

(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
2016 年 5 月 6 日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/068329 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
C01G 35/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080825
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 30 日(30.10.2015)
- (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 2014-223346 2014 年 10 月 31 日(31.10.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片岡 邦光(KATAOKA Kunimitsu); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 秋本 順二(AKIMOTO Junji); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

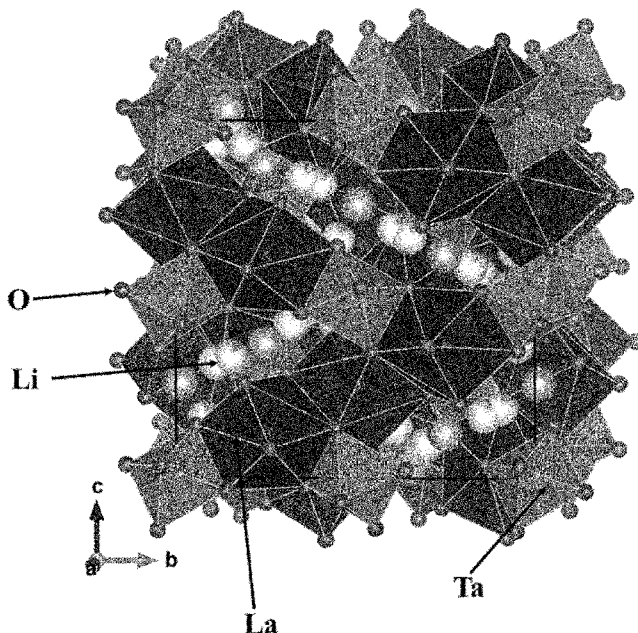
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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: LITHIUM ION CONDUCTIVE CRYSTAL BODY AND ALL-SOLID STATE LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン伝導性結晶体および全固体リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: Provided are a lithium ion conductive crystal body having a high density and a large length, and an all-solid state lithium ion secondary battery using the lithium ion conductive crystal body. A $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ crystal body, which is one example of the lithium ion conductive crystal body, has a relative density not lower than 99%, belongs to the cubic crystal system, has a garnet-related type structure, and has a length not smaller than 2 cm. This $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ crystal body is grown by a melting method using a polycrystal body of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ as a material. With this growing method, a $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ crystal body having a relative density of 100% can also be obtained. In addition, the all-solid state lithium ion secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte, and this solid electrolyte is formed from the lithium ion conductive crystal body.

(57) 要約: 高密度で長いリチウムイオン伝導性結晶体と、このリチウムイオン伝導性結晶体を用いた全固体リチウムイオン二次電池を提供する。リチウムイオン伝導性結晶体の一例である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体は、相対密度が 99% 以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有し、長さが 2 cm 以上である。この $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体は、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体を原料とした熔融法で育成される。この育成法によれば、相対密度が 100% である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体も得られる。また、全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質がこのリチウムイオン伝導性結晶体から構成されている。

a_2O_{12} 結晶体は、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体を原料とした熔融法で育成される。この育成法によれば、相対密度が 100% である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体も得られる。また、全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質がこのリチウムイオン伝導性結晶体から構成されている。

WO 2016/068329 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン伝導性結晶体および全固体リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高密度のリチウムイオン伝導性結晶体と、このリチウムイオン伝導性結晶体を固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、ニッカド電池やニッケル水素電池などの二次電池と比較してエネルギー密度が高く、高電位で作動できるため、携帯電話やノートパソコンなどの小型情報機器に広く用いられている。また近年、小型軽量化が図りやすいため、ハイブリッド自動車や電気自動車用の二次電池として需要が高まっている。安全性を考慮して、可燃性の電解液を使用しない全固体リチウムイオン二次電池の研究開発が行われている。全固体リチウムイオン二次電池に用いられる固体電解質には、高いイオン伝導率が要求される。

[0003] 高いリチウムイオン伝導性の酸化物として、高温焼結法で作製した立方晶ガーネット関連型の結晶構造を有する $\text{Li}_{7.1}\text{La}_{3.1}\text{Zr}_{1.9}\text{O}_{12}$ が知られている（特許文献1）。しかしながら、高温焼結法では直径が数十～数百 μm 程度の結晶体しか得られない。このサイズでは、全固体リチウムイオン二次電池製品の固体電解質として使用することができない。全固体リチウムイオン二次電池製品に使用するためには、直径1cm程度の円以上の面積を有し、電気抵抗値を低減させるために薄片化できるリチウムイオン伝導性結晶体が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-195373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高密度で長いリチウムイオン伝導性結晶体と、このリチウムイオン伝導性結晶体を固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池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

[0006] 本発明者らは、結晶体の製造方法を工夫することで、粒界が存在しない高密度の $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、および $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の結晶体が得られ、上記問題を解決できると考えた。そして、多結晶体の試料を高温で溶融し冷却する結晶体の製造方法について鋭意検討した結果、高密度のガーネット関連型構造の $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、および $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の結晶体が育成できること、これらの結晶体は機械的に薄片化できることを確認して、本発明を完成させた。

[0007] 本発明のリチウムイオン伝導性結晶体は、化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有し、長さが2 cm以上である。

[0008] 本発明のリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法は、化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法であって、リチウムイオン伝導性結晶体と同じ化学組成で表される多結晶体の原料の少なくとも一部を溶融して溶融部を形成し、移動速度8 mm/h以上で溶融部を移動する工程を有する。

[0009] 本発明の他のリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法は、化学組成が Li_7

$_{-3x} \text{Al}_x \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) で表され、相対密度が 99% 以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法であって、化学組成が $\text{Li}_7 \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ で表され、正方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する多結晶体と、 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 多結晶体および LiAlO_2 多結晶体の少なくとも一方を含む原料の少なくとも一部を熔融して熔融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で熔融部を移動する工程を有する。

[0010] 本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質が本発明のリチウムイオン伝導性結晶体から構成される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高密度で長いリチウムイオン伝導性結晶体と、このリチウムイオン伝導性結晶体を固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_{6.46} \text{Al}_{0.18} \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真である。

[図2]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_{6.1} \text{Al}_{0.3} \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真である。

[図3]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_5 \text{La}_3 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真である。

[図4]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_6 \text{BaLa}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真である。

[図5]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_5 \text{La}_3 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の単結晶 X 線回折パターンである。

[図6]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_5 \text{La}_3 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体のガーネット関連型構造を示す模式図である。

[図7]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_6 \text{BaLa}_2 \text{Ta}_2 \text{O}_{12}$ 結晶体の薄片の外観

写真である。

[図8]実施例で得られた立方晶 $\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体のナイクストプロットである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のリチウムイオン伝導性結晶体、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造方法、および全固体リチウムイオン二次電池について、実施形態と実施例に基づいて詳細に説明する。なお、重複説明は適宜省略する。

[0014] 本発明者らは、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶粉末を棒形状に成形した後、赤外集光加熱を用いたフローティングゾーン（FZ）法により、棒形状の多結晶体を熔融、急冷することで高密度で長い結晶体の作製が可能であることを見出して本発明を完成させた。本発明の実施形態に係るリチウムイオン伝導性結晶体は、化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （ $0.05 < x < 0.50$ ）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する。本実施形態では、イオン伝導性結晶体の長さが2cm以上である。

[0015] 相対密度は、作製した薄片の外形を測定して、見かけの体積を算出して、測定質量から計算した見かけの密度を、単結晶X線構造解析結果から得られる真密度で割ることによって算出する。本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は相対密度が高いほど好ましい。なお、本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、結晶ドメインが全て同一方向を向いている必要がない。

[0016] この高密度のリチウムイオン伝導性結晶体は高強度であるため、ダイヤモンドカッターなどで任意の厚さに容易に切断できる。例えば、厚さ0.1mm程度の薄片が機械的に作製できる。相対密度が100%であるチウムイオン伝導性結晶体、すなわち本来のリチウムイオン伝導性単結晶体は、リチウムイオン伝導性が特に優れている。リチウムイオン伝導性結晶体の結晶ドメインが同一方向に揃っている割合が高い場合は、単結晶を用いたX線回折測

定において、回折スポットが明瞭な点として観測される。

[0017] 結晶ドメインの向きが揃っていないリチウムイオン伝導性結晶体は、回折スポットが繁雑になったり、様々なドメインからの回折が重なり合っ回折スポットがリング状に近くなったりする。この結晶体は、F Z法において溶融部を10 mm/hで移動させて作製した。このため、溶融部の冷却速度が上がって、必ずしも結晶体内で結晶ドメインの向きが均一になるように育成できない。

[0018] 本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、つぎの(1)および(2)の少なくとも一方を満たす。(1)交流インピーダンス測定によるナイキストプロットが、結晶粒界による抵抗成分を示さず、材料自体の抵抗成分のみを示す。(2)単結晶を用いたX線回折測定、中性子回折測定、または電子回折測定において、回折パターンに回折スポットが現れる。この回折スポットは、スポット状だけの場合もあるし、スポット状およびリング状で現れる場合もある。

[0019] 本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、多結晶体の原料の少なくとも一部を溶融して溶融部を形成し、移動速度8 mm/h以上で溶融部を移動して製造する。具体的にはF Z法、チョクラルスキー (Czochralski : CZ) 法、ブリッジマン法、ペDESTAL法などによってリチウムイオン伝導性結晶体が育成される。製造するリチウムイオン伝導性結晶体の大きさや形状等に応じて、これらの方法の中から適切な方法を選択すればよい。

[0020] 本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、同じ化学組成で表される多結晶体を原料とした溶融法で育成してもよい。すなわち、それぞれ $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) 結晶体は $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) の多結晶体を原料と、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体を原料と、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体は $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体を原料とした溶融法で育成される。

[0021] なお、化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.5$

0) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウムイオン伝導性結晶体は、化学組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で表され、正方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する多結晶体と、 Al_2O_3 多結晶体および LiAlO_2 多結晶体の少なくとも一方を含む原料の少なくとも一部を熔融して熔融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で熔融部を移動して育成してもよい。

[0022] FZ法によって本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体を製造する場合には、棒形状の多結晶体の原料を長手方向と垂直な面で回転させながらその一部を熔融し、熔融部を長手方向に移動することによってリチウムイオン伝導性結晶体を育成する。熔融部の移動速度を 8 mm/h 以上と速くすることによって、リチウムの揮発に伴う原料の分解が避けられる。この熔融部の移動速度は 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下であることが好ましい。また、熔融部ではリチウムが揮発しようとして気泡が発生するが、棒形状の多結晶体の原料の回転速度を 30 rpm 以上と速くすることによって、気泡を取り除くことができる。原料の回転速度は 30 rpm 以上 60 rpm 以下であることが好ましい。

[0023] 原料の熔融および熔融部の移動は乾燥空気雰囲気で行うことが好ましい。こうして、相対密度が99%以上であるリチウムイオン伝導性結晶体が製造できる。相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有し、長さが 2 cm 以上である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成を例に、リチウムイオン伝導性結晶体の製造方法を説明する。

[0024] まず、棒形状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体の原料を以下のようにして作製する。すなわち、リチウム化合物、ランタン化合物、およびタンタル化合物を、高温でリチウムが揮発することを考慮して、 $\text{Li}:\text{La}:\text{Ta}$ が $6\sim 7:3:2$ のモル比となるように秤量する。リチウム化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に制限されず、 Li_2O や Li_2CO_3 などが挙げられる。ランタン化合物としては、ランタンを含有するものであれば特に制限されず、 La_2O_3 や $\text{La}(\text{OH})_3$ などが挙げられる。タンタル化合物

としては、タンタルを含有するものであれば特に制限されず、 Ta_2O_5 や $TaCl_5$ などが挙げられる。また、リチウム、ランタン、およびタンタルのうちの二種類以上を含む化合物、例えば $LaTaO_4$ や $LiTaO_3$ などを用いて、 $Li : La : Ta$ が6～7 : 3 : 2のモル比となるように秤量してもよい。

[0025] つぎに、秤量した各化合物を混合する。混合方法は、これらの各化合物を均一に混合できる限り特に限定されず、例えばミキサー等の混合機を用いて湿式または乾式で混合すればよい。そして、得られた混合物をふた付きルツボに充填した後、 $900^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 、好ましくは $930^{\circ}C \sim 990^{\circ}C$ で仮焼成することで、原料となる多結晶体の粉末が得られる。なお、一度仮焼成した生成物を、再度、粉碎、混合し、焼成することを繰り返すとさらに好ましい。この多結晶体の粉末は立方晶系に属する。

[0026] つぎに、成型しやすくするために、得られた多結晶体の粉末を粉碎して粒子サイズを細かくする。粉碎方法は、粉末を微細化できる限り特に限定されず、例えば、遊星型ボールミル、ポットミル、ビーズミル等の粉碎装置を用いて湿式または乾式で粉碎すればよい。そして、得られた粉碎物をラバーチューブに充填した後、静水圧プレスによって棒形状に成形する。つぎに、得られた成形体を $800^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ 程度、好ましくは $900^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ で焼成すれば、棒形状の原料である $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ の多結晶体が得られる。この棒形状の多結晶体の原料は立方晶系に属する。

[0027] そして、この棒形状の多結晶体の原料を、赤外線集光加熱炉で熔融させた後に急冷することによって、相対密度が99%以上で、ガーネット関連型構造を有し、長さが2 cm以上である $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 結晶体が製造される。製造される $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 結晶体は立方晶系に属する。このようにして、高密度で長い $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 結晶体が製造できる。相対密度が100%である $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 結晶体も製造可能である。本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、格子定数 a が $1.28\text{ nm} \leq a \leq 1.31\text{ nm}$ である。

[0028] CZ法によって $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を製造する場合は、以下の手順で行う。まず、原料の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体をルツボに入れて加熱し溶融する。つぎに、種結晶を原料の融液につけて回転しながら引き上げる。溶融部の移動速度、すなわち種結晶の引き上げ速度を 8 mm/h 以上と速くすることによって、リチウムの揮発が抑えられ、高密度の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体が得られると考えられる。本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体は、長さが 2 cm 以上である。このため、同一品質を有する薄片が切断によって容易に作製できる。

[0029] $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) 結晶体の製造方法も、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造方法と同様である。なお、原料となるアルミニウム化合物としては、アルミニウムを含有するものであれば特に制限されず、 Al_2O_3 や LiAlO_2 などが挙げられる。また、原料となるジルコニウム化合物としては、ジルコニウムを含有するものであれば特に制限されず、 ZrO_2 、 ZrCl_4 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、および Li_2ZrO_3 などが挙げられる。 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造方法も、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造方法と同様である。なお、原料となるバリウム化合物としては、バリウムを含有するものであれば特に制限されず、 BaCO_3 や BaO などが挙げられる。

[0030] 本発明のリチウムイオン伝導性結晶体は、リチウムイオン伝導性に優れているため、全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質に使用できる。すなわち、本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質が本発明のリチウムイオン伝導性結晶体から構成されている。固体電解質が高密度のリチウムイオン伝導性結晶体であるため、負極が金属リチウムである全固体リチウム電池で、充放電時に金属リチウムの貫通による短絡が防止できる。また、固体電解質の薄片化が可能であるため、電池の単位質量当たりのエネルギー密度を増加させることができる。

実施例

[0031] 実施例1： $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造

($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末の作製)

まず、出発原料として炭酸リチウム Li_2CO_3 (レアメタリック製、純度 99.99%) 10.6861 g と、酸化ランタン La_2O_3 (レアメタリック製、純度 99.99%) 16.8280 g と、酸化ジルコニウム ZrO_2 (レアメタリック製、純度 99.99%) 8.4859 g をメノウ製乳鉢に入れて、エタノールを使用した湿式法によって均一に混合した。なお、酸化ランタンは、あらかじめ 900℃ で仮焼きしたものを使用した。

[0032] この混合物の金属のモル比 $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr}$ は、目的物である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが 20 mol % 過剰である。すなわち、化学組成が $\text{Li}_{8.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に相当する分量である。つぎに、ふた付きのアルミナルツボ (ニッカトー製、C5 型) にこの混合物 36 g を充填した。そして、これをボックス型電気炉 (ヤマト科学製、FP100 型) に入れて、950℃ で 5 時間仮焼成して粉末を得た。つぎに、得られた粉末を、乳鉢で粉砕した後に 980℃ で 10 時間焼成することを 2 回行い、多結晶体の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 粉末を作製した。

[0033] ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合粉末の作製)

上記工程で得られた $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末 30 g と、酸化アルミニウム Al_2O_3 (レアメタリック製、純度 99.99%) 多結晶体 0.6 g と、直径 5 mm のジルコニアボール 50 g と、イオン交換水 14 mL を容量 45 mL のジルコニア製粉砕容器に充填し、遊星型ボールミル (ドイツ・フリッチュ製、型式 P-6) を用いて、公転回転数 200 rpm で合計 300 分回転させて粉砕した。粉砕後の多結晶体の粉末を 100℃ で 24 時間乾燥させ、250 μm 目開きのふるいを用いて分級して、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合粉末を得た。

[0034] (棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物の作製)

上記工程で分級した混合粉末を用いて、以下の手順で棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物を作製した。まず、ゴム製の

型にこの混合粉末26gを充填して脱気した。つぎに、この型を密閉した状態で水中に入れて、40MPaで5分間維持した。そして、水の圧力を下げた後、成形体を型から取り出した。成形体は、直径1.0cm、高さ4.8cmの円柱形状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番KDF009）を用いて、この円柱形状の成形体を1150℃で8時間焼成した。焼成後、幅0.8cm、高さ4cmの円柱に近い $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物が26g得られた。

[0035] ($\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成1)

まず、1kWのハロゲンランプを装備した四楕円型赤外線集光加熱炉（FZ炉）（Crystal System社製、FZ-T-10000H型）に、上記工程で得られた原料である棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物を設置して、乾燥空気雰囲気にした。

[0036] つぎに、長手方向と垂直な面でこの原料を45rpmで回転させながら、出力51.9%で加熱した。しばらくすると、この原料の一部が熔融して熔融部を形成した。そして、この原料が設置されている設置台を8mm/hまたは19mm/hの二通りの移動速度で下降させて $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を育成した。なお、この結晶体の化学組成はX線結晶構造解析によって分析した。19mm/hの下降速度で得られた $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体（以下「試料1」ということがある）の外観写真を図1に示す。図1に示すように、試料1の長さは2.3cmであった。

[0037] ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合粉末の作製)

Al_2O_3 多結晶体0.6gに代えて酸化リチウムアルミニウム LiAlO_2 （レアメタリック製、純度99.99%）多結晶体0.8gを用いた点を除き、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合粉末の作製方法と同様にして、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合粉末を作製した。

[0038] (棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合物の作製)

$\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合粉末に代えて $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合粉末を用いた点を除き、棒形状の $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物の作製方法と同様にして、棒形状の $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合物を作製した。

[0039] ($\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成2)

棒形状の $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物に代えて棒形状の $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と LiAlO_2 多結晶体の混合物を用いた点を除き、上記「 $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成1」の方法と同様にして、 $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を育成した。このように原料のアルミニウム化合物が異なっても、同じ結晶体が育成できた。

[0040] 実施例2： $\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造

(原料の多結晶体の混合粉末の作製)

まず、出発原料として炭酸リチウム Li_2CO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）7.1588gと、酸化ランタン La_2O_3 （レアメタリック製、純度99.99%）12.9254gと、酸化ジルコニウム ZrO_2 （レアメタリック製、純度99.99%）6.5196gと、 γ 型酸化アルミナ0.4045gを乳鉢に入れ、乾式で均一に混合した。なお、酸化ランタンは、あらかじめ900℃で仮焼きしたものを使用した。

[0041] この混合物の金属のモル比 $\text{Li}:\text{Al}:\text{La}:\text{Zr}$ は、目的物である $\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが20mol%過剰である。すなわち、化学組成が $\text{Li}_{7.32}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ に相当する分量である。つぎに、ふた付きのアルミナルツボ（ニッカトー製、C5型）にこの混合物27gを充填した。そして、これをボックス型電気炉（デンケン製、型番KDF009型）に入れて、850℃で4時間仮焼成し、多結晶体の混合粉末を得た。

[0042] (棒形状の多結晶体の混合物の作製)

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合粉末に代えて上記原料の多結晶体の混合粉末を用いた点を除き、棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物の作製方法と同様にして、棒形状の多結晶体の混合物を作製した。

[0043] ($\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成)

棒形状の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体と Al_2O_3 多結晶体の混合物に代えて上記棒形状の多結晶体を用いた点を除き、上記「 $\text{Li}_{6.46}\text{Al}_{0.18}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成1」の方法と同様にして、 $\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を育成した。このように γ 型酸化アルミナを用いることで、製造したいリチウムイオン伝導性結晶体と同じ化学組成を有する多結晶体からだけでなく、上記棒形状の多結晶体の混合物からも、同様の結晶体が育成できた。得られた $\text{Li}_{6.1}\text{Al}_{0.3}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 結晶体（以下「試料2」ということがある）の外観写真を図2に示す。図2に示すように、試料2の長さは4 cmであった。

[0044] 実施例3： $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の製造

($\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末の作製)

出発原料として炭酸リチウム Li_2CO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）6.9256 gと、酸化ランタン La_2O_3 （レアメタリック製、純度99.99%）15.2686 gと、酸化タンタル Ta_2O_5 （レアメタリック製、純度99.99%）13.8058 gを用いた点を除いて、実施例1と同様にして $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末を作製した。なお、各原料の混合物の金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Ta}$ は、目的物である $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが20 mol%過剰である。すなわち、化学組成が $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ に相当する分量である。

[0045] (棒形状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の作製)

上記工程で分級した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末を用いて、以下の手順で棒形状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体を作製した。まず、ゴム製の型にこの $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末26 gを充填して脱気した。つぎ

に、この型を密閉した状態で水中に入れて、40 MPaで5分間維持した。そして、水の圧力を下げた後、成形体を型から取り出した。成形体は、直径1.2 cm、高さ7 cmの円柱形状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番KDF009）を用いて、この成形体を1150℃で8時間焼成した。焼成後、幅1 cm、長さ7 cmの円柱に近い棒形状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体が26 g得られた。

[0046] ($\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成)

実施例1と同様に、棒形状の $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体を用いて $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を得た。19 mm/hの下降速度で得られた $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体（以下「試料3」ということがある）の外観写真を図3に示す。図3に示すように、試料3の長さは4 cmであった。

[0047] 実施例4： $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶の製造

($\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末の作製)

出発原料として炭酸リチウム Li_2CO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）6.8699 gと、炭酸バリウム BaCO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）5.0964 gと、酸化ランタン La_2O_3 （レアメタリック製、純度99.99%）12.6215 gと、酸化タンタル Ta_2O_5 （レアメタリック製、純度99.99%）11.4123 gを用いた点を除いて、実施例1と同様にして $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末を作製した。なお、出発原料の混合物の金属のモル比 $\text{Li}:\text{Ba}:\text{La}:\text{Ta}$ は、目的物である $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが20 mol%過剰であった。すなわち、化学組成が $\text{Li}_{7.2}\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ に相当する分量である。

[0048] (棒形状の $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の作製)

上記工程で分級した $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末を用いて、以下の手順で棒形状の $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体を作製した。まず、ゴム製の型にこの $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体の粉末26 gを充填して脱気した。つぎに、この型を密閉した状態で水中に入れて、40 MPaで5分

間維持した。そして、水の圧力を下げた後、成形体を型から取り出した。成形体は、直径1.4 cm、高さ9 cmの円柱形状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番KDF009）を用いて、この成形体を1150℃で8時間焼成した。焼成後、幅1.2 cm、長さ8 cmの円柱に近い棒形状の $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体が26 g得られた。

[0049] ($\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体の育成)

実施例1と同様にして、棒形状の $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 多結晶体を用いて $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体を得た。19 mm/hの下降速度で得られた $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶体（以下「試料4」ということがある）の外観写真を図4に示す。図4に示すように、試料4の長さは6 cmであった。

[0050] 各実施例で得られたリチウムイオン伝導性結晶体の評価

試料2の粉末X線回折パターンは、これまでに報告されている立方晶ガーネット関連型構造の $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のパターンと同様であった。粉末X線構造解析の結果から算出される格子定数aは、 $a = 1.30208 \text{ nm} \pm 0.00004 \text{ nm}$ であった。

[0051] 試料3の構造を、単結晶X線回折装置（リガク社製、RAXIS RAPID-II）を用いて調べた。試料3のX線回折パターンを図5に示す。図5に示すように、明瞭な回折点が測定できた。単結晶X線回折装置付属のプログラムRAPID AUTOにより回折強度データを収集し、結晶構造解析プログラムJana2006によって試料3の結晶構造を調べたところ、試料3は立方晶に属することがわかった。また、試料3の結晶構造解析の結果、図6に示すような従来報告されている $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ と同様の結晶構造であることが明らかとなった。試料3の結晶構造解析の信頼度を示すR因子は2.04%であったため、この結晶構造解析結果は妥当であると言える。

[0052] 単結晶X線回折測定により観測された反射を用いて、最小二乗法により試料2の格子定数aを求めたところ、 $1.2816 \text{ nm} \pm 0.003 \text{ nm}$ であった。この格子定数から、試料2は、立方晶系に属し、ガーネット関連型構

造を有するリチウム複合酸化物であることが確認された。また、試料3および試料4から厚さ約0.1 mmの薄片を作製して、粉末X線回折装置（リガク社製、Smart Lab）で、粉末X線回折測定を行った。その結果、試料3および試料4の薄片は、従来報告されている立方晶ガーネット関連型化合物の回折パターンが当てはまった。

[0053] 試料3および試料4の薄片のそれぞれの格子定数 a_1 および a_2 を算出した結果、以下の値となった。

試料3の格子定数 $a_1 = 1.282227 \text{ nm} \pm 0.000007 \text{ nm}$

試料4の格子定数 $a_2 = 1.29118 \text{ nm} \pm 0.00004 \text{ nm}$

試料3の成型体の密度を複数部分で測定した結果、結晶構造から算出される真密度に対して、相対密度は99.2%、99.5%、99.8%、100%であった。試料4の相対密度も99%以上であった。また、試料4をダイヤモンドカッターで切断したところ、図7に示すように、厚さ0.3 mmと0.086 mmの薄片が作製できた。このように薄片化が可能なので、本実施形態のリチウムイオン伝導性結晶体を全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質として用いれば、固体電解質の電気抵抗値を低減させることができる。

[0054] 試料2を切断して、直径約0.8 cm、厚さ約0.09 cmの薄片を作製した。この薄片の表側と裏側に、直径0.2 cmの円で、厚さが40 nmの金をスパッタリングして電極を形成した。この試料を窒素雰囲気中25℃で交流インピーダンス法（測定装置：Solartron、1260）によって、試料2のインピーダンスを測定した。このときのナイキストプロットを図8に示す。図8に示すナイキストプロットからリチウムイオン伝導率を算出したところ $3.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明のリチウムイオン伝導性結晶体は、全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質の材料などに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有し、長さが2 cm以上であるリチウムイオン伝導性結晶体。
- [請求項2] 請求項1において、
化学組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で表され、正方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する多結晶体と、 Al_2O_3 多結晶体および LiAlO_2 多結晶体の少なくとも一方を含む原料を用いた熔融法で育成され、化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) で表されるリチウムイオン伝導性結晶体。
- [請求項3] 請求項1において、
同じ化学組成で表される多結晶体を原料とした熔融法で育成されるリチウムイオン伝導性結晶。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかにおいて、
前記相対密度が100%であるリチウムイオン伝導性結晶体。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかにおいて、
格子定数 a が $1.28\text{ nm} \leq a \leq 1.31\text{ nm}$ であるリチウムイオン伝導性結晶体。
- [請求項6] 化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、または $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法であって、
前記リチウムイオン伝導性結晶体と同じ化学組成で表される多結晶体の原料の少なくとも一部を熔融して熔融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で前記熔融部を移動する工程を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法。

[請求項7] 化学組成が $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.05 < x < 0.50$) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法であって、

化学組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で表され、正方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する多結晶体と、 Al_2O_3 多結晶体および LiAlO_2 多結晶体の少なくとも一方を含む原料の少なくとも一部を溶融して溶融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で前記溶融部を移動する工程を有するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法。

[請求項8] 請求項6または7において、

前記移動速度が 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下であるリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法。

[請求項9] 請求項6から8のいずれかにおいて、

棒形状の前記原料を回転速度 30 rpm 以上で長手方向と垂直な面で回転させながら、前記原料を溶融するリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法。

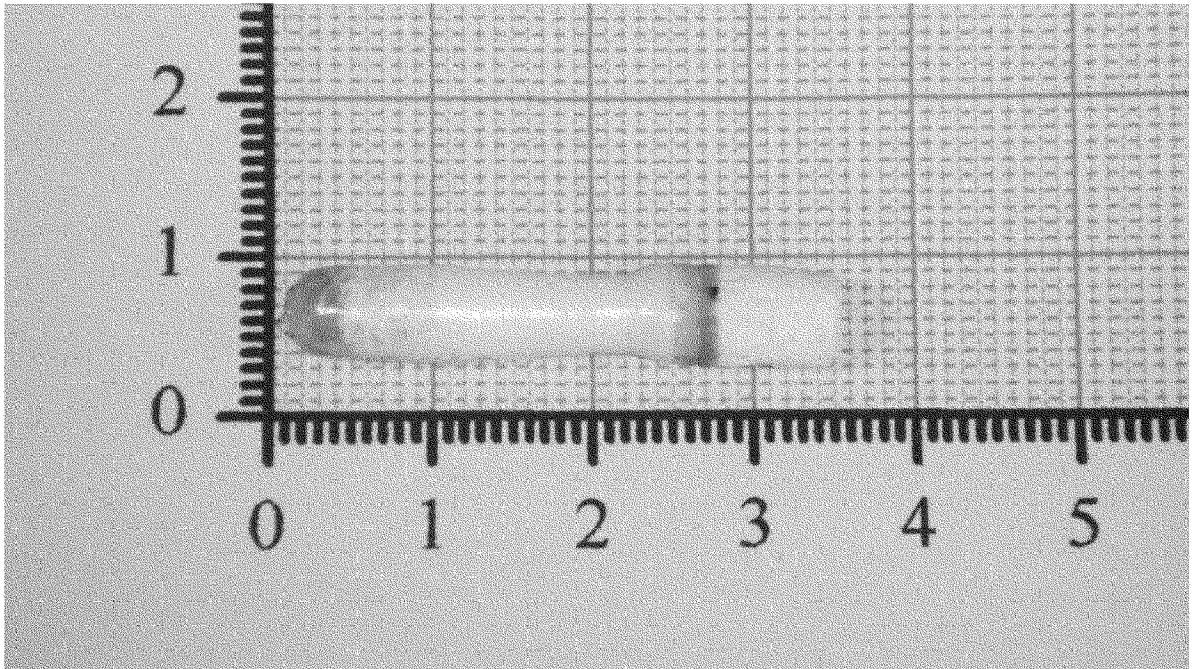
[請求項10] 請求項9において、

前記回転速度が 30 rpm 以上 60 rpm 以下であるリチウムイオン伝導性結晶体の製造方法。

[請求項11] 正極と、負極と、固体電解質とを有する全固体リチウムイオン二次電池であって、

前記固体電解質が請求項1から5のいずれかのリチウムイオン伝導性結晶体から構成される全固体リチウムイオン二次電池。

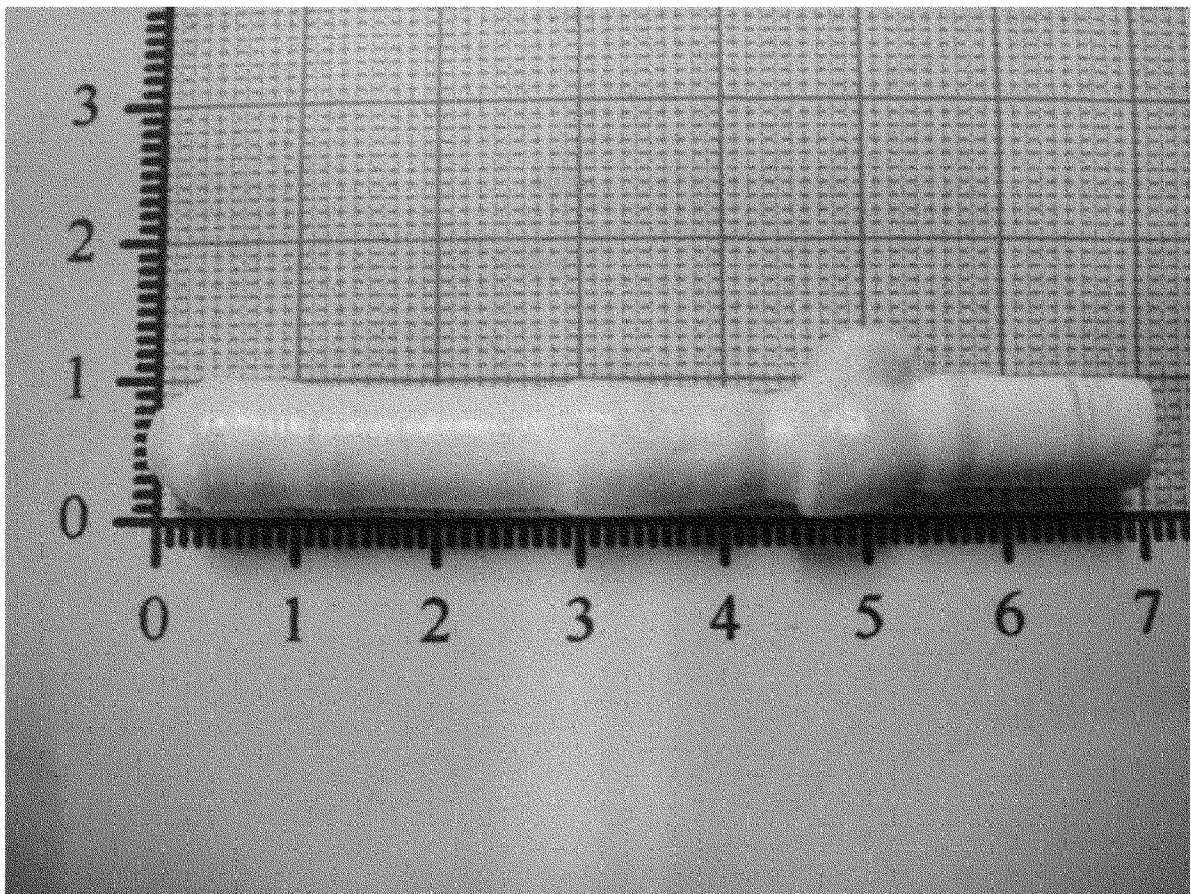
[図1]



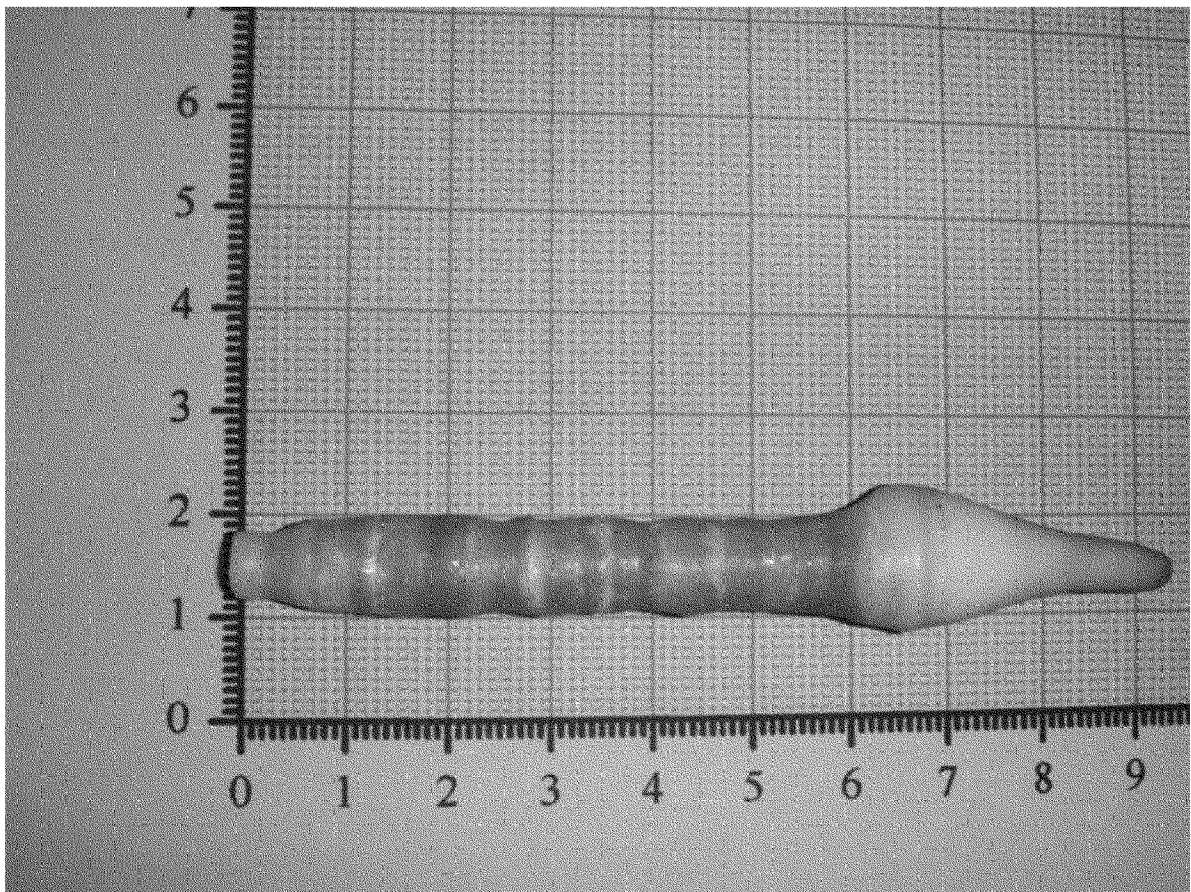
[図2]



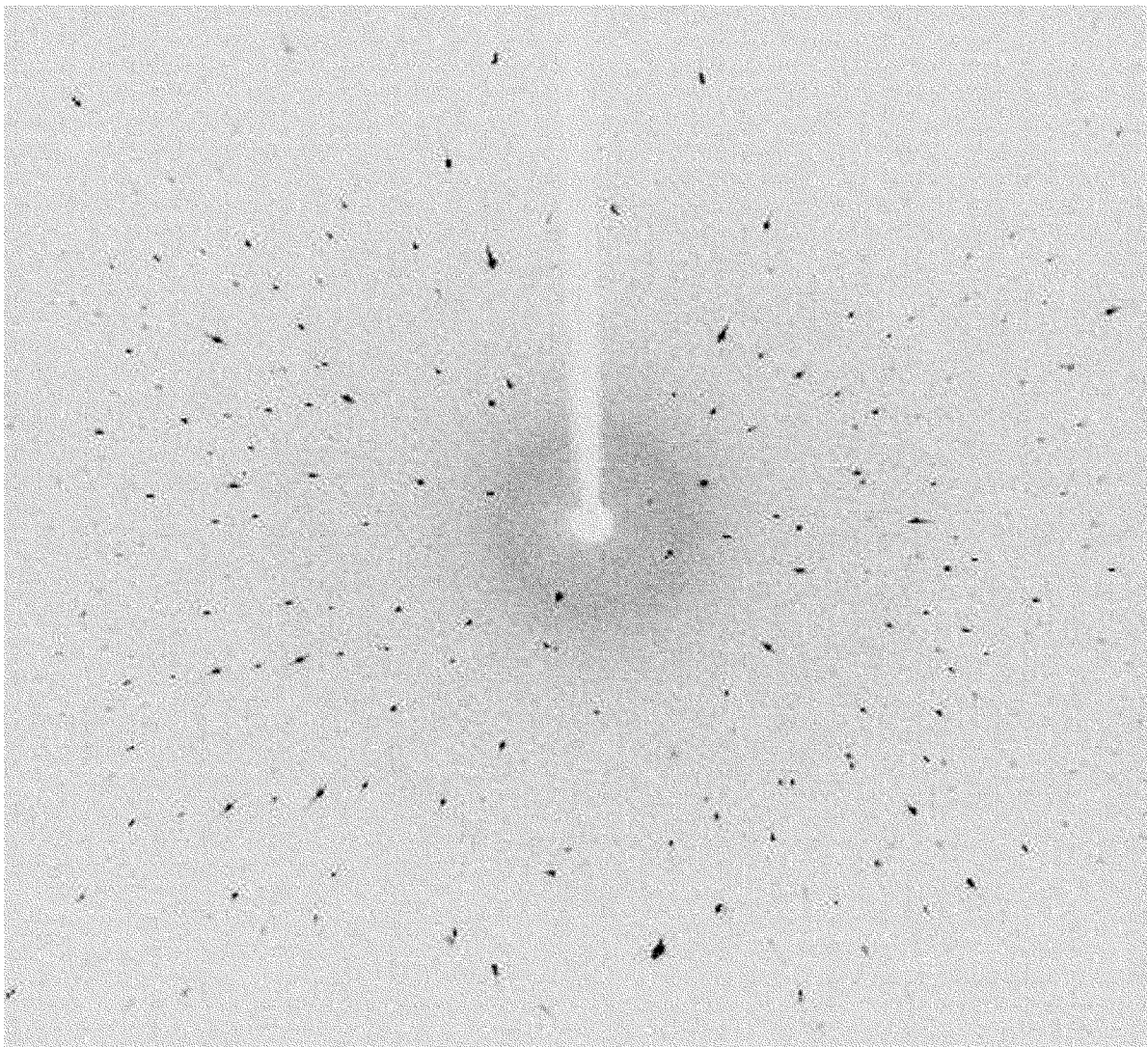
[図3]



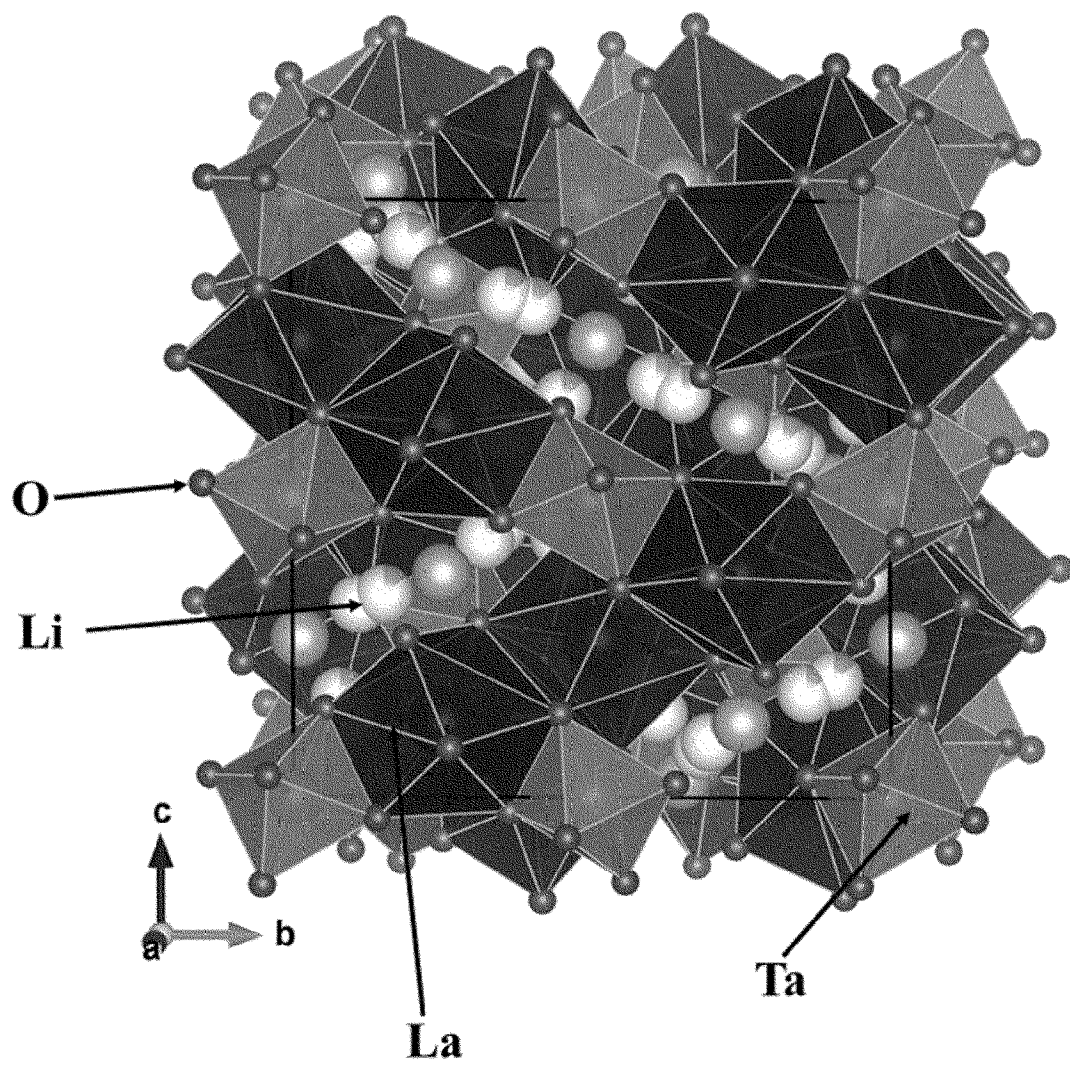
[図4]



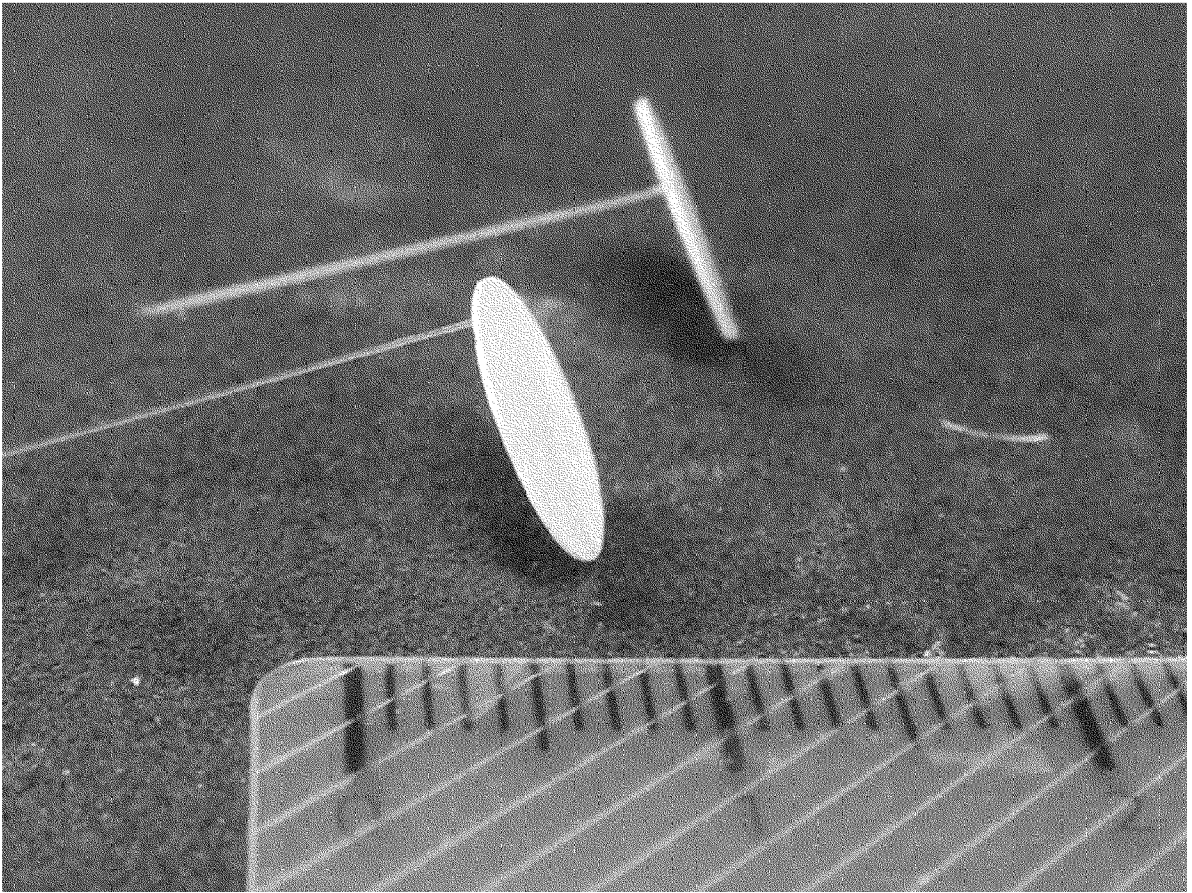
[図5]



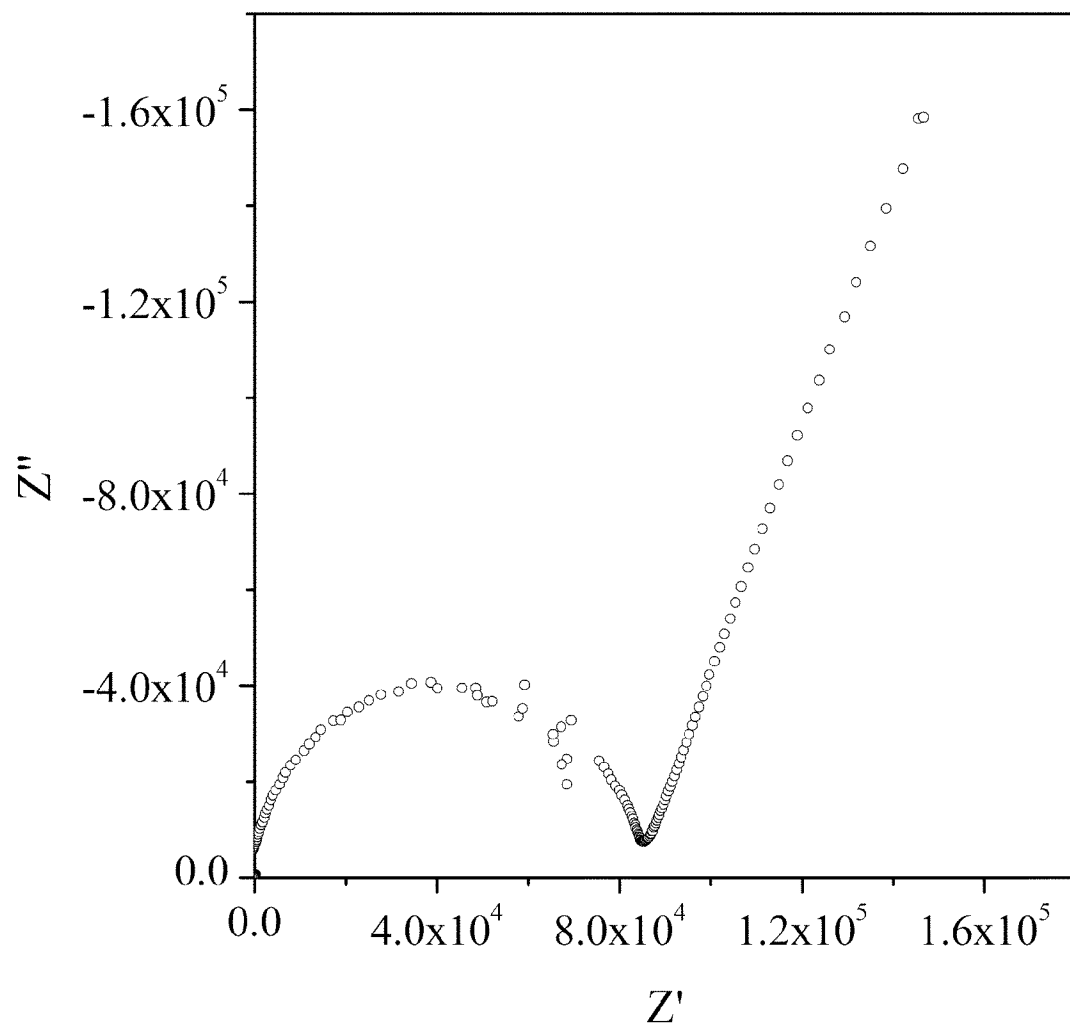
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/06(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0562(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)

H01B1/06, C01G25/00, C01G35/00, H01B1/08, H01M10/0525, H01M10/0562

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), 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.
A	JP 2013-219017 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 October 2013 (24.10.2013), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2011-51800 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & US 2010/0047696 A1 entire text & EP 2159867 A1	1-11
A	JP 2013-256435 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 26 December 2013 (26.12.2013), entire text (Family: none)	1-11



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

21 January 2016 (21.01.16)

Date of mailing of the international search report

02 February 2016 (02.02.16)

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/JP2015/080825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-310500 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 November 1999 (09.11.1999), paragraph [0016] (Family: none)	6-10
A	JP 2012-174659 A (Shinshu University), 10 September 2012 (10.09.2012), claim 3 & US 2013/0323604 A1 & WO 2012/114193 A1 paragraph [0025]	1, 6
A	JP 2011-195373 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i,
H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0562(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. H01B1/06, C01G25/00, C01G35/00, H01B1/08, H01M10/0525, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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/JST7580 (JDreamIII)
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
A	JP 2013-219017 A (日本碍子株式会社) 2013.10.24, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2011-51800 A (日本碍子株式会社) 2011.03.17, 全文 & US 2010/0047696 A1, 全文 & EP 2159867 A1	1-11
A	JP 2013-256435 A (株式会社豊田中央研究所) 2013.12.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ 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

21.01.2016

国際調査報告の発送日

02.02.2016

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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 11-310500 A (工業技術院長) 1999. 11. 09, 段落 0 0 1 6 (ファミリーなし)	6-10
A	JP 2012-174659 A (国立大学法人信州大学) 2012. 09. 10, 請求項 3 & US 2013/0323604 A1 & WO 2012/114193 A1, 段落 0025	1, 6
A	JP 2011-195373 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-11