

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138465 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004132
- (22) 国際出願日: 2017年2月3日(03.02.2017)
- (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 2016-023164 2016年2月9日(09.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 彰佑(ITO Akisuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 吉岡 充(YOSHIOKA Makoto); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 石倉 武郎(ISHIKURA Takeo); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 高野 良平(TAKANO Ryohei); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 中山 和俊(NAKAYAMA, Kazutoshi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満3丁目13番18号 島根ビルディング Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

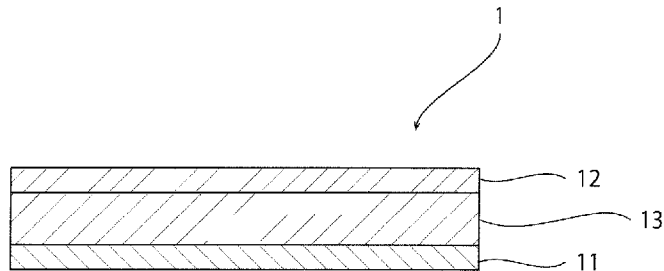
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR SOLID ELECTROLYTES, PRODUCTION METHOD FOR ALL-SOLID-STATE BATTERIES, SOLID ELECTROLYTE, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質の製造方法、全固体電池の製造方法、固体電解質及び全固体電池

図1



(57) Abstract: The present invention improves the ion conductivity of a solid electrolyte layer and improves the battery characteristics of an all-solid-state battery. Produced is a NaSICON-type solid electrolyte in which Na acts as the conduction species, and that contains Zr and Y in the composition. The solid electrolyte is produced by using yttrium-stabilized zirconia as a Zr source and a Y source.

(57) 要約: 固体電解質層のイオン伝導度を向上し、全固体電池の電池特性を向上する。Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSICON型の固体電解質を製造する。Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて固体電解質を製造する。



WO 2017/138465 A1

明 細 書

発明の名称：

固体電解質の製造方法、全固体電池の製造方法、固体電解質及び全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質の製造方法、全固体電池の製造方法、固体電解質及び全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、信頼性及び安全性に優れる二次電池として、全固体電池が知られている。例えば、特許文献1には、電解質膜がNaSiCON型膜からなる全固体電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-510391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 全固体電池には、固体電解質層のイオン伝導度を向上し、全固体電池の電池特性を向上したいという要望がある。

[0005] 本発明の主な目的は、固体電解質層のイオン伝導度を向上し、全固体電池の電池特性を向上することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る固体電解質の製造方法は、Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSiCON型の固体電解質を製造する方法である。本発明に係る固体電解質の製造方法では、Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて固体電解質を製造する。

[0007] 本発明に係る固体電解質の製造方法では、Zr源及びY源としてイットリ

ウム安定化ジルコニアを用いて固体電解質を製造するため、高いイオン伝導度を有する固体電解質を製造することができる。

[0008] 本発明に係る固体電解質の製造方法では、Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.05 \leq x \leq 0.24$) で表される組成を有する固体電解質を製造することが好ましい。

[0009] 本発明に係る固体電解質の製造方法では、Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) で表される組成を有する固体電解質を製造することが好ましい。

[0010] 本発明に係る固体電解質の製造方法では、Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq 0.18$) で表される組成を有する固体電解質を製造することが好ましい。

[0011] 本発明に係る全固体電池の製造方法では、上記本発明に係る固体電解質の製造方法を用いて製造した固体電解質を含む固体電解質層と、電極とを焼結によって接合することにより全固体電池を得る。上述のように、本発明に係る固体電解質の製造方法によれば、高いイオン伝導度を有する固体電解質を製造することができる。従って、本発明に係る全固体電池の製造方法によれば、高いイオン伝導度を有する固体電解質層を有し、優れた電池特性を有する全固体電池を製造することができる。

[0012] 本発明に係る固体電解質は、Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSICON型の固体電解質である。本発明に係る固体電解質は、X線回折を行ったとき、 2θ が 19.4° 以上 20.2° 以下の範囲に現れる第1のピークの強度に対する、 2θ が 28.1° 以上 28.3° 以下の範囲に現れる第2のピークの強度の比（（第2のピークの強度）／（第1のピークの強度））が20%以下である固体電解質である。

[0013] 本発明に係る固体電解質では、（第2のピークの強度）／（第1のピーク

の強度)が20%以下であるため、固体電解質における異相の含有量が少ない。従って、本発明に係る固体電解質は、優れたイオン伝導度を有する。

[0014] 本発明に係る全固体電池は、固体電解質層と、正極と、負極とを備えている。固体電解質層は、本発明に係る固体電解質を含む。正極は、固体電解質層の一方面に焼結によって接合されている。負極は、固体電解質層の他方面に焼結によって接合されている。

[0015] 上述のように、本発明に係る固体電解質は、優れたイオン伝導度を有する。従って、本発明に係る全固体電池は、高いイオン伝導度を有する固体電解質層を有し、優れた電池特性を有している。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、固体電解質層のイオン伝導度を向上し、全固体電池の電池特性を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態に係る全固体電池の模式的断面図である。

[図2]比較例2及び実施例2のそれぞれにおいて作製した固体電解質層のX線回折チャートである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0019] また、実施形態等において参照する各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものである。図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率等が異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率等は、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0020] 図1は、本実施形態に係る全固体電池1の模式的断面図である。図1に示されるように、負極12と、正極11と、固体電解質層13とを備えている。

。

[0021] 正極 1 1 は、正極活物質粒子を含んでいる。好ましく用いられる正極活物質粒子としては、例えば、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、リチウム含有層状酸化物粒子、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物粒子等が挙げられる。好ましく用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。好ましく用いられるオリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム含有層状酸化物粒子の具体例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。好ましく用いられるスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の具体例としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。これらの正極活物質粒子のうちの 1 種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0022] 正極 1 1 は、固体電解質をさらに含んでもよい。正極 1 1 に含まれる固体電解質の種類は特に限定されないが、固体電解質層 1 3 に含まれる固体電解質と同種の固体電解質を含むことが好ましい。

[0023] 負極 1 2 は、負極活物質粒子を含んでいる。好ましく用いられる負極活物質粒子の具体例としては、例えば、 MO_x (M は、Ti, Si, Sn, Cr, Fe, Nb 及び Mo からなる群より選ばれた少なくとも一種である。0.9 $\leq x \leq 2.0$) で表される化合物粒子、黒鉛ーリチウム化合物粒子、リチウム合金粒子、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物粒子等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム合金の具体例としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 等が挙げられる。好ましく用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。好ましく用いられるオリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 LiFePO_4 等が挙げられる。

好ましく用いられるスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の具体例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。これらの負極活物質粒子のうちの1種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0024] 負極12は、固体電解質をさらに含んでいてもよい。負極12に含まれる固体電解質の種類は特に限定されないが、固体電解質層13に含まれる固体電解質と同種の固体電解質を含むことが好ましい。

[0025] 負極12と正極11との間には、固体電解質層13が配されている。すなわち、固体電解質層13の一方側に負極12が配されており、他方側に正極11が配されている。負極12及び正極11のそれぞれは、固体電解質層13と焼結によって接合されている。すなわち、正極11、固体電解質層13及び負極12は、一体焼結体である。

[0026] 固体電解質層13は、Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSiCON型の固体電解質を含む。この固体電解質は、X線回折を行ったとき、 2θ が 19.4° 以上 20.2° 以下の範囲に現れる第1のピークの強度に対する、 2θ が 28.1° 以上 28.3° 以下の範囲に現れる第2のピークの強度の比（（第2のピークの強度）／（第1のピークの強度））が20%以下である固体電解質である。このため、固体電解質層13は、高いイオン伝導度を有する。従って、固体電解質層13を有する全固体電池1は、出力密度などの電池特性に優れている。

[0027] 固体電解質層13のイオン伝導度をより高くする観点からは、固体電解質層13に含まれる固体電解質は、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （ $0.05 \leq x \leq 0.24$ ）で表される組成を有する固体電解質であることが好ましく、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （ $0.12 \leq x \leq 0.24$ ）で表される組成を有する固体電解質であることがより好ましく、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ （ $0.12 \leq x \leq 0.18$ ）で表される組成を有する固体電解質であることがさらに好ましい。

[0028] （固体電解質の製造方法）

次に、固体電解質の製造方法の一例について説明する。

[0029] まず、Na源となる原料と、Zr源となる原料と、Y源となる原料と、Si源となる原料等とを、所望の割合で秤量し、混合する。得られた混合粉末を仮焼成することにより、仮焼成体を作製する。得られた仮焼成体を焼成することにより固体電解質を得ることができる。

[0030] Na源としては、例えば、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ や Na_2CO_3 等が用いられる。

[0031] Si源としては、例えば、 SiO_2 などの酸化ケイ素等が用いられる。

[0032] Zr源及びY源としては、イットリウム安定化ジルコニアを用いることができる。イットリウム安定化ジルコニアにおけるYの含有量は、Zrの含有量に対して、2.5モル%以上12.0モル%以下であることが好ましく、5.8モル%以上12.0モル%以下であることがより好ましく、5.8モル%以上8.9モル%以下であることがさらに好ましい。イットリウム安定化ジルコニアにおけるYの含有量をこのような含有量にすることによって、イットリウム安定化ジルコニアの結晶系が変化し、それに伴い、合成時における反応性が変化するため、得られる固体電解質のイオン伝導度が変化するものと考えられる。

[0033] なお、前記固体電解質の組成は、一般式 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ で表されるが、酸素のモル%は、結晶中の電荷の中性を保持するために適宜変化する。

[0034] 本実施形態のように、Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いることにより、高いイオン伝導度を有する固体電解質を得ることができる。この理由としては、定かではないが、以下の理由が考えられる。すなわち、Yを含む材料であるイットリウム安定化ジルコニアを原料として用いることで、Yが系内に高い均一性で固溶し、異相の形成が抑制されるため、得られる固体電解質のイオン伝導度が向上するものと考えられる。

[0035] より高いイオン伝導度を実現する観点からは、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.05 \leq x \leq 0.24$) で表される組成となるように原料を秤量、混合することが好ましく、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq$

0.24) で表される組成となるように原料を秤量、混合することがより好ましく、 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq 0.18$) で表される組成となるような組成のイットリウム安定化ジルコニアを用いることが好ましい。具体的には、イットリウム安定化ジルコニアに含まれる Y の量が、Zr の量に対して 2.5 モル%以上 12 モル%以下であるイットリウム安定化ジルコニアを用いることが好ましく、5.8 モル%以上 12 モル%以下であるイットリウム安定化ジルコニアを用いることがより好ましく、5.8 モル%以上 8.9 モル%以下であるイットリウム安定化ジルコニアを用いることがさらに好ましい。

[0036] なお、Zr 源及び Y 源として、イットリウム安定化ジルコニアに加えて、他の Zr 源や Y 源を併用してもよい。

[0037] (全固体電池 1 の製造方法)

次に、全固体電池 1 の製造方法の一例について説明する。

[0038] まず、活物質粒子と固体電解質とに対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストをシートの上に塗布し、乾燥させることにより正極 11 を構成するための第 1 のグリーンシートを形成する。同様に、負極 12 を構成するための第 2 のグリーンシートを形成する。

[0039] 固体電解質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、固体電解質層 13 を構成するための第 3 のグリーンシートを作製する。

[0040] 次に、第 1 ～第 3 のグリーンシートを適宜積層することにより積層体を作製する。作製した積層体をプレスしてもよい。好ましいプレス方法としては、静水圧プレス等が挙げられる。

[0041] その後、積層体を焼結することにより全固体電池 1 を得ることができる。

[0042] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変

更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0043] なお、以下の比較例及び実施例の説明において、イットリウム安定化ジルコニアにおけるYの含有量は、イットリウム安定化ジルコニアに含まれるZrに対するYのモル%である。

[0044] (比較例1)

ZrO₂及びY₂O₃を含む原料を下記の表1に示す組成となるように秤量した。次に、秤量した原料粉末と、エタノールと、直径が2mmの玉石とをポリエチレン製ポリポットに封入し、ポリポットを回転させることにより原料粉末及びエタノールを混合した。

[0045] 次に、90℃に熱したホットプレート上に混合物を配し、加熱することによりエタノールを除去した。その後、空気雰囲気下、1100℃で8時間焼成した。

[0046] 次に、得られた焼成物と、エタノールと、直径が2mmの玉石とをジルコニア製ポットに封入し、遊星ボールミル装置を用いてポットを回転させて焼成物を粉砕した。次に、90℃に熱したホットプレート上に混合物を配し、加熱することによりエタノールを除去した。

[0047] 次に、焼成粉砕粉を20kN/cm²の圧力でφ10mmで、厚みが500μm以上1000μmの大きさの鋳削に成形し、空気雰囲気下、1100℃以上1250℃以下の温度範囲で20時間焼成し、固体電解質層を得た。得られた固体電解質層は、理論密度の95%以上となる相対密度を有した緻密な焼結体であることを確認した。

[0048] 次に、固体電解質層の両面の上に、スパッタリング法を用いてPtからなる電極を形成し、比較例1に係るサンプル作製した。

[0049] (実施例1)

Zr源及びY源として、ZrO₂及びY₂O₃に代えて、イットリウムの含有量が5.8モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用いたこと以外は、比較例1と同様にして実施例1に係るサンプルを作製した。

[0050] (比較例2)

下記の表 1 に示す組成となるように秤量したこと以外は、比較例 1 と同様にして比較例 2 に係るサンプルを作製した。

[0051] 作製したサンプルの X 線回折チャートを図 2 に示す。図 2 に示す結果から、比較例 2 において作製した固体電解質層の X 線回折パターンは、単斜晶の $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ とほぼ一致することが分かった。

[0052] (実施例 2)

Zr 源及び Y 源として、 ZrO_2 及び Y_2O_3 に代えて、イットリウムの含有量が 5.8 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用いたこと以外は、比較例 2 と同様にして実施例 2 に係るサンプルを作製した。作製したサンプルの X 線回折チャートを図 2 に示す。図 2 に示す結果から、実施例 2 において作製した固体電解質層の X 線回折パターンは、単斜晶の $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ とほぼ一致することが分かった。

[0053] (比較例 3)

Zr 源として ZrO_2 を用い、表 2 に示す組成となるように秤量したこと以外は比較例 1 と同様にして比較例 3 に係るサンプルを作製した。

[0054] (実施例 3)

Zr 源及び Y 源として、 ZrO_2 及び Y_2O_3 に代えて、イットリウムの含有量が 1.0 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用いたこと以外は、比較例 3 と同様にして実施例 3 に係るサンプルを作製した。

[0055] (実施例 4)

Zr 源及び Y 源として、イットリウムの含有量が 2.5 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用い、下記の表 2 に示す組成となるように秤量したこと以外は、比較例 1 と同様にして実施例 4 に係るサンプルを作製した。

[0056] (実施例 5)

Zr 源及び Y 源として、イットリウムの含有量が 8.9 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用い、下記の表 2 に示す組成となるように秤量したこと以外は、比較例 1 と同様にして実施例 5 に係るサンプルを作製した。

。

[0057] (実施例 6)

Zr 源及び Y 源として、イットリウム含有量が 12.4 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用い、下記の表 2 に示す組成となるように秤量したこと以外は、比較例 1 と同様にして実施例 6 に係るサンプルを作製した。

[0058] (実施例 7)

Zr 源及び Y 源として、イットリウム含有量が 17.5 モル%であるイットリウム安定化ジルコニアを用い、下記の表 2 に示す組成となるように秤量したこと以外は、比較例 1 と同様にして実施例 6 に係るサンプルを作製した。

[0059] (イオン伝導度の測定)

各実施例及び比較例において作製したサンプルのイオン伝導度を、室温にて、周波数 0.1 MHz 以上 1 MHz 以下の周波数範囲で、振幅 100 mV でインピーダンスを測定することにより求めた。結果を表 1, 2 に示す。なお、表 1, 2 に示す「YSZ」はイットリウム安定化ジルコニアを示す。表 1, 2 に示す「(第 2 のピークの強度) / (第 1 のピークの強度)」は、X 線回折を行ったとき、 2θ が 19.4° 以上 20.2° 以下の範囲に現れる第 1 のピークの強度に対する、 2θ が 28.1° 以上 28.3° 以下の範囲に現れる第 2 のピークの強度の比を示す。

[0060]

[表1]

	Zr 源、Y 源	組成	イオン伝導度 S/cm	(第 2 のヒークの強度)/(第 1 のヒークの強度)
比較例 1	ZrO ₂ 、Y ₂ O ₃	Na _{1.12} Zr _{1.88} Y _{0.12} P ₃ O ₁₂	5.3×10^{-7}	25.7%
実施例 1	YSZ (Y 含有量: 5.8mol%)	Na _{1.12} Zr _{1.88} Y _{0.12} P ₃ O ₁₂	1.1×10^{-6}	19.2%
比較例 2	ZrO ₂ 、Y ₂ O ₃	Na _{3.12} Zr _{1.88} Y _{0.12} Si ₂ PO ₁₂	1.5×10^{-4}	21.3%
実施例 2	YSZ (Y 含有量: 5.8mol%)	Na _{3.12} Zr _{1.88} Y _{0.12} Si ₂ PO ₁₂	1.1×10^{-3}	9.9%

[0061]

[表2]

	Zr 源、Y 源	組成	イオン伝導度 S/cm	(第 2 のヒートクの強度)/(第 1 のヒートクの強度)
比較例 3	ZrO ₂	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	1.4×10^{-4}	22.6%
実施例 3	YSZ (Y 含有量: 1.0mol%)	Na _{3.02} Zr _{1.98} Y _{0.02} Si ₂ PO ₁₂	4.1×10^{-4}	18.2%
実施例 4	YSZ (Y 含有量: 2.5mol%)	Na _{3.05} Zr _{1.95} Y _{0.05} PO ₁₂	8.1×10^{-4}	12.8%
実施例 5	YSZ (Y 含有量: 8.9mol%)	Na _{3.18} Zr _{1.82} Y _{0.18} Si ₂ PO ₁₂	1.5×10^{-3}	7.7%
実施例 6	YSZ (Y 含有量: 12.4mol%)	Na _{3.24} Zr _{1.76} Y _{0.24} Si ₂ PO ₁₂	1.0×10^{-3}	11.6%
実施例 7	YSZ (Y 含有量: 17.5mol%)	Na _{3.35} Zr _{1.73} Y _{0.35} Si ₂ PO ₁₂	3.3×10^{-4}	19.1%

符号の説明

[0062] 1 全固体電池

1 1 正極

1 2 負極

1 3 固体電解質層

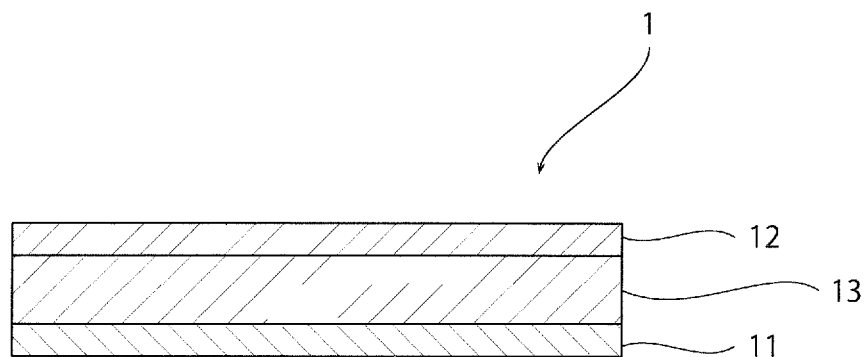
請求の範囲

- [請求項1] Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSiCON型の固体電解質を製造する方法であって、
- Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて固体電解質を製造する、固体電解質の製造方法。
- [請求項2] Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.05 \leq x \leq 0.24$) で表される組成を有する固体電解質を製造する、請求項1に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項3] Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq 0.24$) で表される組成を有する固体電解質を製造する、請求項2に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項4] Zr源及びY源としてイットリウム安定化ジルコニアを用いて $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ($0.12 \leq x \leq 0.18$) で表される組成を有する固体電解質を製造する、請求項3に記載の固体電解質の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の固体電解質の製造方法を用いて製造した固体電解質を含む固体電解質層と、電極とを焼結によって接合することにより全固体電池を得る、全固体電池の製造方法。
- [請求項6] Naを伝導種とし、組成中にZrおよびYを含むNaSiCON型の固体電解質であって、
- X線回折を行ったとき、 2θ が 19.4° 以上～ 20.2° 以下の範囲に現れる第1のピークの強度に対する、 2θ が 28.1° 以上～ 28.3° 以下の範囲に現れる第2のピークの強度の比（（第2のピークの強度）／（第1のピークの強度））が20%以下である、固体電解質。
- [請求項7] 請求項6に記載の固体電解質を含む固体電解質層と、

前記固体電解質層の一方面に焼結によって接合されている正極と、
前記固体電解質層の他方面に焼結によって接合されている負極と、
を備える、全固体電池。

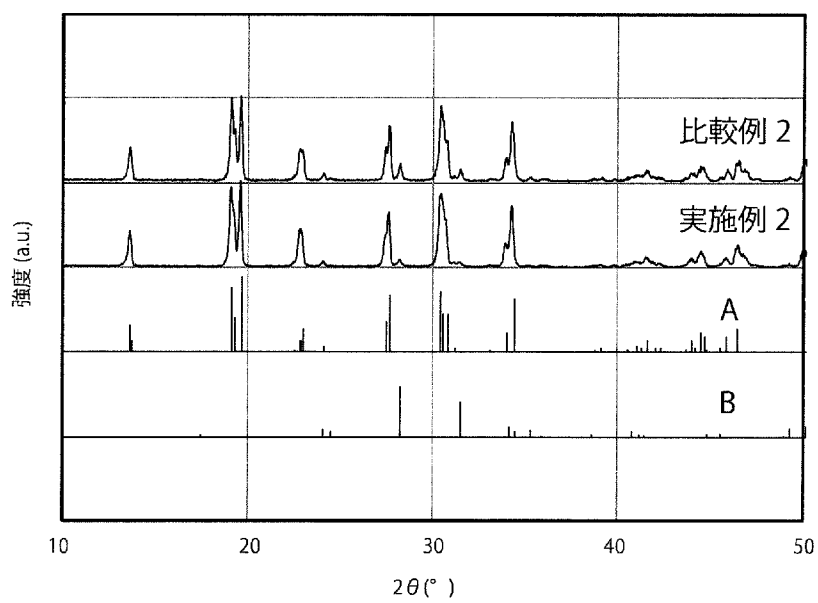
[図1]

図 1



[図2]

図 2



A: 単斜晶 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ の JCPDS カードパターン
(No.00-035-0412)

B: 単斜晶 ZrO_2 の JCPDS カードパターン
(No.01-083-0942)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, C01B25/45, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/058

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	SHQUA, K. et al., "Determination of the p-electronic conduction parameter of NASICON by potentiometric measurements", Electrochimica Acta, 2004.07.15, Vol.49, No.16, pp.2691-2696	1, 6 1-7
Y	IGNASZAK, A. et al., "Synthesis and properties of Nasicon-type materials", Thermochimica Acta, 2005.02, Vol.426, No.1-2, pp.7-14	1-7
Y	JP 2015-076324 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 20 April 2015 (20.04.2015), paragraph [0032] (Family: none)	5, 7

☒ 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
25 April 2017 (25.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/087734 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), paragraph [0068] & JP 2016-42453 A & US 2017/0005337 A1 paragraph [0081] & CN 105637694 A & KR 10-2016-0096068 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C01B25/45(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M10/058(2010.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. H01M10/0562, C01B25/45, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/139, H01M10/058			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	SHQUA, K. et al., "Determination of the p-electronic conduction parameter of NASICON by potentiometric measurements", Electrochimica Acta, 2004.07.15, Vol.49, No.16, pp.2691-2696	1,6	
Y		1-7	
Y	IGNASZAK, A. et al., "Synthesis and properties of Nasicon-type materials", Thermochimica Acta, 2005.02, Vol.426, No.1-2, pp.7-14	1-7	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 25.04.2017		国際調査報告の発送日 16.05.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田口 裕健	4 X 6 1 1 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-076324 A (株式会社村田製作所) 2015.04.20, [0032] (ファミリーなし)	5, 7
A	WO 2015/087734 A1 (日本電気硝子株式会社) 2015.06.18, [0068] & JP 2016-42453 A & US 2017/0005337 A1, [0081] & CN 105637694 A & KR 10-2016-0096068 A	1-7