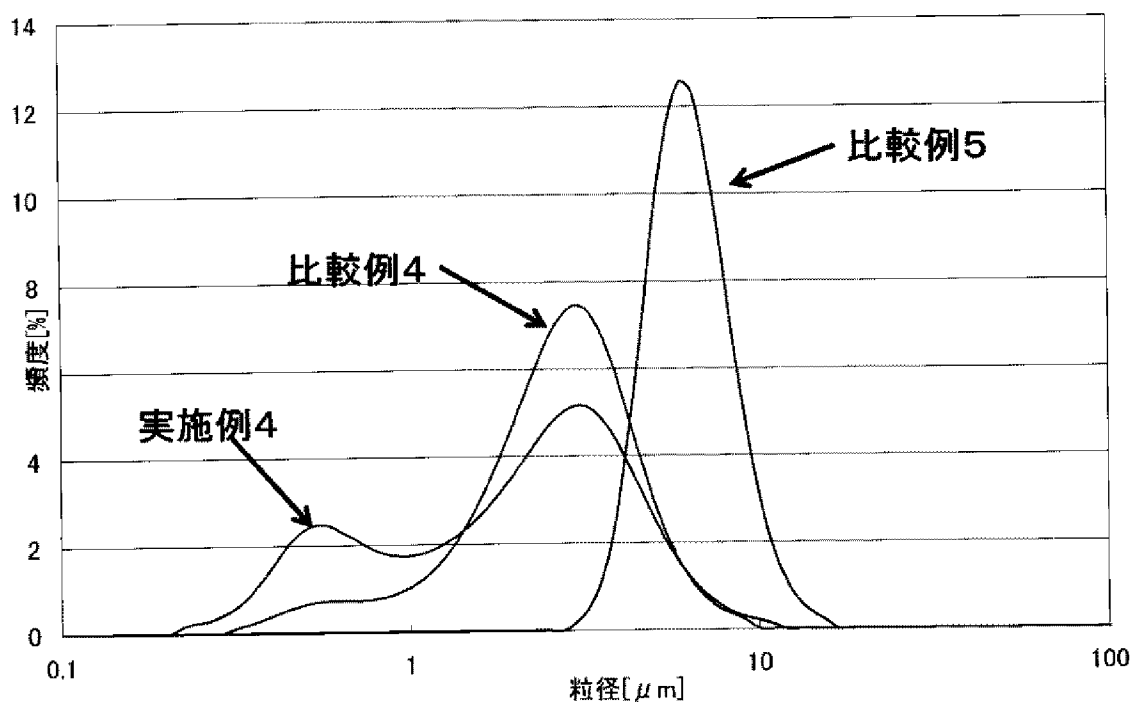
(b)



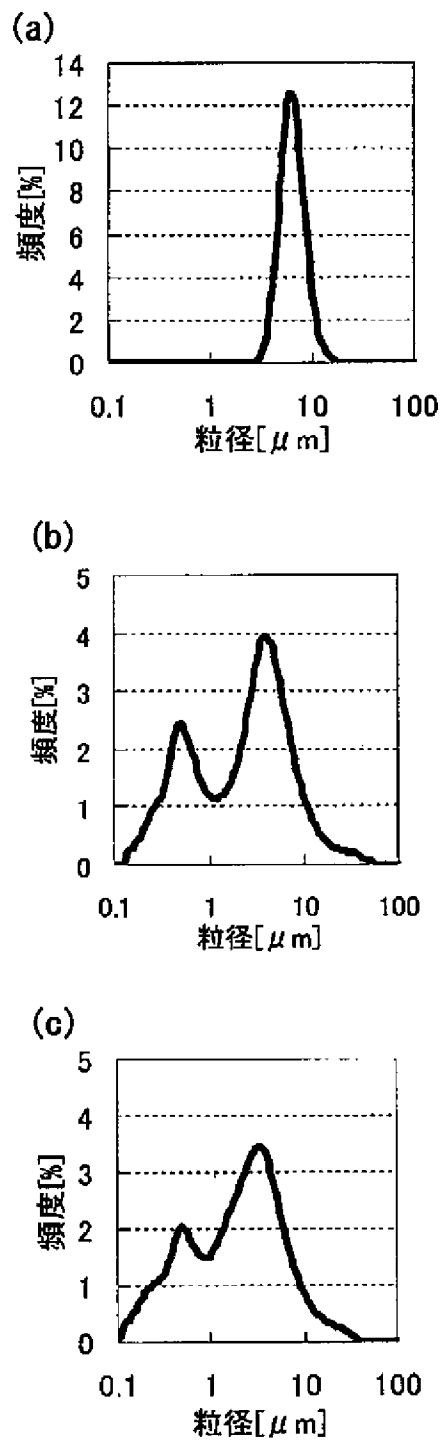
[図8]



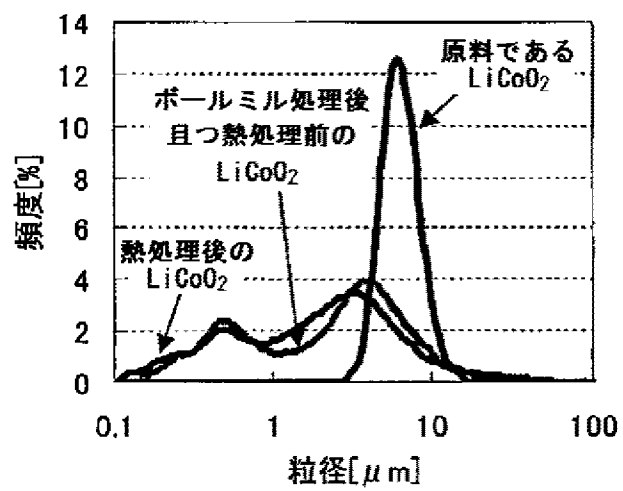
[図9]



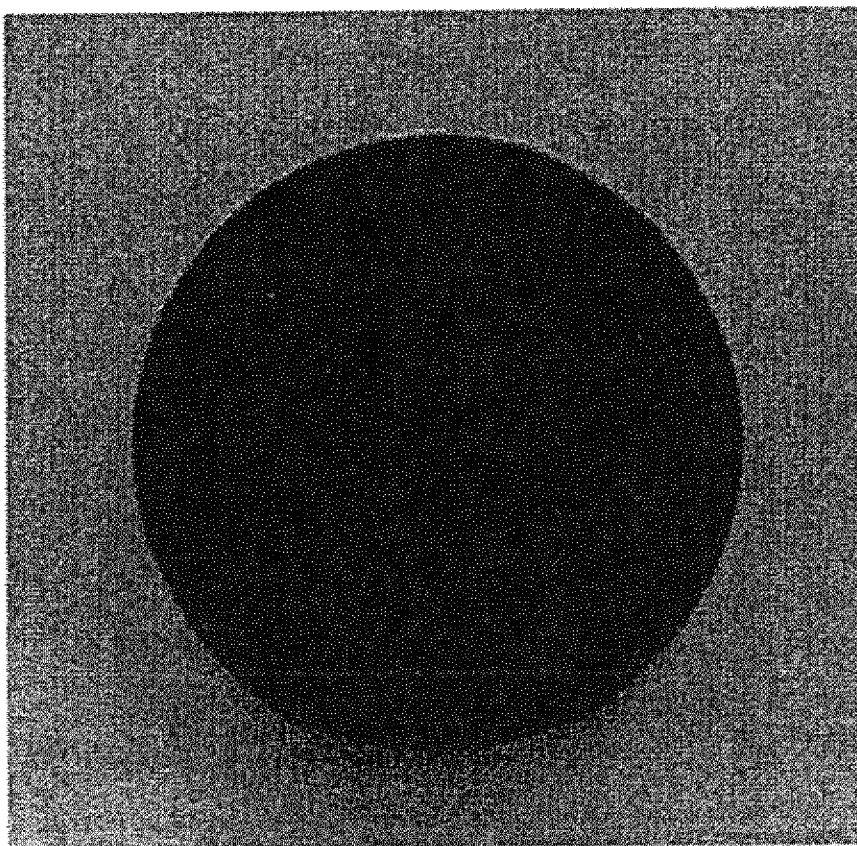
[図10]



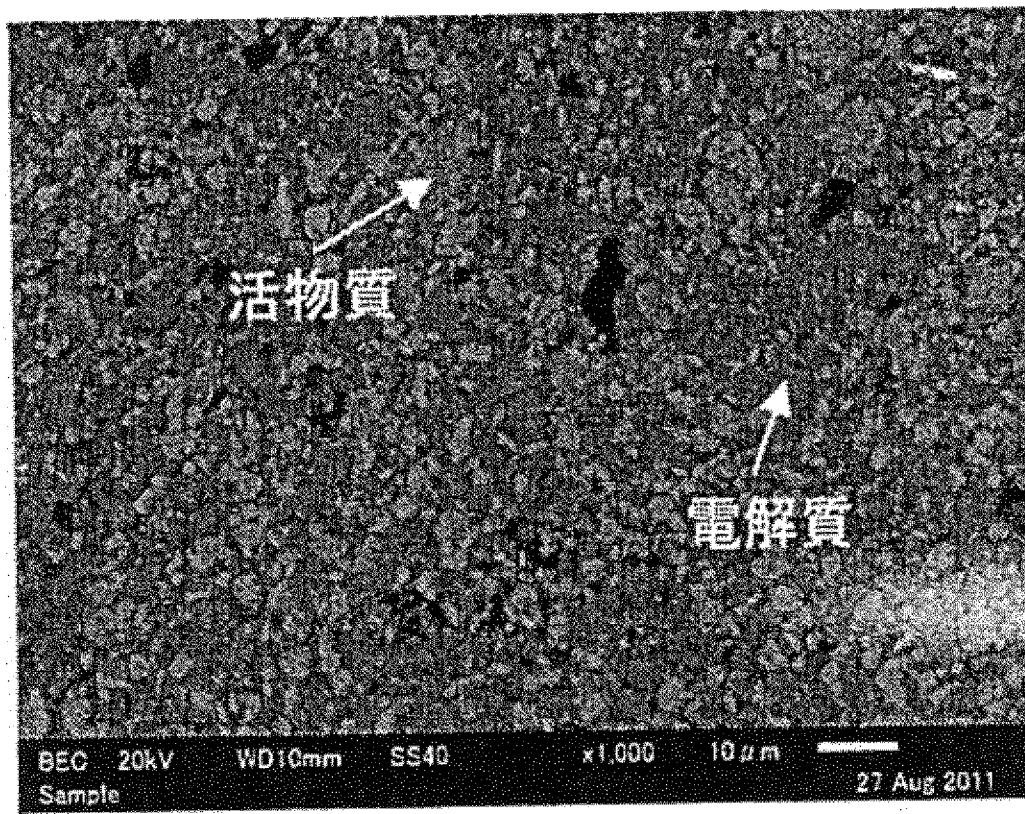
[図11]



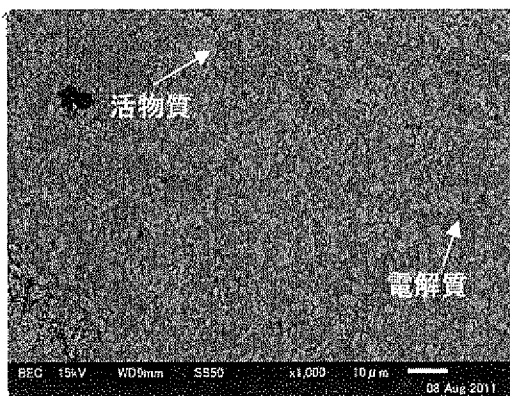
[図12]



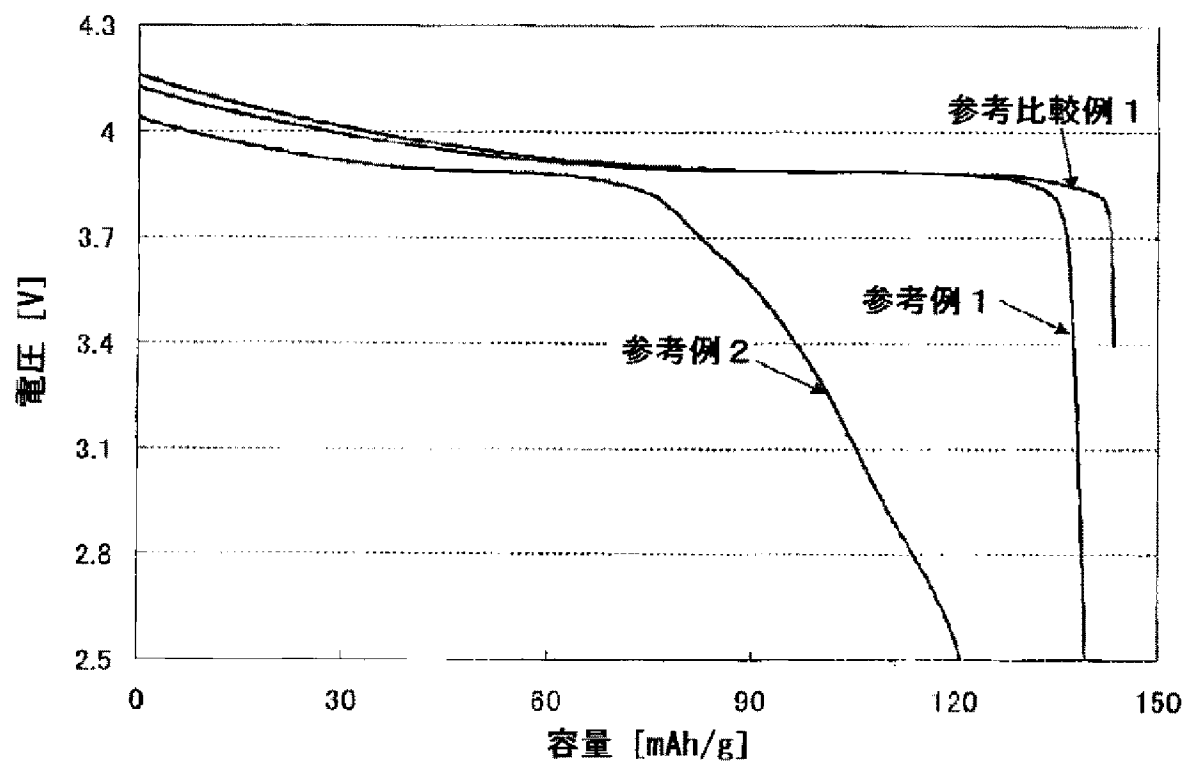
[図13]



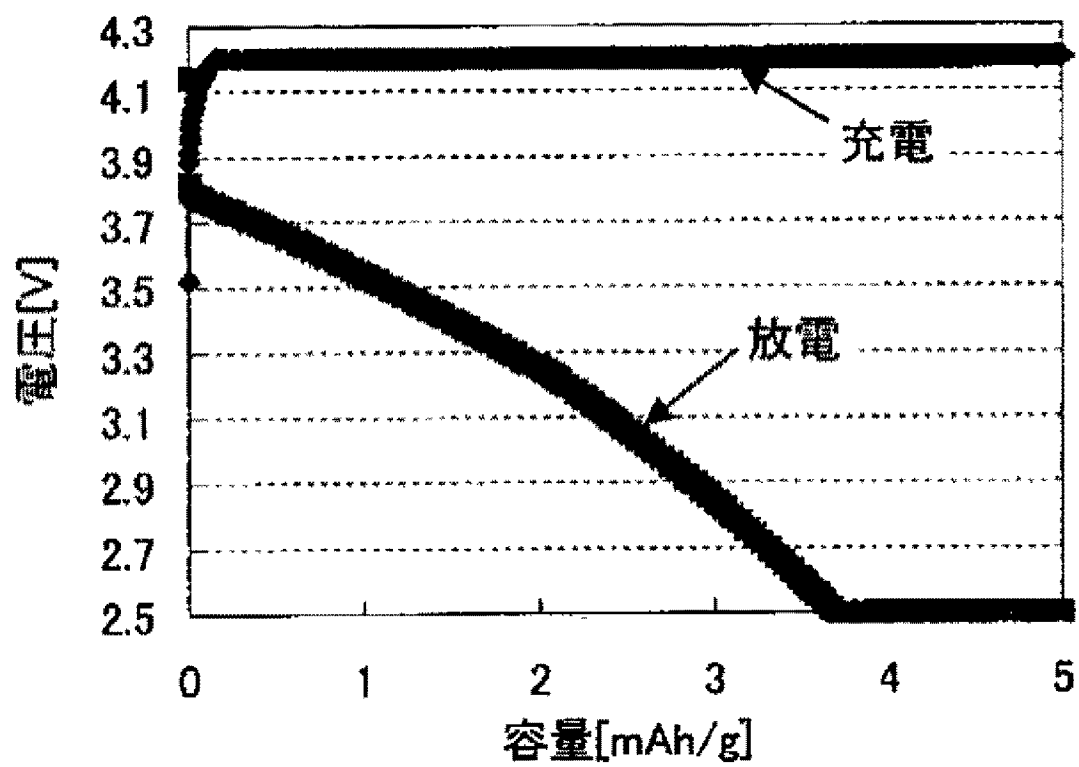
[図14]



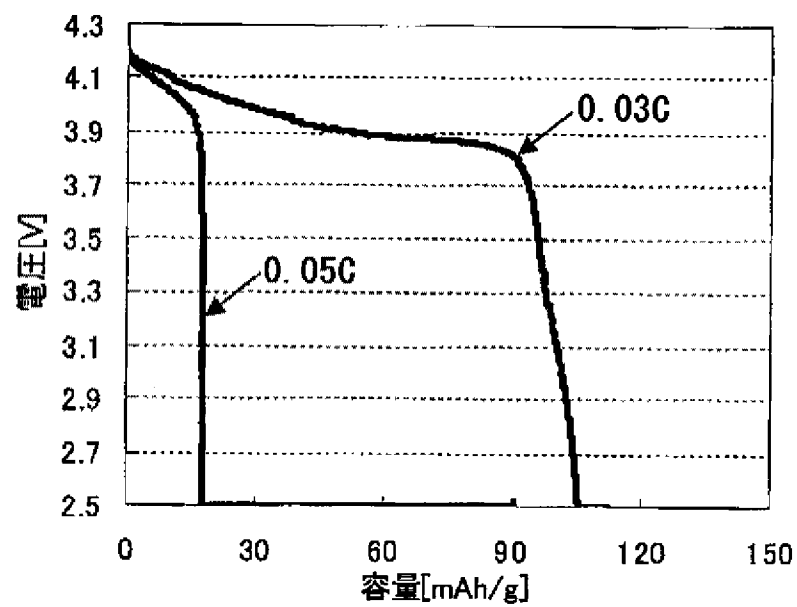
[図15]



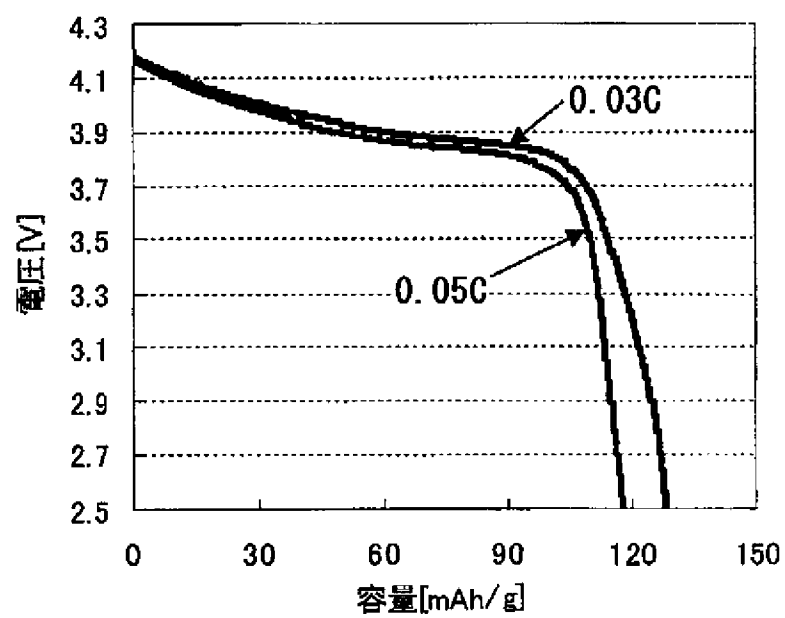
[図16]



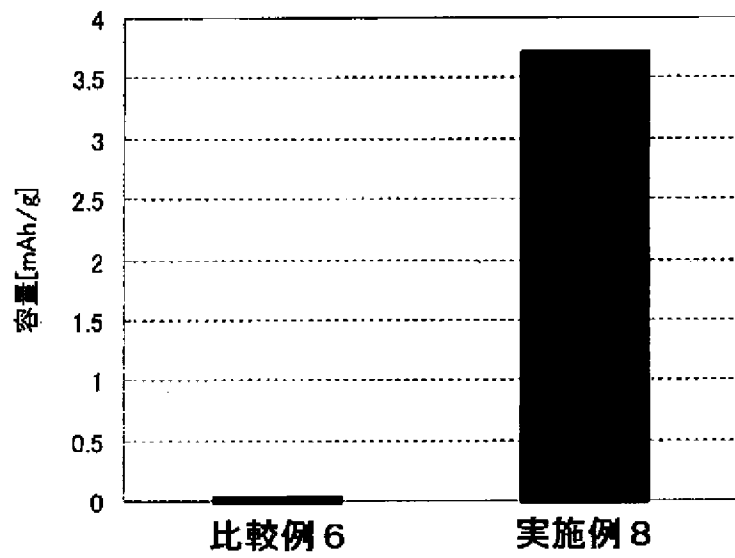
[図17]



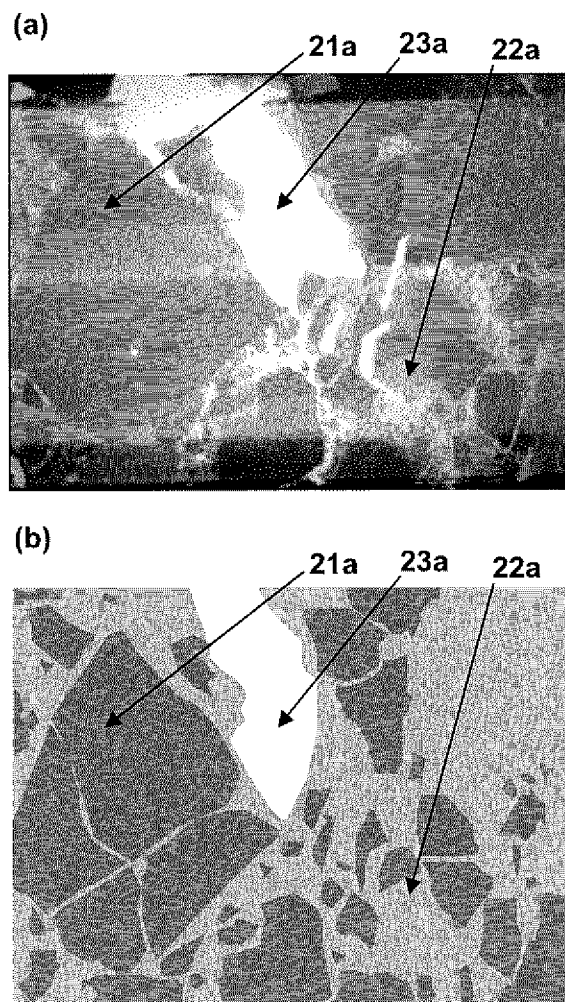
[図18]



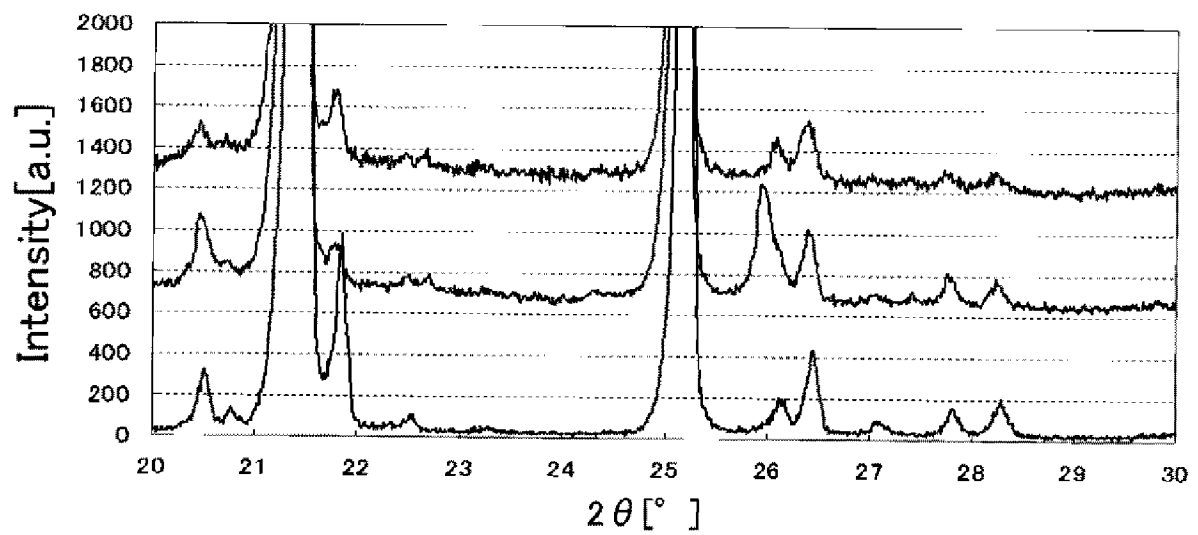
[図19]



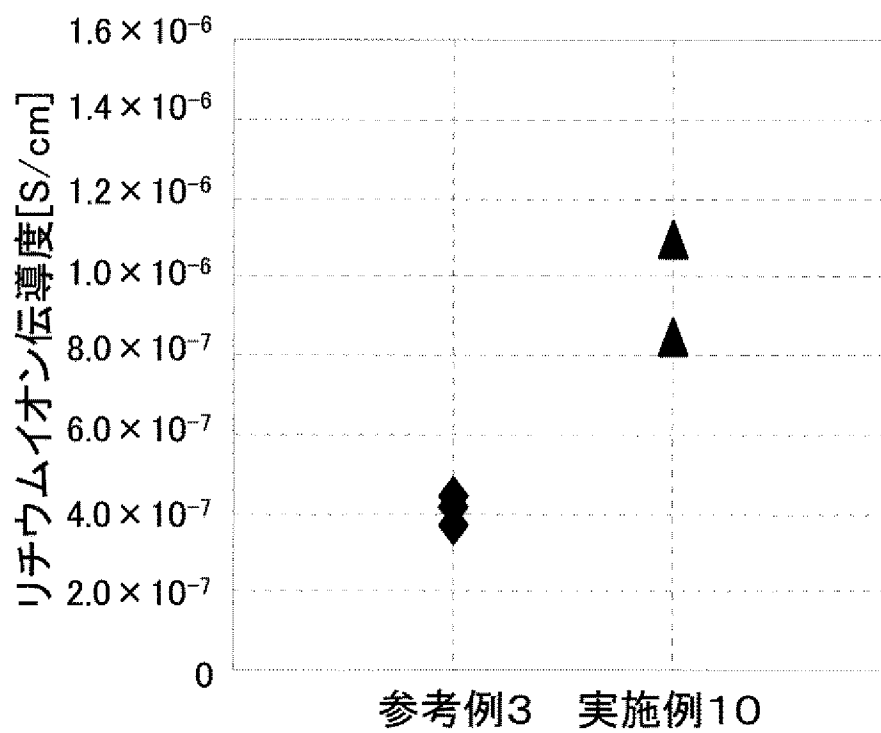
[図20]



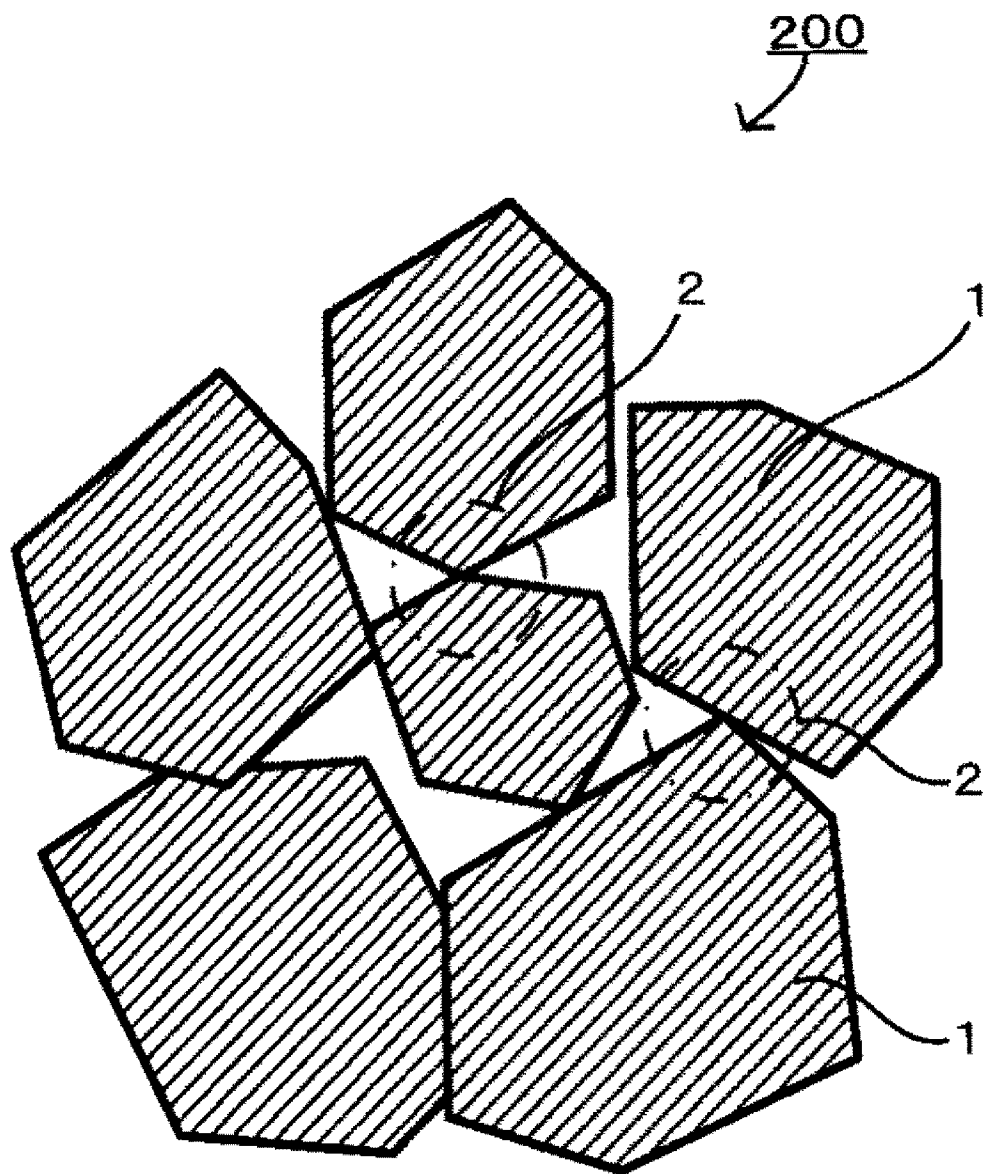
[図21]



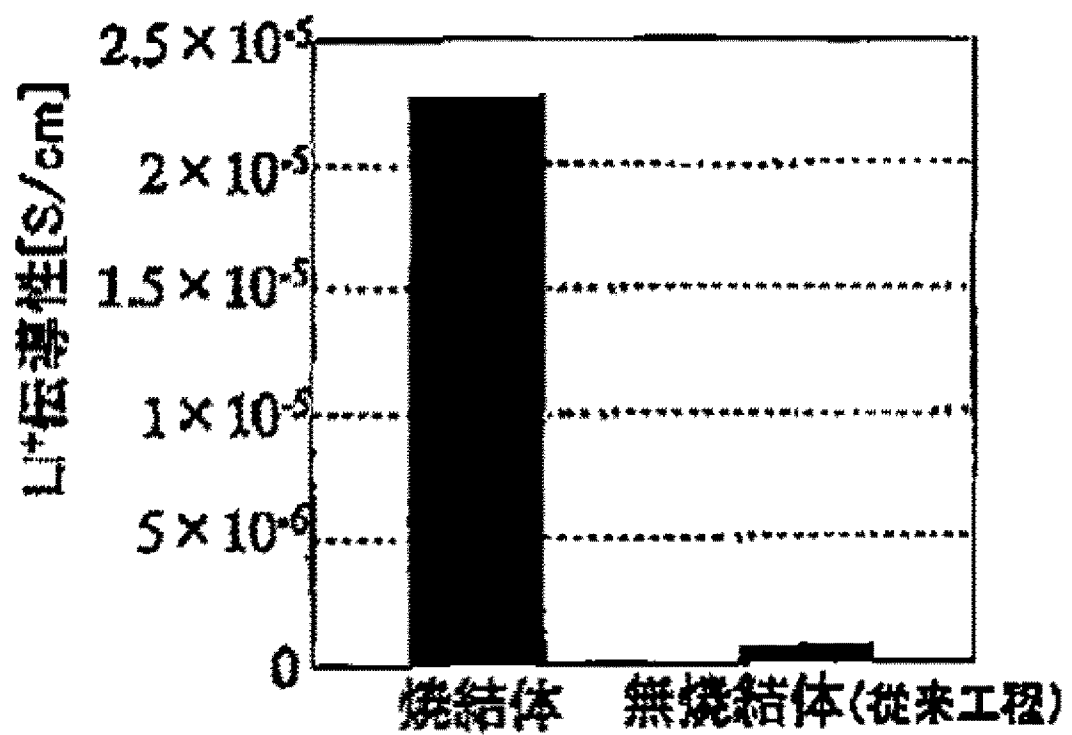
[図22]



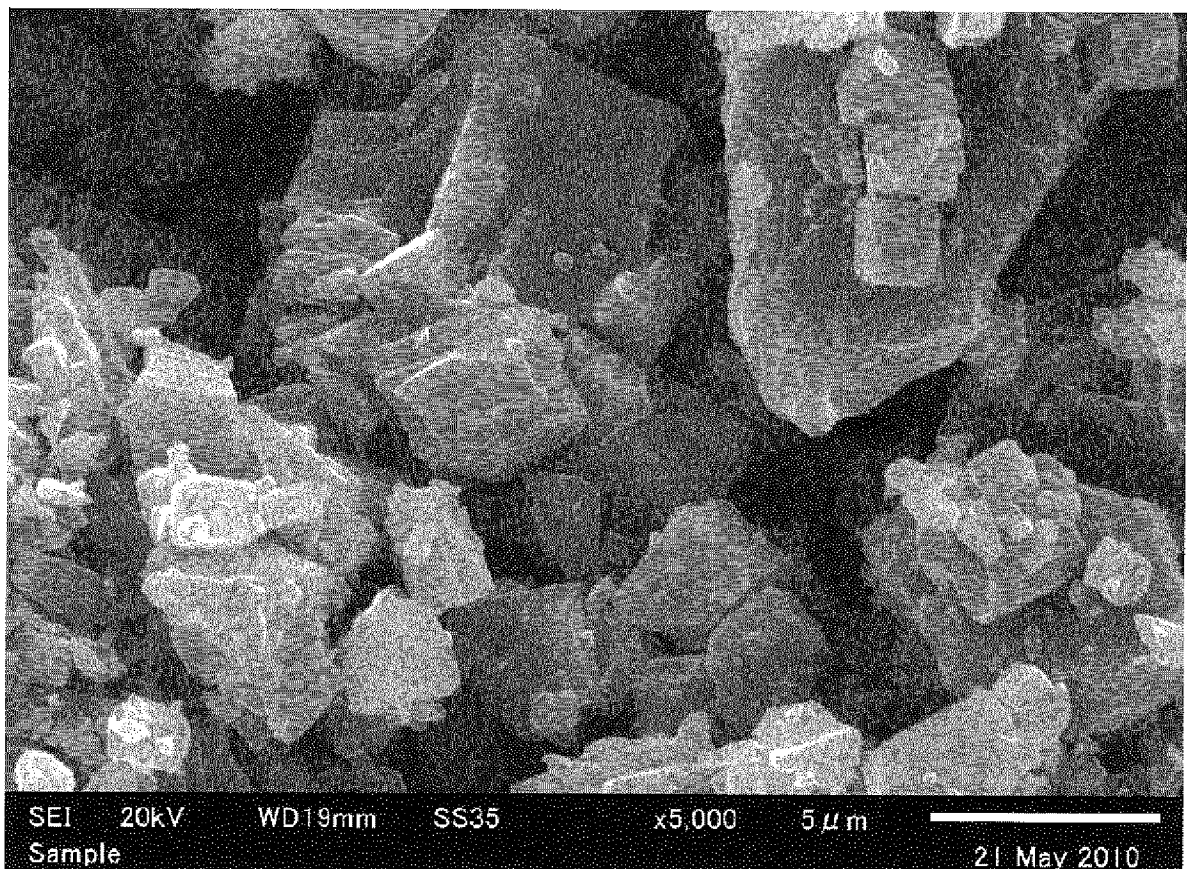
[図23]



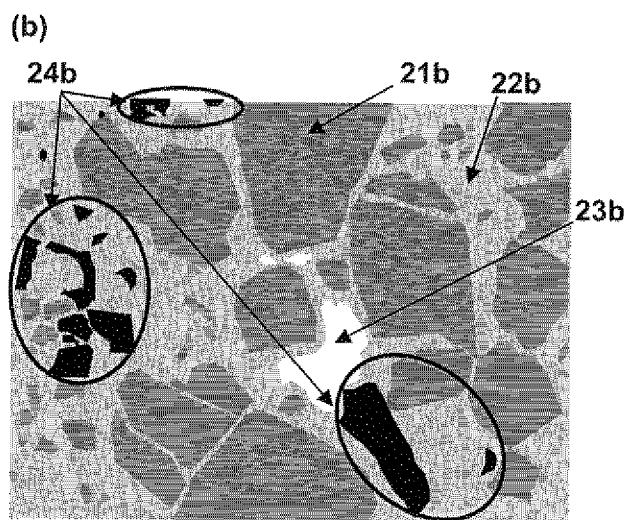
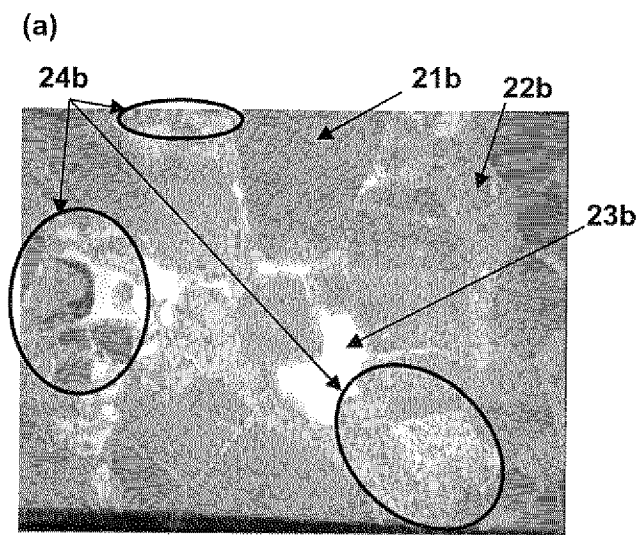
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, H01M6/18(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)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)

H01M10/0562, C01B25/45, C01G33/00, H01M6/18, H01M8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Apiluck EIAD-UA et al., Novel fabrication route for porous ceramics using waste materials by non-firing process, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, Vol.118, No.8, pp.745-748	1-9, 12, 27-29 10, 11, 13-26, 30, 31
Y A	JP 2010-239132 A (Canon Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0037], [0038]; fig. 1 & US 2010/0231095 A1	1-9, 12, 27-29 10, 11, 13-26, 30, 31



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
27 July, 2012 (27.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-5279 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims & US 2007/0259271 A1 & WO 2006/064774 A1 & KR 10-2007-0069200 A & KR 10-2008-0099350 A & CN 101076914 A	27-30 31
X Y	JP 2010-219056 A (Kyocera Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraph [0040] (Family: none)	27-30 31
Y	JP 11-31413 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 February 1999 (02.02.1999), paragraph [0004] (Family: none)	31
X	JP 8-293304 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 November 1996 (05.11.1996), claims; paragraphs [0015] to [0019] (Family: none)	1, 8, 9
A	JP 2008-239433 A (Nagoya Institute of Technology), 09 October 2008 (09.10.2008), claims (Family: none)	1-31
A	JP 2009-203102 A (Nagoya Institute of Technology), 10 September 2009 (10.09.2009), claims & US 2011/0053761 A1 & WO 2009/107709 A1	1-31
A	JP 2008-239434 A (Nagoya Institute of Technology), 09 October 2008 (09.10.2008), claims (Family: none)	1-31
A	JP 2000-159581 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; paragraphs [0012], [0035] (Family: none)	1-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01)i, C01B25/45 (2006.01)i, C01G33/00 (2006.01)i, H01M6/18 (2006.01)i, H01M8/02 (2006.01)i, H01M8/10 (2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0562, C01B25/45, C01G33/00, H01M6/18, H01M8/02, H01M8/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII)

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
Y A	Apiluck EIAD-UA et al., Novel fabrication route for porous ceramics using waste materials by non-firing process, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, Vol.118, No. 8, pp. 745-748	1-9, 12, 27-29 10, 11, 13-26, 30, 31
Y A	JP 2010-239132 A (キヤノン株式会社) 2010. 10. 21, 【0037】, 【0038】, 図 1 & US 2010/0231095 A1	1-9, 12, 27-29 10, 11, 13-26, 30, 31

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

松嶋 秀忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 8 3 6

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 Y	JP 2007-5279 A (松下電器産業株式会社) 2007. 01. 11, 特許請求の 範囲 & US 2007/0259271 A1 & WO 2006/064774 A1 & KR 10-2007-0069200 A & KR 10-2008-0099350 A & CN 101076914 A	27-30 31
X Y	JP 2010-219056 A (京セラ株式会社) 2010. 09. 30, 特許請求の範囲, 【0040】 (ファミリーなし)	27-30 31
Y	JP 11-31413 A (住友金属工業株式会社) 1999. 02. 02, 【0004】 (フ ァミリーなし)	31
X	JP 8-293304 A (三洋電機株式会社) 1996. 11. 05, 特許請求の範囲, 【0015】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1, 8, 9
A	JP 2008-239433 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2008. 10. 09, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2009-203102 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2009. 09. 10, 特 許請求の範囲 & US 2011/0053761 A1 & WO 2009/107709 A1	1-31
A	JP 2008-239434 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2008. 10. 09, 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2000-159581 A (積水化学工業株式会社) 2000. 06. 13, 特許請求 の範囲, 【0012】, 【0035】 (ファミリーなし)	1-31