

(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9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

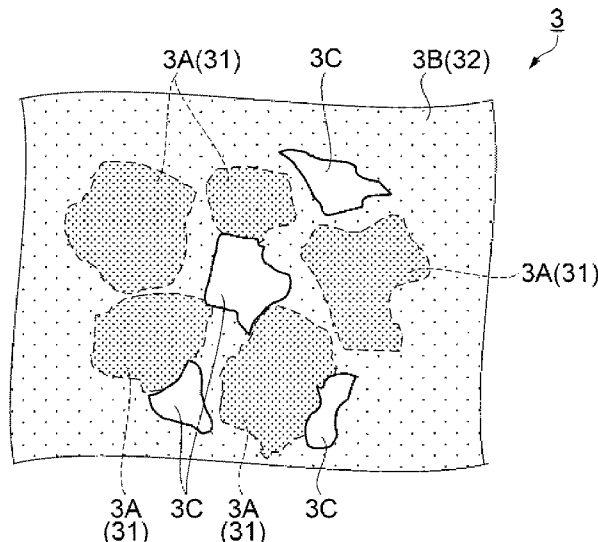
WO 2017/159571 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
C04B 35/50 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01B 1/08 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009778
- (22) 国際出願日: 2017年3月10日(10.03.2017)
- (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 2016-054951 2016年3月18日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608801 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横山 知史(YOKOYAMA Tomofumi); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 山本 均(YAMAMOTO Hitoshi); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 和昭, 外(WATANABE Kazuaki et al.); 〒3998702 長野県松本市寿小赤2070セイコーエプソン株式会社 知的財産本部内 Nagano (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, 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),

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質及びリチウムイオン電池



(57) Abstract: To provide: a solid electrolyte which is capable of ensuring grain boundary resistivity even if sintering is carried out at relatively low temperatures; and a battery which uses this solid electrolyte. This solid electrolyte is provided with: a first electrolyte which contains a lithium composite metal compound; and a second electrolyte which contains Li and at least two metal elements selected from among elements of the fifth or higher row in group 5 and elements of the fifth or higher row in group 15.

(57) 要約: 比較的に低温度で焼結を行っても粒界抵抗を確保可能な固体電解質及び該固体電解質を用いた電池を提供すること。固体電解質は、リチウム複合金属化合物を含む第1電解質と、Liと、第5周期以上の5族元素または第5周期以上の15族元素の中から選ばれる少なくとも2種の金属元素を含む第2電解質とを備える。

WO 2017/159571 A1

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))

明 細 書

発明の名称： 固体電解質及びリチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質及び固体電解質を用いたリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池用の固体電解質として、例えば、特許文献1には、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料及びその製造方法が開示されている。特許文献1によれば、ケイ素前駆体溶液にチタン酸リチウムランタン複合化合物を添加して加熱乾燥させた後、ペレット化して焼結することにより、チタン酸リチウムランタン結晶粒子間の粒界にアモルファスのシリコン（Si）またはSi化合物を導入している。これにより、粒界導電率が顕著に向上するとしている。

[0003] また、例えば、特許文献2には、水と水溶性チタン化合物とを含む前駆体溶液を加熱して焼成する、チタン酸化物型の固体電解質の形成方法が開示されている。特許文献2によれば、上記前駆体溶液が、チタンを始めとして、例えばリチウム（Li）やランタン（La）などの各元素供給源を比較的に高濃度で含むことができることから、溶媒としてアルコールを用いたゾルゲル法に比べて、溶液の塗布、焼結の回数を減じて、所望の体積を有するチタン酸化物型の固体電解質を形成することができるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-529243号公報

特許文献2：特開2003-346895号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1及び上記特許文献2において、1000℃

以上の高温で焼結を行うと、焼結体からLiが抜けたり、熱処理によって副生成物が生じたりして焼結体の組成が変化するおそれがある。そこで、焼結体の組成の変化を抑制すべく、熱処理の温度を低くすると、結晶粒子間の界面が十分に焼結されず、粒界抵抗が上昇するという課題があった。

[0006] また、上記特許文献1及び上記特許文献2に示された湿式化学法で固体電解質を形成する場合、生成物が均一層を形成するため、生成物における界面が明確であって、界面抵抗が生じ易いという課題もあった。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態または適用例として実現することが可能である。

[0008] [適用例] 本適用例に係る固体電解質は、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶質である第1電解質と、イオン伝導性の非晶質である第2電解質と、を含み、前記第1電解質は、リチウム複合金属化合物であり、前記第2電解質は、Liと、第5周期以上の5族元素または第5周期以上の15族元素の中から選ばれる少なくとも2種の金属元素とを含むことを特徴とする。

[0009] 本適用例によれば、結晶質である第1電解質と、非晶質である第2電解質とが接合される構成となることから、結晶質である第1電解質同士を直接接合する場合に比べて、結晶界面に生ずる抵抗を減ずる効果が得られる。加えて、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶質の低温での焼結における立方晶の安定化に寄与し、高温の焼結を行わずとも結晶質におけるイオン伝導性を確保することができる。また、結晶質の第1電解質を構成するリチウム複合金属化合物に含まれる金属元素の一部が、第2電解質に含まれる第5周期以上の5族元素または第5周期以上の15族元素の中から選ばれる少なくとも2種の金属元素と置換されることで、結晶質の第1電解質と非晶質の第2電解質との間で、当該金属元素の濃度勾配が生ずる。これによって、第1電解質と第2電解質との境界が不明確になり、境界が明確である場合に比べて粒界抵抗を減じて高いイオン伝導性を実現できる。

[0010] 上記適用例に記載の固体電解質において、前記金属元素の原子結晶半径が78 pm以上であることが好ましい。

この構成によれば、熱処理が施されても、原子結晶半径が78 pm以上の金属元素は、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶質の第1電解質から抜け難くなるので、安定したイオン伝導性が得られる。

[0011] 上記適用例に記載の固体電解質において、前記第1電解質は、Li、La、Zrを含むリチウム複合金属化合物であり、前記金属元素がNb、Ta、Sb、Biの中から2種選ばれることが好ましい。

この構成によれば、第1電解質を構成するリチウム複合金属化合物のうちZrの一部が、Nb、Ta、Sb、Biの中から選ばれた2種の金属元素によって置換されることから、優れたイオン伝導性を実現できる。

[0012] 上記適用例に記載の固体電解質において、前記第1電解質は、Li、La、Zrを含むリチウム複合金属化合物であり、前記金属元素がNb、Ta、Sb、Biの中から3種選ばれるとしてもよい。

この構成によれば、第1電解質を構成するリチウム複合金属化合物のうちZrの一部が、Nb、Ta、Sb、Biの中から選ばれた3種の金属元素によって置換されることから、優れたイオン伝導性を有する固体電解質を実現できる。

[0013] 上記適用例に記載の固体電解質において、Li、Bを含む酸化物からなる非晶質の第3電解質をさらに含むことが好ましい。

この構成によれば、第1電解質は第2電解質との接合に加えて第3電解質とも接合することになるため、第1電解質を有効に利用して、高いイオン伝導性を有する固体電解質を実現できる。

[0014] [適用例] 本適用例に係るリチウムイオン電池は、上記適用例に記載の固体電解質からなる固体電解質層と、前記固体電解質層の一方の面に設けられた電極と、前記固体電解質層の他方の面に設けられた集電体と、を備えたことを特徴とする。

[0015] 本適用例によれば、粒界抵抗が減ぜられると共にイオン伝導性が確保され

た固体電解質が用いられているので、優れた充放電特性を有するリチウムイオン電池を提供することができる。

[0016] 上記適用例に記載のリチウムイオン電池において、前記電極が金属リチウムからなり、前記固体電解質層の他方の面と前記集電体との間に、Liを含む正極活物質層を備えたことが好ましい。

この構成によれば、リチウム供給源となる電極及び正極活物質層を備えているので、優れた充放電特性を有すると共に、大容量のリチウムイオン電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]リチウムイオン電池の構成を示す概略断面図。

[図2]第1実施形態の固体電解質層の構成を示す模式図。

[図3]第1実施形態の固体電解質の製造方法を示すフローチャート。

[図4]第2実施形態の固体電解質層の構成を示す模式図。

[図5]第2実施形態の固体電解質の製造方法を示すフローチャート。

[図6]第2実施形態の固体電解質の製造方法を示す概略断面図。

[図7]実施例1～実施例5のX線回折強度の測定結果を示すグラフ。

[図8]比較例1，2のX線回折強度の測定結果を示すグラフ。

[図9]実施例1～5及び比較例1，2の固体電解質のX線回折による解析結果を示す表。

[図10]実施例1～5及び比較例1，2の固体電解質のペレットにおけるリチウムイオン伝導率の測定結果及び嵩密度を示す表。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を具体化した実施形態について図面に従って説明する。なお、使用する図面は、説明する部分が認識可能な状態となるように、適宜拡大または縮小して表示している。

[0019] (第1実施形態)

まず、本実施形態の固体電解質が適用されたリチウムイオン電池の一例について、図1を参照して説明する。図1はリチウムイオン電池の構成を示す

概略断面図である。

[0020] 図1に示すように、本実施形態のリチウムイオン電池10は、集電体1と、活物質層2と、固体電解質層3と、電極4とがこの順に積層された構成となっている。リチウムイオン電池10は、外形が例えば $\phi 3\text{ mm} \sim 30\text{ mm}$ 、厚みが $150\text{ }\mu\text{ m} \sim 200\text{ }\mu\text{ m}$ （マイクロメートル）の円盤状である。このような薄型のリチウムイオン電池10は、単体で用いてもよいし、複数のリチウムイオン電池10をスタックした形態で用いてもよい。以降、リチウムイオン電池10の各構成について説明する。

[0021] 集電体1は、例えば、銅（Cu）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、ゲルマニウム（Ge）、インジウム（In）、金（Au）、白金（Pt）、銀（Ag）、及びパラジウム（Pd）の金属群から選ばれる1種の金属（金属単体）や、該金属群から選ばれる2種以上の金属からなる合金などを用いることができる。

[0022] 集電体1の形状は、板状、箔状、網状などを採用することができ、その表面は、平滑であっても、凹凸が形成されていてもよい。このような集電体1の厚みは例えばおよそ $20\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0023] 活物質層2は、リチウムイオン電池10において、集電体1を正極側に使用する場合と、負極側に使用する場合とで、用いられる材料が異なる。

[0024] 集電体1を正極側に使用する場合には、活物質層2は、正極活物質材料を用いて形成される。正極活物質材料としては、例えば、リチウム（Li）を含む2種以上の金属元素が含まれるリチウム複合金属化合物が挙げられる。より具体的には、リチウム複合金属化合物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 LiMnPO_4 、 LiFeBO_3 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Li_2CuO_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ などのリチウム複合酸化物が挙げられる。また、リチウム複合酸化物以外にも、 LiFeF_3 などのリチウム複合フッ化物を用いてもよい。さらに、これらのリチウム複合金属化合物の一部の原子が他の遷

移金属、典型金属、アルカリ金属、アルカリ希土類、ランタノイド、カルコゲナイド、ハロゲンなどで置換されたものも含まれる。また、これらのリチウム複合金属化合物の固溶体を正極活物質材料として用いてもよい。

[0025] 集電体 1 を負極側に使用する場合には、活物質層 2 は、負極活物質材料を用いて形成される。負極活物質材料としては、例えば、シリコンーマンガン合金 (Si-Mn)、シリコンーコバルト合金 (Si-Co)、シリコンーニッケル合金 (Si-Ni)、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化チタン (TiO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、酸化ニッケル (NiO)、錫 (Sn) が添加された酸化インジウム (ITO)、アルミニウム (Al) が添加された酸化亜鉛 (AZO)、ガリウムが添加された酸化亜鉛 (GZO)、アンチモンが添加された酸化スズ (ATO)、フッ素 (F) が添加された酸化スズ (FTO)、炭素材料、炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質、 TiO_2 のアナターゼ相、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などのリチウム複合酸化物、金属リチウムなどが挙げられる。

[0026] このような活物質層 2 の厚みは、例えば $20\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ である。

[0027] 集電体 1 を正極側に使用する場合、電極 4 は負極となる。その場合、集電体 1 として例えばアルミニウム (Al) を用い、電極 4 として例えば金属リチウムを用いることができる。電極 4 の厚みは例えばおよそ $40\ \mu\text{m}$ である。負極として機能する電極 4 として金属リチウムを用いれば、充放電におけるリチウム供給源となることから、大容量のリチウムイオン電池 10 を実現できる。

[0028] 固体電解質層 3 は、本実施形態の固体電解質が適用されており、結晶質である第 1 電解質と、イオン伝導性の非晶質である第 2 電解質と、を含み、優れたイオン伝導性を有している。固体電解質層 3 の厚みは例えば $50\ \text{nm}$ (ナノメートル) $\sim 100\ \mu\text{m}$ である。このような固体電解質層 3 を備えたりチウムイオン電池 10 は、優れた電池特性 (充放電特性) を有する。以降、本実施形態のリチウムイオン電池 10 における固体電解質層 3 について、詳

しく説明する。

なお、詳しくは後述するが、固体電解質層 3 は、活物質層 2 と複合化されていてもよい。

[0029] <固体電解質層>

図 2 は第 1 実施形態の固体電解質層の構成を示す模式図である。図 2 に示すように、固体電解質層 3 は、結晶質である第 1 電解質 3 1 を含む第 1 の部分 3 A と、イオン伝導性の非晶質である第 2 電解質 3 2 を含む第 2 の部分 3 B と、空隙である第 3 の部分 3 C とを少なくとも有している。空隙は固体電解質層 3 の内部で連通している。すなわち、固体電解質層 3 は多孔質である。

[0030] このような固体電解質層 3 の構造は、例えば透過型電子顕微鏡などにより確認することができるものの、本実施形態の固体電解質層 3 における第 1 の部分 3 A と第 2 の部分 3 B との境界は、必ずしも明確ではなく、詳しくは、後述するが、第 1 電解質 3 1 及び第 2 電解質 3 2 に含まれる少なくとも 2 種の金属元素の濃度が第 1 の部分 3 A と第 2 の部分 3 B との間で連続的に変化していることにより、第 1 の部分 3 A と第 2 の部分 3 B との境界が不明確な状態となっている。なお、図 2 はこのような固体電解質層 3 の構成について、透過型電子顕微鏡による構造の観察の状態を模式的に図示したものであって、必ずしも実際の観察の状態と一致するものではない。

[0031] 第 1 電解質 3 1 及び第 2 電解質 3 2 を構成する電解質材料としては、 $\text{Li}_{5.5}\text{Ga}_{0.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{10.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 Li_3Ni_2 、 Li_6NBr_3 、 Li_2SO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4\text{--Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 LiMoO_4 、 Li_3PO 、 Li_4ZrO_4 、 $\text{Li}_{2+X}\text{Cl}_{-X}\text{B}_X\text{O}_3$ 、 LiBH_4 、 $\text{Li}_{7-X}\text{P}_{6-X}\text{Cl}_X$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などのリチウムを含む酸化物、硫化物、窒化物、水素化物或いはそれらの部分置換体の結晶質、非晶質および部分結晶化ガラスのいずれも好適に用いることができる。

[0032] 本実施形態において、第1電解質31は、優れたイオン伝導性を示すと共に、電気化学的に安定であることが好ましく、 $Li_{7-x}A_{2-x}M1_xM2O_{12}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) の示性式で表されるガーネット型またはガーネット類似型の結晶質が用いられている。

[0033] 上記示性式において、Aは、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶を形成する金属元素であればいずれも用いることができるが、特にイオン伝導率が高い結晶を形成するために、ジルコニウム (Zr) が好ましい。

[0034] M1は本発明における金属元素であり、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶を形成する元素であればいずれも用いることができるが、特にイオン伝導率が高い結晶を形成するために、5族元素のうち第5周期以上のニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、及び15族元素のうち同じく第5周期上のアンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) の中から少なくとも2種選ぶことが好ましい。

[0035] これらの金属元素の原子結晶半径 (単位 ; pm (ピコメートル)) は、Nbが78 pm、Taが78 pm、Sbが90 pm、Biが117 pmであり、いずれも78 pm以上である (Hulinks社製の結晶・分子構造設計プログラム、CrystalMaker (登録商標) による)。

[0036] M2は、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶を形成する金属元素であればいずれも用いることができるが、特にイオン伝導率が高い結晶を形成するためにランタノイド元素が好ましく、特にランタン (La) が好ましい。

[0037] 第2電解質32は、上述した電解質材料を用いて形成された非晶質であって、第1電解質31と同様に、5族元素のうち第5周期以上のNb、Ta、及び15族元素のうち同じく第5周期上のSb、Biの中から選ばれた少なくとも2種の金属元素を含むものである。

[0038] <固体電解質の製造方法>

次に、固体電解質層3を構成するところの固体電解質の製造方法について、図3を参照して説明する。図3は第1実施形態の固体電解質の製造方法を

示すフローチャートである。本実施形態の固体電解質の製造方法は、湿式法であって、金属化合物溶液の調製工程（ステップS1）と、固体電解質前駆体溶液の調製工程（ステップS2）と、固体電解質合成工程（ステップS3）と、生成物焼成工程（ステップS4）と、を含んでいる。

[0039] ステップS1の金属化合物溶液の調製工程では、固体電解質に含まれる種々の金属について、それぞれ金属化合物として入手し、当該金属化合物を溶媒に溶解させた金属化合物溶液を調製する。本実施形態において準備する金属化合物は、リチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、タンタル化合物、アンチモン化合物、ビスマス化合物である。

[0040] リチウム化合物（リチウム源）としては、例えば、塩化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム金属塩、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムブトキシド、リチウムイソブトキシド、リチウムセカンダリーブトキシド、リチウムターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトリチウムなどのリチウムアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0041] ランタン化合物（ランタン源）としては、例えば、塩化ランタン、硝酸ランタン、酢酸ランタンなどのランタン金属塩、ランタンメトキシド、ランタンエトキシド、ランタンプロポキシド、ランタンイソプロポキシド、ランタンブトキシド、ランタンイソブトキシド、ランタンセカンダリーブトキシド、ランタンターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトランタンなどのランタンアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0042] ジルコニウム化合物（ジルコニウム源）としては、例えば、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸シルコニウム、酢酸ジルコニウムなどのジルコニウム金属塩、ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムイソブトキシ

ド、ジルコニウムセカンダリーブトキシド、ジルコニウムターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトジルコニウムなどのジルコニウムアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] また、5族の第5周期以上の金属元素であって、原子結晶半径が78 pm以上の化合物としてのニオブ化合物（ニオブ源）としては、例えば、塩化ニオブ、オキシ塩化ニオブ、稼酸ニオブ、ニオブアセチルアセトンなどのニオブ金属塩、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブイソプロポキシド、ニオブセカンダリーブトキシドなどのニオブアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0044] 同様に、5族の第5周期以上の金属元素であって、原子結晶半径が78 pm以上の化合物としてのタンタル化合物（タンタル源）としては、例えば、塩化タンタル、臭化タンタルなどのタンタル金属塩、ペンタメトキシタンタル、ペンタエトキシタンタル、ペンタイソプロポキシタンタル、ペンタノルマルプロポキシタンタル、ペンタイソブトキシタンタル、ペンタノルマルブトキシタンタル、ペンタセカンダリーブトキシタンタル、ペンタターシャリーブトキシタンタルなどのタンタルアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] さらに、15族の第5周期以上の金属元素であって、原子結晶半径が78 pm以上の化合物としてのアンチモン化合物（アンチモン源）としては、例えば、臭化アンチモン、塩化アンチモン、フッ化アンチモンなどのアンチモン金属塩、トリメトキシアンチモン、トリエトキシアンチモン、トリイソプロポキシアンチモン、トリノルマルプロポキシアンチモン、トリイソブトキシアンチモン、トリノルマルブトキシアンチモンなどのアンチモンアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0046] 同様に、15族の第5周期以上の金属元素であって、原子結晶半径が78 pm以上の化合物としてのビスマス化合物（ビスマス源）としては、例えば

、三臭化ビスマス、三塩化ビスマス、三フッ化ビスマス、三ヨウ化ビスマス、硝酸ビスマス、オキシ塩化ビスマス、三安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、酢酸ビスマス、2エチルヘキサン酸ビスマスなどのビスマス金属塩、ビスマストリエトキシド、ビスマストリノルマルプロポキシド、ビスマストリイソプロポキシド、ビスマストリノルマルブトキシド、ビスマストリイソブトキシド、ビスマスカンダリーブトキド、ビスマスターシャリーブトキシド、ビスマストリターシャリーアミロキシドなどのビスマスアルコキシドが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を合わせて用いることができる。

[0047] また、溶媒としては、リチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物、及び原子結晶半径が78 pm以上である金属化合物を、それぞれ、溶解し得る、水および有機溶媒の単溶媒または混合溶媒が用いられる。

[0048] このような有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アリルアルコール、2-n-ブトキシエタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチルなどのエステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類、トルエン、o-キシレン、p-キシレンなどの芳香族類などが挙げられる。

[0049] 金属化合物溶液の調製は、上述した金属化合物をモル(mol)単位の濃度となるように秤量して、選定された溶媒に投入し、混ぜ合わせて溶解させ

る。金属化合物を十分に溶解させるため、必要により溶媒を加温して混ぜ合わせる。そして、ステップS 2へ進む。

[0050] ステップS 2の固体電解質前駆体溶液の調製工程では、生成物として得ようとする固体電解質の組成を考慮して、金属化合物が溶解した金属化合物溶液を、金属源ごとにそれぞれ秤量して混ぜ合わせることににより、固体電解質前駆体溶液を得る。具体的には、リチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物をそれぞれ含む3種の金属化合物溶液と、ニオブ化合物、タンタル化合物、アンチモン化合物、ビスマス化合物の中から選ばれる少なくとも2種をそれぞれ含む複数種の金属化合物溶液とを所定の配合割合で混ぜ合わせる。そして、ステップS 3へ進む。

[0051] ステップS 3の固体電解質合成工程では、ステップS 2で得られた固体電解質前駆体溶液を加熱して溶媒成分を除去して生成物を得る。なお、溶媒成分の除去は大気開放状態で行う。そして、ステップS 4に進む。

[0052] ステップS 4の生成物焼成工程では、ステップS 4で得られた生成物を焼成する。焼成工程は、生成物に残存するおそれがある溶媒成分を完全に除去することが好ましいことから、段階的に行うことが好ましい。本実施形態では、900℃未満の温度で生成物を一旦仮焼成して得られた仮焼成体をメノウ鉢ですり潰して細かく粉砕する。粉砕された仮焼成体を所定量秤量してダイス（錠剤成型器）に充填し加圧成型して成型体を得る。得られた成型体を本焼成時に組成が変化しないように、酸化マグネシウム製のルツボに入れ、同じく酸化マグネシウム製の蓋でルツボを蓋して例えば900℃以上1000℃未満の温度で本焼成を行って固体電解質を得る。

[0053] 上記第1実施形態の固体電解質の製造方法によれば、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶質である第1電解質31と、イオン伝導性の非晶質である第2電解質32とを含む固体電解質が得られる。固体電解質（固体電解質層3）は、第1電解質31を含む第1の部分3Aに第2電解質32を含む第2の部分3Bが接続された構成となることから、複数の結晶質を直接接合する構成とするよりも、それぞれの結晶界面に生ずる抵抗を減ずる効果が

得られ、高温の焼結を行わずとも高いイオン伝導性を有する固体電解質を実現あるいは製造することができる。

[0054] また、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶のうちZrの一部が、原子結晶半径が78 pm以上のNb、Ta、Sb、Biのうち少なくとも2種の金属元素によって置換される。第2電解質32にも上記金属元素が含まれることから、上記金属元素の固体電解質における濃度は、結晶質である第1電解質31よりも非晶質である第2電解質32のほうが大きくなる。したがって、第1電解質31と第2電解質32との間で上記金属元素の濃度勾配が生ずる。ゆえに、第1電解質31と第2電解質32との境界では上記金属元素の濃度が連続的に変化することから、透過型電子顕微鏡などの手法で確認可能な第1電解質31と第2電解質32の境界は不明確になる。言い換えれば、第1電解質31と第2電解質32の境界が明確である場合に比べて、第1電解質31と第2電解質32との間における電荷の移動がスムーズに行われ、このような固体電解質を用いれば優れたイオン伝導性を有する固体電解質層3を形成することができる。

[0055] このように優れたイオン伝導性を有する固体電解質層3を備えたリチウムイオン電池10は、優れた電池特性（充放電特性）を有する。また、集電体1を正極側とし、集電体1上に正極活物質材料を用いて活物質層2を形成し、金属リチウムを用いて固体電解質層3上に電極4を形成して負極とすれば、優れた電池特性を有すると共に、大容量のリチウムイオン電池10が得られる。

[0056] なお、上記固体電解質の製造方法において、原子結晶半径が78 pm以上の金属元素であるNb、Ta、Sb、Biのうち、Nb、Ta、Sbの中から選択することが、第2電解質32の非晶質形成能力に優れている点で好ましい。また、原子結晶半径がBi（117 pm）より大きな金属元素は、ガーネット型またはガーネット類似型の結晶構造においてZrを置換し難いため、Biと同じまたはBiよりも原子結晶半径が小さい金属元素を選ぶことが好ましい。

[0057] (第2実施形態)

次に、第2実施形態の固体電解質とその製造方法について、図4～図6を参照して説明する。図4は第2実施形態の固体電解質層の構成を示す模式図、図5は第2実施形態の固体電解質の製造方法を示すフローチャート、図6は第2実施形態の固体電解質の製造方法を示す概略断面図である。第2実施形態の固体電解質は、第1実施形態の固体電解質に第3電解質を加えたものであり、第1実施形態と同じ構成には同じ符号を付して詳細な説明は省略する。

[0058] 図4に示すように、本実施形態の固体電解質層3Xは、結晶質の第1電解質31を含む第1の部分3Aと、非晶質の第2電解質32を含む第2の部分3Bと、非晶質の第3電解質33を含む第3の部分3Cとを少なくとも有している。言い換えれば、上記第1実施形態の固体電解質層3において空隙であった第3の部分3Cに第3電解質33が充填された構成となっている。

[0059] 第3電解質33は、上述した第1電解質31や第2電解質32の電解質材料を用いることができるが、特に、融点が900℃未満であることが好ましい。具体的には、イオン伝導性を有し、室温で非晶質である材料が好ましく、例えば、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_3\text{BO}_3$ などのLi、Bを含むリチウム複合酸化物が挙げられる。

[0060] Li_3BO_3 のイオン伝導率は、およそ $6.0 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ であり、融点はおおよそ820℃である。 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_4\text{SiO}_4$ のイオン伝導率は、およそ $4.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、融点はおおよそ720℃である。 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_3\text{PO}_4$ のイオン伝導率は、およそ $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であり、融点はおおよそ850℃である。 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ のイオン伝導率は、およそ $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であり、融点はおおよそ700℃である。 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_3\text{BO}_3$ 系である $\text{Li}_{2.2}\text{C}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{O}_3$ のイオン伝導率は、およそ $8.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であり、融点は685℃である。

[0061] 図5に示すように、本実施形態の固体電解質（固体電解質層3X）の製造

方法は、上記第1実施形態のステップS1～ステップS4に加えて、第3電解質添加工程（ステップS5）を有している。以下、第1実施形態に対して付加されたステップS5について説明する。

[0062] ステップS5の第3電解質添加工程では、まず、第3電解質33の粉体を用意する。そして、図6に示すように、ステップS4にて本焼成された後の焼結体3Pに、所定量の第3電解質33の粉体を秤量して載置する。第3電解質33の粉体が載置された焼結体3Pを、電気マッフル炉に入れて第3電解質33の融点以上であって本焼成の温度である900℃よりも低い温度で加熱し、第3電解質33の粉体を溶融させる。焼結体3Pは空隙を有する嵩密度が50%～70%程度の多孔体であって、空隙は内部で連通していることから、第3電解質33の融液は毛細管現象により焼結体3Pの空隙に浸み込む。そして、室温まで急激に冷却することで、融液が固化して、空隙に非晶質の第3電解質33が充填された固体電解質層3Xが形成される。

[0063] 焼結体3Pにおける嵩密度（空隙を除いた全体積に占める固形分の割合）は、焼結体3Pの重量を焼結体3Pの体積に比重を乗じた値で除することで求めることができる。嵩密度が分かれば空隙の体積を求めることができることから、空隙を埋めるために必要な第3電解質33の所定量も予め算出することができる。

[0064] なお、焼結体3Pに含まれる空隙のすべてを第3電解質33で埋めることが好ましいが、必ずしもすべての空隙を埋める必要はなく、部分的に空隙が残っていてもよい。

[0065] 上記第2実施形態の固体電解質層3Xとその製造方法によれば、上記第1実施形態において空隙であった第3の部分3Cに第3電解質33を充填することによって、結晶質の第1電解質31を有効に利用してイオン伝導性をさらに向上させることができる。また、このような固体電解質層3Xを用いてリチウムイオン電池10を構成すれば、より優れた電池特性（充放電特性）を有するリチウムイオン電池10を提供することができる。

[0066] なお、第1電解質31及び第2電解質32を含む焼結体3Pに第3電解質

33を添加する方法は、第3電解質33の融液を浸み込ませる方法に限定されない。例えば、焼結体3Pを再びメノウ鉢に入れてすり潰し、第3電解質33の粉体と混ぜ合わせて混合物を得る。得られた混合物をダイス（錠剤成型器）に入れて加圧成型して成型体を形成し、成型体を第3電解質33の融点未満の温度で焼成して冷却することにより、固体電解質の成型体である固体電解質層3Xを製造してもよい。これによれば、第3電解質33の融点未満の温度で焼成するので、熱処理を施してもLiが成型体から抜け難くなる。

[0067] また、第3電解質33の粉体を混ぜ合わせる場合、焼結体3Pの粉体に対する第3電解質33の体積比率が36%～75%程度となるように混合することが好ましい。第3電解質33の体積比率（添加比率）が上記範囲にあるとき、固体電解質内部における第1電解質31及び第2電解質32の複合体の粒子間の平均距離が、第1電解質31及び第2電解質32の複合体のメジアン径よりも大きくなるように配置され、それらの粒子間に第3電解質33が挟持されることで高いイオン伝導率が得られ易くなる。

[0068] <第1電解質の製造方法>

上記第1実施形態及び上記第2実施形態の固体電解質におけるガーネット型またはガーネット類似型の第1電解質31の形成方法は、湿式法であることに限定されない。固相合成法や、ゾルゲル法、金属有機化合物分解法（MOCVD; Metal Organic Decomposition法）といった各種溶液法など望ましい適用形態に合わせて様々な合成方法を適用することができる。

[0069] 以下、固相合成法によってガーネット型またはガーネット類似型結晶粒子を合成する手法の例について説明する。

[0070] ガーネット型またはガーネット類似型結晶粒子を固相合成法で得るためには、リチウムを含む化合物の少なくとも1種と、ジルコニウムを含む化合物の少なくとも1種と、ランタンを含む化合物の少なくとも1種とが用いられ、さらにニオブ、タンタル、アンチモン、ビスマスの中から選ばれた少なくとも2種を所定の比率となるように秤量して混合したものを出発原料として

、大気下やアルゴン－酸素混合気などの少なくとも酸素ガスが存在する雰囲気中で加熱することによって合成することができる。

[0071] リチウムを含む原料としては、例えば、 Li_2O 、 Li_2O_2 などの酸化物、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 LiNO_3 などのオキソ酸塩類、 LiOH などの水酸化物、 LiCH_3COO などの有機酸塩類、 LiF などのハロゲン化物、 Li_3N などの無機化合物、リチウム金属、リチウム合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのリチウムを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともリチウムを含み、リチウム以外の元素を一種以上含む Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 などの複酸化物も使用することができるが、なかでも Li_2CO_3 が特に好ましい。

[0072] ランタンを含む原料としては、例えば、 La_2O_3 などの酸化物、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 LaCO_3OH 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ などのオキソ酸塩類、 $\text{La}(\text{OH})_3$ などの水酸化物、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ などの有機酸塩類、 LaF_3 などのハロゲン化物、 LaC_2 、 La_2C_3 、 LaN などの無機化合物、ランタン金属、ランタン合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのランタンを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともランタンを含み、ランタン以外の元素を一種以上含む La_2ZrO_7 、 $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ などの複酸化物も使用することができるが、中でも La_2O_3 が特に好ましい。

[0073] ジルコニウムを含む原料としては、例えば、 ZrO_2 などの酸化物、 ZrCO_3 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZrOSO_4 などのオキソ酸塩類、 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ などの水酸化物、 $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_4$ などの有機酸塩類、 ZrOCl_2 などのハロゲン化物、 ZrC 、 ZrN などの無機化合物、ジルコニウム金属、ジルコニウム合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのジルコニウムを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元

素のうち、少なくともジルコニウムを含み、ジルコニウム以外の元素を一種以上含む Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの複酸化物も使用することができるが、中でも ZrO_2 が特に好ましい。

[0074] ニオブを含む原料としては、例えば、 Nb_2O_5 などの酸化物、 $\text{Nb}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$ などのオキソ酸塩類、 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 、 NbO_2OH などの水酸化物、 NbCl_5 などのハロゲン化物、 NbC 、 NbN 、 NbSe_3 などの無機化合物、ニオブ金属、ニオブ合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのニオブを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともニオブを含み、ニオブ以外の元素を一種以上含む LiNbO_3 、 $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ などの複酸化物なども使用することができるが、中でも Nb_2O_5 が特に好ましい。

[0075] タンタルを含む原料としては、例えば、 Ta_2O_5 などの酸化物、 $\text{Ta}_2(\text{CO}_3)_5$ 、 $\text{TaO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$ などのオキソ酸塩類、 $\text{Ta}(\text{OH})_5$ 、 TaO_2OH などの水酸化物、 TaCl_5 などのハロゲン化物、 TaC 、 TaN 、 TaSe_3 などの無機化合物、タンタル金属、タンタル合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのタンタルを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともタンタルを含み、タンタル以外の元素を一種以上含む LiTaO_3 、 $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ などの複酸化物なども使用することができるが、中でも Ta_2O_5 が特に好ましい。

[0076] アンチモンを含む原料としては、例えば、 Sb_2O_3 などの酸化物、 $\text{Sb}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{HCO}_3)_5$ 、 $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ などのオキソ酸塩類、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ などの水酸化物、 SbCl_5 などのハロゲン化物、 SbC 、 SbN 、 Sb_2Se_3 などの無機化合物、アンチモン金属、アンチモン合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのアンチモンを含む原料を複数種組み合わせ用いてもよい。さらにガーネッ

ト型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともアンチモンを含み、アンチモン以外の元素を一種以上含む LiSbO_3 、 $\text{La}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ などの複酸化物なども使用することができるが、中でも Sb_2O_3 が特に好ましい。

[0077] ビスマスを含む原料としては、例えば、 Bi_2O_3 などの酸化物、 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})\text{O}$ 、 $\text{BiO}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})$ 、 $4\text{BiN}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$ 、 $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などのオキソ酸塩類、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ などの水酸化物、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_7$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ などの有機酸塩類、 BiF_3 、 BiI_3 などのハロゲン化物、 BiN 、 BiP などの無機化合物、リチウム金属、リチウム合金などを所望の製造方法に合わせていずれも好適に用いることができる。また必要に応じてこれらのビスマスを含む原料を複数種組み合わせて用いてもよい。さらにガーネット型またはガーネット類似型結晶の構成元素のうち、少なくともビスマスを含み、ビスマス以外の元素を一種以上含む $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ などの複酸化物も使用することができるが、なかでも Bi_2O_3 が特に好ましい。

[0078] 上記に例示した各原料の粉体を用いて、例えば $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 0.5$) を満たすよう秤量し混合する。この時、原料の粉体の粒径や粒度分布に特に制限はなく、粒子の粒径をそろえる整粒を行ったものや、あらかじめ乾燥雰囲気で粒子表面吸着水を取り除く処理を行ったものを用いてもよい。秤量作業は必要に応じて乾燥雰囲気中や不活性雰囲気中に行ってもよい。また上記組成式中のリチウムは高温焼成時に脱離することがあるため、焼成条件にあわせてあらかじめ理論組成比よりも 0.05%~20% 程度過剰量添加してもよい。

[0079] 固相合成法によるガーネット型またはガーネット類似型結晶を合成する次の工程として、秤量し混合した原料粉末の固相反応を促進し均一性を高めるために、粒子間が密着するよう固形状に成型する作業を行ってもよい。成型される形状や方法は特に限定されず、例えばダイス（錠剤成型器）によるプレス加工や、CIP (Cold Isostatic Pressing) などを利用した公知の方法

を用いることができる。また成型性を補助する目的で、高分子からなるいわゆるバインダーを適宜添加してもよい。

[0080] 原料を混合した粉末、または原料粉末成型体の熱処理は所望の焼結密度、結晶性に応じて540℃～1300℃の温度範囲で行われる。熱処理工程時の雰囲気は特に限定されないが、少なくとも一定時間は大気や酸素を含む混合気のもとで行われることが好ましい。また添加材や元素の脱離反応の制御を目的として一定時間、または一定の温度範囲で不活性ガス雰囲気において処理を行うこともできる。

[0081] <リチウムイオン電池の製造方法>

上記第1実施形態または上記第2実施形態の固体電解質を用いて、リチウムイオン電池10を製造する方法としては、種々の方法が考えられる。以下、各種の製造方法について概略を説明する。

[0082] <固相法>

材料として、活物質粒子、第1電解質31と第2電解質32の焼結体を粉碎した粒子、第3電解質33（必要に応じて導電助剤、バインダー、溶剤を含んでいてもよい）を準備する。上記の材料をメノウ鉢を用いて混合し、プレス成型（またはスラリー化してグリーンシート成型）を行い、（バインダーを用いた場合は脱脂工程を行ったのち）第3電解質33の融点未満の温度で熱処理を行って活物質合材を製造する。この場合の活物質合材は、図1に示した、リチウムイオン電池10における活物質層2と、図4に示した第2実施形態の固体電解質層3Xとが複合化したものである。得られた活物質合材に集電体1と電極4とを形成すればよい。

[0083] <湿式法>

材料として、活物質粒子を焼結した多孔体、第1電解質31及び第2電解質32の前駆体溶液、第3電解質33の前駆体溶液を準備する。第1電解質31及び第2電解質32の前駆体溶液を活物質粒子からなる上記多孔体内の空隙に充填して焼成した後、第3電解質33の前駆体溶液を充填して第3電解質33の融点未満で焼成する。つまり、図1に示した、リチウムイオン電

池 10 の活物質層 2 上に、各前駆体溶液を順次塗布して乾燥・焼成することにより、活物質層 2 と、図 4 に示した第 2 実施形態の固体電解質層 3 X とを複合化する方法である。

[0084] <湿式法と乾式法の併用>

材料として、活物質粒子を焼結した多孔体、第 1 電解質 3 1 及び第 2 電解質 3 2 の前駆体溶液、第 3 電解質 3 3 の粉体を準備する。第 1 電解質 3 1 及び第 2 電解質 3 2 の前駆体溶液を活物質粒子からなる多孔体内の空隙に充填して焼成した後、第 3 電解質 3 3 を溶融させた融液を含浸させ急冷する。つまり、図 1 に示した、リチウムイオン電池 10 の活物質層 2 上に、上記前駆体溶液を塗布して乾燥・焼成して得られた焼結体に、第 3 電解質 3 3 の融液を含浸させて急冷することにより、活物質層 2 と、図 4 に示した第 2 実施形態の固体電解質層 3 X とを複合化する方法である。

[0085] 上述した固相法において、第 3 電解質 3 3 を添加しなければ、活物質層 2 と第 1 実施形態の固体電解質層 3 とが複合化された活物質合材が得られる。また、湿式法において、材料としての第 3 電解質 3 3 を用意しなければ、活物質層 2 と第 1 実施形態の固体電解質層 3 とを複合化することができる。

[0086] 次に、固体電解質の実施例と比較例とを挙げて、その効果について具体的に説明する。

[0087] 1. 金属化合物溶液の調製例

<1 mol/kg 硝酸リチウムのブタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーを入れた試薬ビンに、リチウム源である金属化合物としての硝酸リチウム 1.3789 g、及びブタノール 18.6211 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて 30 分間攪拌し、硝酸リチウムを完全に溶解し、1 mol/kg 濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液を得た。

[0088] <1 mol/kg 硝酸ランタン・六水和物の 2-n-ブトキシエタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーを入れた試薬ビンに、ランタン源である金属

化合物としての硝酸ランタン 8.6608 g、及び 2-ブトキシエタノール 11.3392 g を秤量し、ホットプレート機能付きマグネチックスターラーを用いて、140℃にて30分間攪拌し、硝酸ランタン・六水和物を完全に溶解し、室温まで徐冷し、1 mol/kg 濃度の硝酸ランタン・六水和物の 2-n-ブトキシエタノール溶液を得た。

[0089] <1 mol/kg ジルコニウム-n-ブトキシのブタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーバーを入れた試薬ビンに、ジルコニウム源である金属化合物としてのジルコニウム-n-ブトキシド 3.8368 g、及びブタノール 6.1632 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、1 mol/kg 濃度のジルコニウム-n-ブトキシドのブタノール溶液を得た。

[0090] <1 mol/kg ニオブペンタエトキシドの 2-n-ブトキシエタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーバーを入れた試薬ビンに、ニオブ源である金属化合物としてのニオブペンタエトキシド 3.1821 g、及び 2-n-ブトキシエタノール 6.8179 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、1 mol/kg 濃度のニオブペンタエトキシドの 2-ブトキシエタノール溶液を得た。

[0091] <1 mol/kg アンチモントリー-n-ブトキシドの 2-n-ブトキシエタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーバーを入れた試薬ビンに、アンチモン源である金属化合物としてのアンチモントリー-n-ブトキシド 3.4110 g、及び 2-n-ブトキシエタノール 6.5890 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、1 mol/kg 濃度のアンチモントリー-n-ブトキシドの 2-ブトキシエタノール溶液を得た。

[0092] <1 mol/kg タantalペンター-n-ブトキシドの 2-n-ブトキシエタノール溶液の調製>

マグネチックスターラーを入れた試薬ビンに、タンタル源である金属化合物としてのタンタルペンター n -ブトキシド 5.4640 g、及び2- n -ブトキシエタノール 4.5360 gを秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、1 mol/kg濃度のタンタルペンター n -ブトキシドの2-ブトキシエタノール溶液を得た。

[0093] 2. 固体電解質前駆体溶液の調製例

[実施例1]

実施例1では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、1 mol/kg濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液 6.7500 g、1 mol/kg濃度の硝酸ランタン・六水和物の2- n -ブトキシエタノール溶液 3.0000 g、1 mol/kg濃度のジルコニウム- n -ブトキシドのブタノール溶液 1.7500 g、1 mol/kg濃度のニオブペンタエトキシドの2- n -ブトキシエタノール溶液 0.2500 g、及び1 mol/kg濃度のタンタルペンター n -ブトキシドの2- n -ブトキシエタノール溶液 0.2500 gを秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。

[0094] [実施例2]

実施例2では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、1 mol/kg濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液 6.7500 g、1 mol/kg濃度の硝酸ランタン・六水和物の2- n -ブトキシエタノール溶液 3.0000 g、1 mol/kg濃度のジルコニウム- n -ブトキシドのブタノール溶液 1.7500 g、1 mol/kg濃度のニオブペンタエトキシドの2- n -ブトキシエタノール溶液 0.2500 g、及び1 mol/kg濃度のアンチモントリー n -ブトキシドの2- n -ブトキシエタノール溶液 0.2500 gを秤量し、マグネ

チックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。

[0095] [実施例3]

実施例3では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、1mol/kg濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液6.7500g、1mol/kg濃度の硝酸ランタン・六水和物の2-*n*-ブトキシエタノール溶液3.0000g、1mol/kg濃度のジルコニウム-*n*-ブトキシドのブタノール溶液1.7500g、1mol/kg濃度のタンタルペンター-*n*-ブトキシドの2-*n*-ブトキシエタノール溶液0.2500g、及び1mol/kg濃度のアンチモントリー-*n*-ブトキシドの2-*n*-ブトキシエタノール溶液0.2500gを秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。

[0096] [実施例4]

実施例4では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、1mol/kg濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液6.7500g、1mol/kg濃度の硝酸ランタン・六水和物の2-*n*-ブトキシエタノール溶液3.0000g、1mol/kg濃度のジルコニウム-*n*-ブトキシドのブタノール溶液1.7500g、1mol/kg濃度のニオブペンタエトキシドの2-*n*-ブトキシエタノール溶液0.2500g、及び1mol/kg濃度のタンタルペンター-*n*-ブトキシドの2-*n*-ブトキシエタノール溶液0.2500g、並びに1mol/kg濃度のアンチモントリー-*n*-ブトキシドの2-*n*-ブトキシエタノール溶液0.2500gを秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて30分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。

[0097] [比較例 1]

比較例 1 では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、 1 mol/kg 濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液 6.7500 g 、 1 mol/kg 濃度の硝酸ランタン・六水和物の 2-*n*-ブトキシエタノール溶液 3.0000 g 、 1 mol/kg 濃度のジルコニウム-*n*-ブトキシドのブタノール溶液 1.7500 g 、及び 1 mol/kg 濃度のニオブペンタエトキシドの 2-*n*-ブトキシエタノール溶液 0.2500 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて 30 分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。つまり、比較例 1 の固体電解質前駆体溶液は、4 種の金属元素 (Nb、Ta、Sb、Bi) のうち Nb だけを含んだものである。

[0098] [比較例 2]

比較例 2 では、固体電解質前駆体溶液として $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を調製する。

上述した金属化合物溶液のうちから、 1 mol/kg 濃度の硝酸リチウムのブタノール溶液 6.7500 g 、 1 mol/kg 濃度の硝酸ランタン・六水和物の 2-*n*-ブトキシエタノール溶液 3.0000 g 、 1 mol/kg 濃度のジルコニウム-*n*-ブトキシドのブタノール溶液 1.7500 g 、 1 mol/kg 濃度のニオブペンタエトキシドの 2-*n*-ブトキシエタノール溶液 0.2500 g 、及びシリコン源である金属化合物として 1 mol/kg 濃度のシリコンペンタエトキシドの 2-*n*-ブトキシエタノール溶液 0.2500 g を秤量し、マグネチックスターラーを用いて、室温にて 30 分間攪拌し、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{Si}_{0.25}\text{O}_{12}$ 前駆体溶液を得た。つまり、比較例 2 の固体電解質前駆体溶液は、金属元素として 5 族元素のうち第 5 周期の Nb と、14 族元素のうち第 3 周期の Si とが含まれるものである。なお、Si の原子結晶半径は、 40 pm である。

[0099] 3. 固体電解質の合成及び焼成

内径 ϕ 50 mm $\times$ 高さ 20 mmのチタン製シャーレを用意し、実施例 1～4、及び比較例 1，2 の上記固体電解質前駆体溶液をそれぞれチタン製シャーレに入れ、ホットプレート上に置く。ホットプレートの温度を 180℃に設定し、60 分間、溶媒乾燥を行う。続いて、ホットプレートの温度を 360℃に設定し、30 分間、大部分の有機分を燃焼分解する。最後に、ホットプレートの温度を 540℃に設定し、60 分間、残有機分を燃焼分解させる仮焼成を行った。得られた仮焼成体があるチタン製シャーレをホットプレート上に置いたまま、ホットプレートを室温まで徐冷する。そして、各仮焼成体を取り出し、メノウ鉢に移してすり潰し粉碎する。

[0100] 粉碎した仮焼成体を 0.2000 g 秤量し、 ϕ 10 mm のダイス（錠剤成型器）に入れ、ハンディプレス機を用いて、50 kg N にて一軸プレスを行い、仮焼成体ペレットを作製する。

[0101] 実施例 1～4、及び比較例 1，2 の仮焼成体ペレットを酸化マグネシウム製のルツボに入れ、上から酸化マグネシウム製の蓋をした上で、電気マッフル炉に入れ、900℃にて 12 時間焼成を行う（本焼成）。室温まで徐冷した後、電気マッフル炉から酸化マグネシウム製のルツボを取り出す。酸化マグネシウム製のルツボから本焼成した、実施例 1～4、及び比較例 1，2 の固体電解質のペレットを取り出す。

[0102] [実施例 5]

実施例 5 では、実施例 1 の固体電解質前駆体溶液を出発原料として、900℃ 12 時間焼成して得られた固体電解質のペレットをメノウ鉢にて粉碎して、粉碎後のメジアン径がおよそ 6.2 μ m の粒子状電解質を得た。この粒子状電解質を 0.1500 g 秤量し、これに Li_3BO_3 （ホウ酸三リチウム）の粉体 0.0500 g を加える。 Li_3BO_3 （ホウ酸三リチウム）の粉体における粒子のメジアン径はおよそ 6.0 μ m である。これらの粉体をメノウ鉢に移し、ヘキサンを 0.2 ml 加え、ヘキサンが完全に揮発するまで、よく混合を行う。混合した粉体を ϕ 10 mm のダイス（錠剤成型器）に入れ、ハンディプレス機を用いて、50 kg N にて一軸プレスを行って再びペレッ

ト化する。φ 13 mmの純金製皿の上に当該ペレットを置き、800℃に予熱しておいた電気マuffle炉に入れ、10分間加熱処理した後、急速冷却を行って実施例5の固体電解質のペレットを得た。

[0103] 4. 実施例1～5、及び比較例1, 2の固体電解質のペレットの評価

本焼成(900℃12時間)した後の各固体電解質のペレットの直径、及び厚みを、デジタルノギス(ミットヨ製CD67-S15PS)を用いて測定した。また、重量に関しては、分析用天秤(メトラー・トレド製ME204T)を用いて、0.1mgの単位で測定した。これらの値から、嵩密度を求めた。

[0104] また、X線回折装置(フィリップス製MRD)を用いて各固体電解質のペレットの測定を行い、結晶相の確認を行った。

[0105] さらに、インピーダンス測定装置(ソーラトロン製1260)を用いて、交流インピーダンス法にてインピーダンス測定を行い、生成物である固体電解質のバルク、粒界、及び総リチウムイオン伝導率を求めた。具体的には、最初に、固体電解質のペレットの表裏両面にスパッタにてφ8mmの金(Au)を蒸着し、非活性化電極を作製し、交流インピーダンス測定を行い、続いて、スパッタした金(Au)電極上に、リチウムメタル箔を固体電解質のペレットの表裏両面共に押し当て、活性化電極での交流インピーダンス測定を行った。

[0106] 5. 評価結果

図7は実施例1～実施例5のX線回折強度の測定結果を示すグラフ、図8は比較例1, 2のX線回折強度の測定結果を示すグラフ、図9は実施例1～5及び比較例1, 2の固体電解質のX線回折による解析結果を示す表である。なお、図7において、グラフに付した符号a～eは、実施例1～実施例5に対応するグラフを指すものである。同様に、図8において、グラフに付した符号aは比較例1に対応するグラフを指し、符号bは比較例2に対応するグラフを指すものである。

[0107] 図7及び図8に示すように、実施例1～5及び比較例1の固体電解質から

は、ジルコン酸ランタンリチウムの回折ピークのみが観測された。また、Nb、Ta、Sbの中から選ばれてドーピングされた金属元素を含むジルコン酸ランタンリチウムの回折ピークは観測されない。夾雑物の生成を示す夾雑相に係る回折ピークも観測されない。ドーピングされた金属元素は、主に非晶質の第2電解質32に含まれると考えられる。

[0108] これに対して、図8に示すように、原子結晶半径が78 pm以下であるシリコンを添加した比較例2の固体電解質からは、ジルコン酸ランタンリチウムの回折ピークだけでなく、ガーネット型の結晶構造からリチウムが脱離したことを示す $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が観測された。また、シリコンとの化合物である Li_4SiO_4 の回折ピークが観測された。原子結晶半径が78 pmを下回る金属元素であるSiは、ガーネット型の結晶構造における48gサイトを置換せず、粒界で結晶が析出してガーネット型の結晶構造からリチウムを奪って複酸化物を形成することを示唆している。

[0109] すなわち、図9に示すように、実施例1～5及び比較例1の固体電解質は、共にガーネット型またはガーネット類似型のジルコン酸ランタンリチウムを含むものであって、夾雑相は無い。比較例2の固体電解質の主相は、ガーネット型またはガーネット類似型のジルコン酸ランタンリチウムを含んでいるものの、リチウムを含まない複酸化物の結晶を有している。またシリコンの複酸化物を含む夾雑相を有している。

[0110] 図10は実施例1～5及び比較例1, 2の固体電解質のペレットにおけるリチウムイオン伝導率の測定結果及び嵩密度を示す表である。

図10に示すように、実施例1～5のバルクのリチウムイオン伝導率(S/cm)は、 10^{-4} あるいは 10^{-5} オーダーであり、比較例1, 2と比較しても遜色がない。一方で、実施例1～4における粒界のリチウムイオン伝導率(S/cm)は、 10^{-4} オーダーであり、実施例5では 10^{-3} オーダーとなっている。これに対して、比較例1, 2における粒界のリチウムイオン伝導率(S/cm)は、 10^{-5} あるいは 10^{-6} オーダーとなっている。したがって、実施例1～5における総リチウムイオン伝導率(S/cm)は、 10^{-4} あるい

は 10^{-5} オーダーであるのに対して、比較例 1, 2 の総リチウムイオン伝導率 (S/cm) は、 10^{-5} から 10^{-6} オーダーとなっている。つまり、実施例 1 ~ 5 は、粒界におけるリチウムイオン伝導率 (S/cm) が向上して、比較例 1, 2 よりも総リチウムイオン伝導率が改善されている。

[0111] 実施例 1 ~ 5 では、ドーピングされた Nb、Ta、Sb のうちガーネット型またはガーネット類似型の結晶構造における 48g サイトを置換する金属元素が、いずれも立方晶の生成を促進する効果を有する。そして、バルクのイオン伝導率の発現に寄与すると共に、同一サイトにおいて競合する金属元素を添加することにより、第 1 電解質 31 と第 2 電解質 32 との間で当該金属元素の濃度勾配が生じ、第 1 電解質 31 と第 2 電解質 32 の複合体内における粒界抵抗の減少に寄与すると考えられる。実施例 5 では、第 3 電解質 33 を添加したことにより、第 1 電解質 31 と第 2 電解質 32 との複合体粒子が分散して、粒子界面に発生する抵抗が極めて小さくなり、総イオン伝導率が改善したと考えられる。

[0112] 比較例 2 の固体電解質は、原子結晶半径が 78 pm を下回る Si がドーピングされたものであるが、原子結晶半径が 40 pm の Si はガーネット型の結晶構造における 48g サイトを置換せず、ガーネット型の結晶構造からリチウムを奪って複酸化物を形成したことから、比較例 1 よりも粒界抵抗が上昇して粒界のイオン伝導率が低下したと考えられる。

[0113] また、比較例 1, 2 の固体電解質のペレットにおける嵩密度は 50% 未満であるのに比べて、実施例 1 ~ 4 の固体電解質のペレットの嵩密度は 70% ~ 78% 程度となっている。また、第 3 電解質 33 が充填された実施例 5 の固体電解質のペレットの嵩密度は 98% 程度となっている。つまり、比較例 1, 2 よりも実施例 1 ~ 4 の方が結晶質である第 1 電解質 31 が有効に利用され、さらに実施例 5 の方がより有効に利用されていると推察される。

[0114] 本発明は、上記した実施形態に限られるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う固体電解質及び該固体電解質を適用す

るリチウムイオン電池もまた本発明の技術的範囲に含まれるものである。

[0115] (変形例1) 第5周期以上の5族元素または第5周期以上の15族元素の中から選ばれる金属元素は、Nb、Ta、Sb、Biの中から選ばれる2種または3種に限定されず、4種であってもよい。

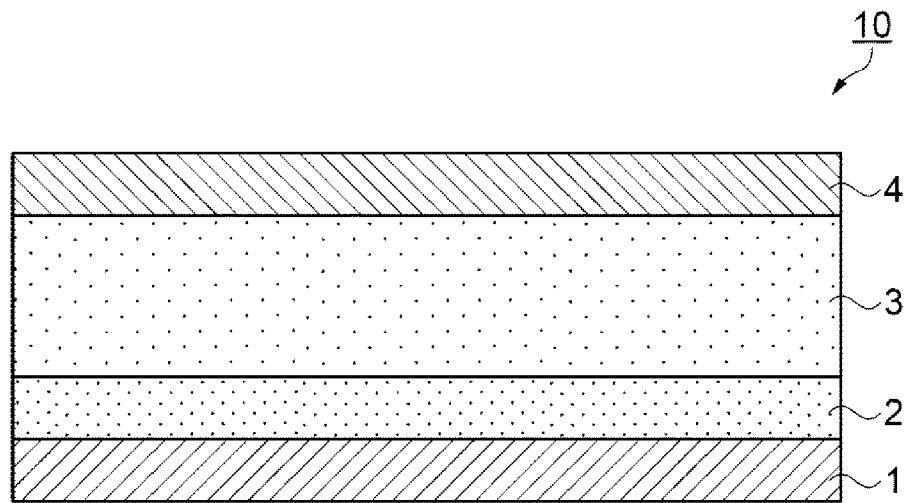
符号の説明

[0116] 1…集電体、2…活物質層、3, 3X…固体電解質層、4…電極、10…リチウムイオン電池、31…第1電解質、32…第2電解質、33…第3電解質。

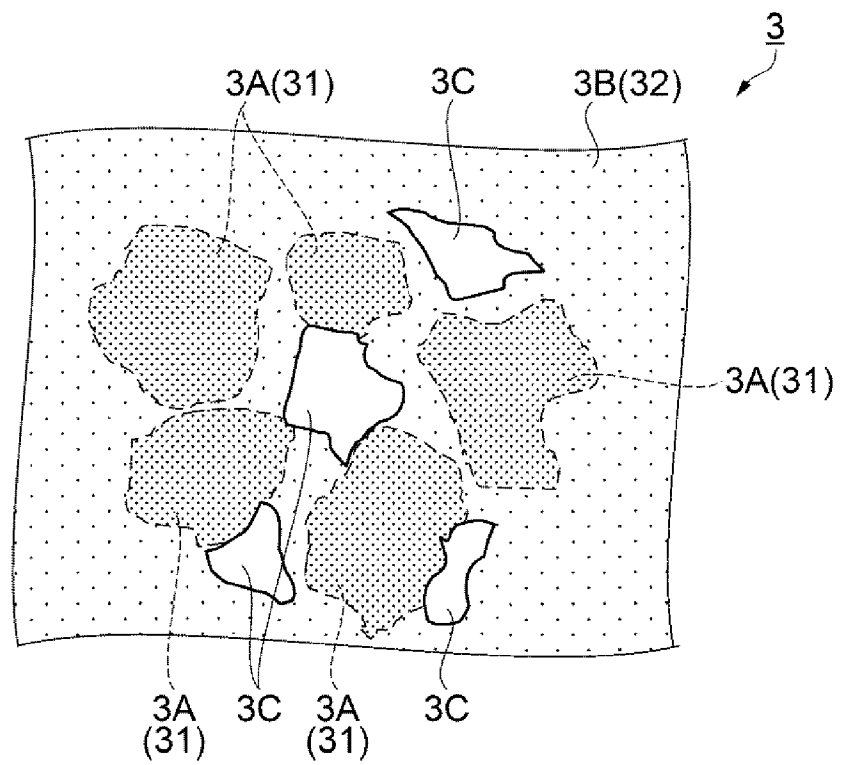
請求の範囲

- [請求項1] リチウム複合金属化合物を含む第1電解質と、
 Liと、第5周期以上の5族元素または第5周期以上の15族元素
 の中から選ばれる少なくとも2種の金属元素を含む第2電解質と、を
 備えたことを特徴とする固体電解質。
- [請求項2] 前記金属元素の原子結晶半径が78 pm以上であることを特徴とする
 請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項3] 前記第1電解質は、Li、La、Zrを含むリチウム複合金属化合物であり、
 前記金属元素がNb、Ta、Sb、Biの中から2種選ばれることを
 特徴とする請求項2に記載の固体電解質。
- [請求項4] 前記第1電解質は、Li、La、Zrを含むリチウム複合金属化合物であり、
 前記金属元素がNb、Ta、Sb、Biの中から3種選ばれることを
 特徴とする請求項2に記載の固体電解質。
- [請求項5] Li、Bを含む酸化物からなる非晶質の第3電解質を含むことを特徴
 とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の固体電解質からなる固体電
 解質層と、
 前記固体電解質層の一方の面に設けられた電極と、
 前記固体電解質層の他方の面に設けられた集電体と、を備えたこと
 を特徴とするリチウムイオン電池。
- [請求項7] 前記電極が金属リチウムからなり、
 前記固体電解質層の他方の面と前記集電体との間に、Liを含む正
 極活物質層を備えたことを特徴とする請求項6に記載のリチウムイ
 オン電池。

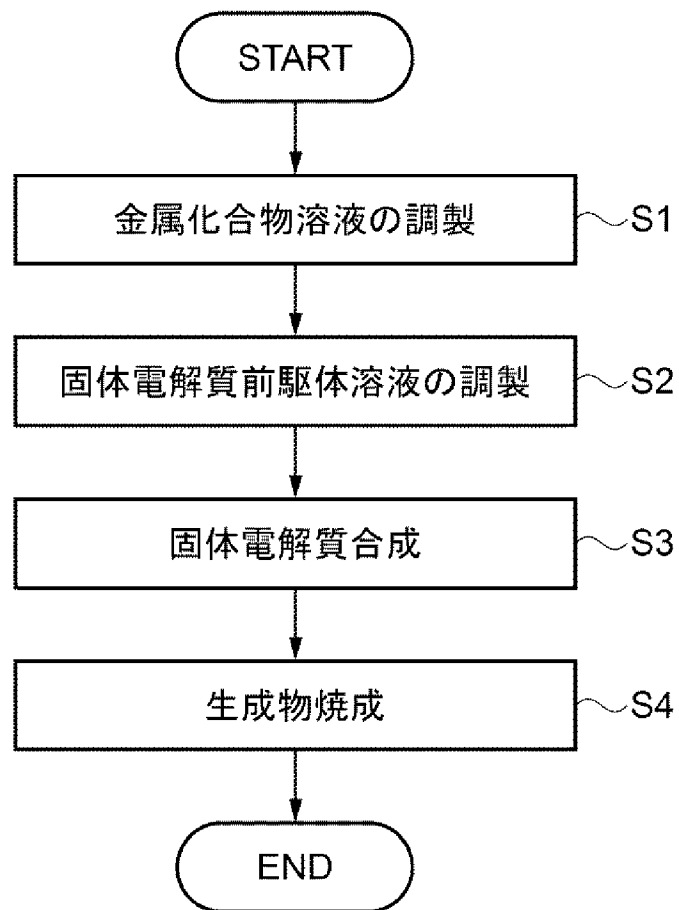
[図1]



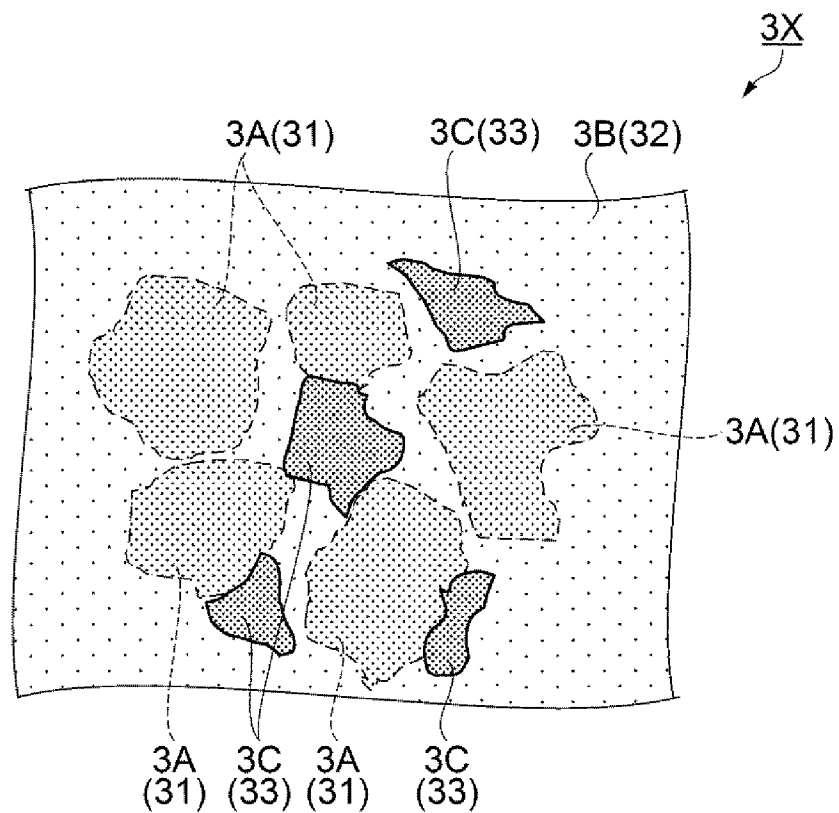
[図2]



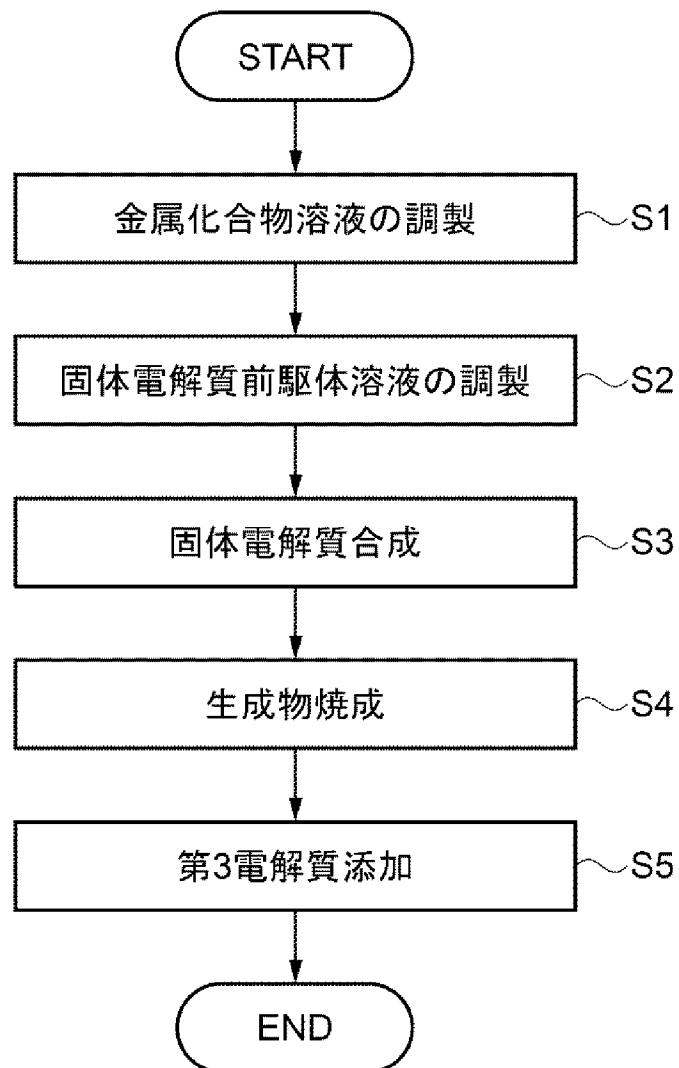
[図3]



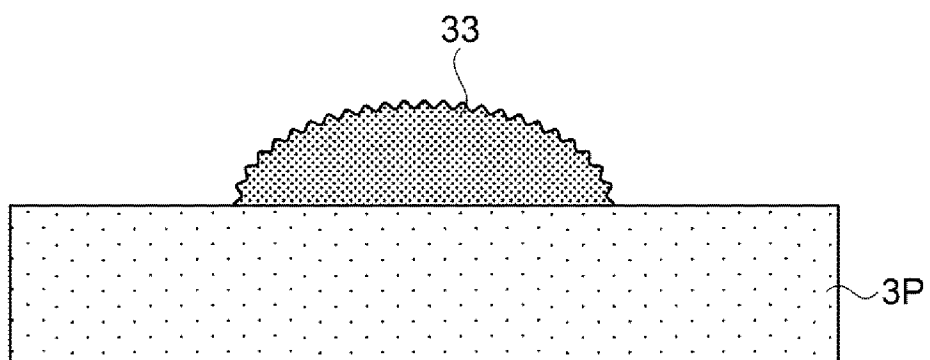
[図4]



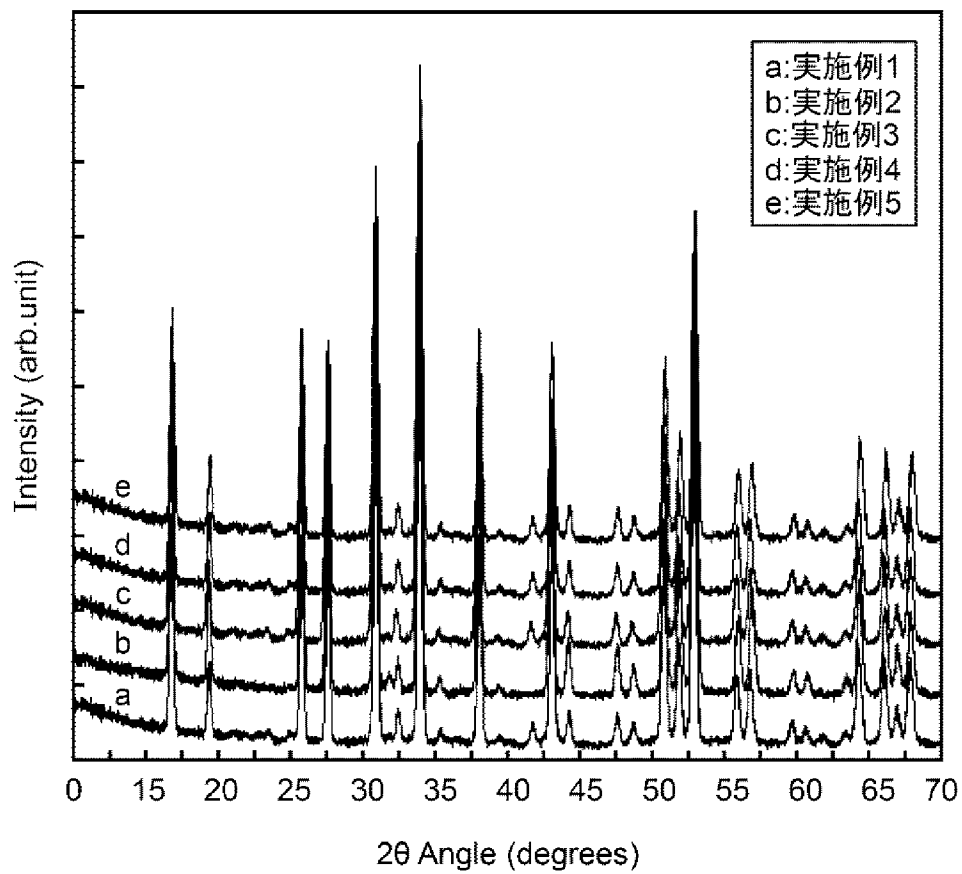
[図5]



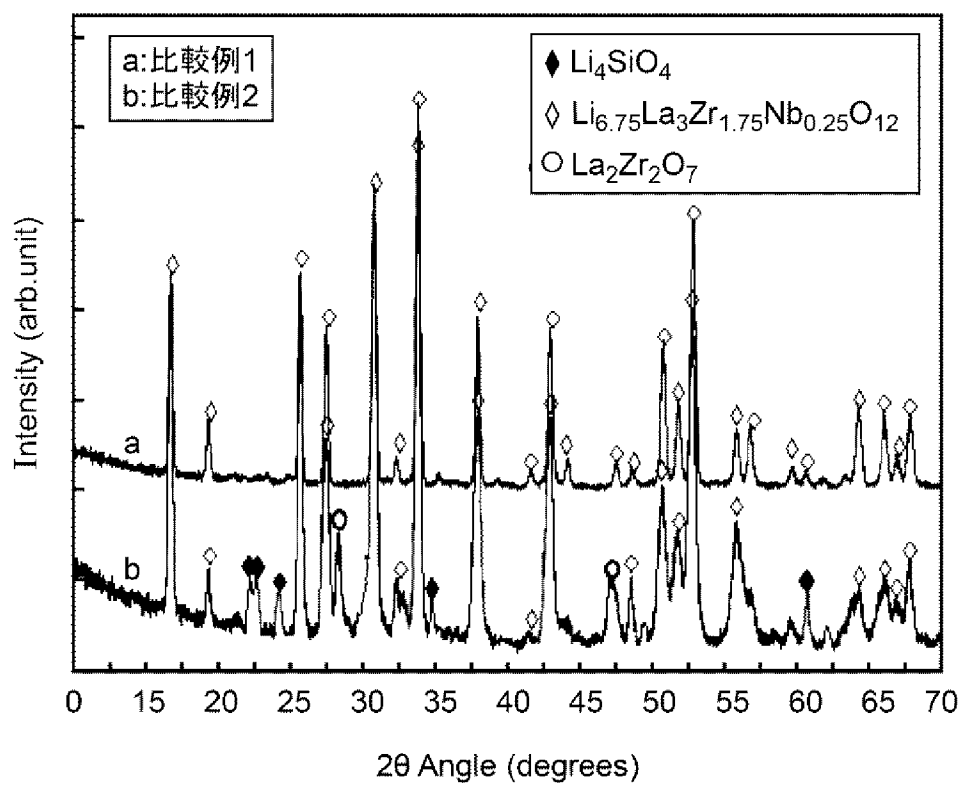
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]

	XRD解析相	
	主相	夾雑相
実施例1	ガーネット	なし
実施例2	ガーネット	なし
実施例3	ガーネット	なし
実施例4	ガーネット	なし
実施例5	ガーネット	なし
比較例1	ガーネット	なし
比較例2	ガーネット、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Li_4SiO_4

[図10]

	リチウムイオン伝導率 S/cm			嵩密度(%)
	バルク	粒界	総	
実施例1	2.1×10^{-4}	3.9×10^{-4}	1.3×10^{-4}	73.2
実施例2	1.1×10^{-4}	4.0×10^{-4}	8.6×10^{-5}	78.1
実施例3	1.7×10^{-4}	4.0×10^{-4}	1.2×10^{-4}	75.0
実施例4	8.7×10^{-5}	8.5×10^{-4}	7.9×10^{-5}	70.7
実施例5	2.3×10^{-4}	1.9×10^{-3}	2.1×10^{-4}	98.2
比較例1	1.4×10^{-4}	8.1×10^{-5}	5.1×10^{-5}	49.2
比較例2	2.6×10^{-5}	2.4×10^{-6}	2.2×10^{-6}	48.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/06(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(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)

H01B1/06-1/08, C04B35/50, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0585

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	WO 2014/038521 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 13 March 2014 (13.03.2014), claims; examples (Family: none)	1-4, 6 5, 7
X Y	JP 2015-048280 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 March 2015 (16.03.2015), claims; examples (Family: none)	1-4, 6 5, 7
X Y	JP 2015-050071 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 March 2015 (16.03.2015), claims; examples (Family: none)	1-4, 6 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
01 May 2017 (01.05.17)

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/JP2017/009778

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 2015-050072 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 March 2015 (16.03.2015), claims; examples (Family: none)	1-4, 6 5, 7
X Y A	Xia TONG et al., Highly Conductive Li Garnets by a Multielement Doping Strategy, Inorganic Chemistry, 2015, Vol.54, No.7, pp.3600-3607 EXPERIMENTAL SECTION, RESULTS AND DISCUSSION	1-3, 6 5, 7 4
Y	JP 2013-037992 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; examples (Family: none)	5, 7

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, C04B35/50(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(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. H01B1/06-1/08, C04B35/50, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0585

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)

CPlus/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 Y	WO 2014/038521 A1 (日本碍子株式会社) 2014.03.13 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7
X Y	JP 2015-048280 A (日本碍子株式会社) 2015.03.16 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

01.05.2017

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)

牟田 博一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3343

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 2015-050071 A (日本碍子株式会社) 2015.03.16 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7
X Y	JP 2015-050072 A (日本碍子株式会社) 2015.03.16 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7
X Y A	Xia TONG et al., Highly Conductive Li Garnets by a Multielement Doping Strategy, Inorganic Chemistry, 2015, Vol.54, No.7, pp.3600-3607 EXPERIMENTAL SECTION, RESULTS AND DISCUSSION	1-3, 6 5, 7 4
Y	JP 2013-037992 A (株式会社豊田中央研究所) 2013.02.21 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	5, 7