

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/194290

発行日 令和3年4月30日(2021.4.30)

(43) 国際公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 1 G 25/00 (2006.01)</b>	C O 1 G 25/00	4 G O 4 8
<b>C O 1 G 35/00 (2006.01)</b>	C O 1 G 35/00	C 5 G 3 0 1
<b>H O 1 M 10/0562 (2010.01)</b>	H O 1 M 10/0562	5 H O 2 9
<b>H O 1 M 10/052 (2010.01)</b>	H O 1 M 10/052	5 H 1 2 6
<b>H O 1 B 1/06 (2006.01)</b>	H O 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

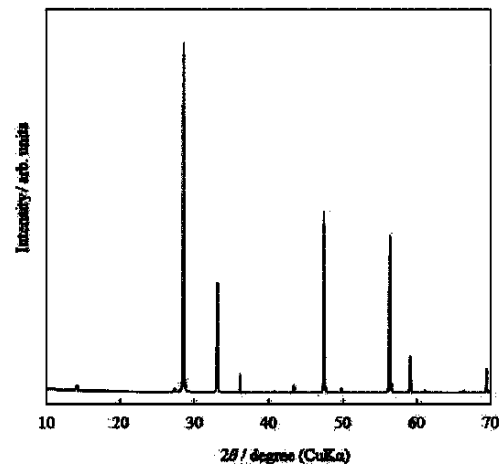
出願番号	特願2020-512326 (P2020-512326)	(71) 出願人	301021533
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/015019		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(22) 国際出願日	平成31年4月4日(2019.4.4)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(31) 優先権主張番号	特願2018-72476 (P2018-72476)	(74) 代理人	100079108
(32) 優先日	平成30年4月4日(2018.4.4)		弁理士 稲葉 良幸
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(72) 発明者	秋本 順二
			茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1
			国立研究開発法人産業技術総合研究所内
		(72) 発明者	浜尾 尚樹
			愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2-2
			66-98 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複合酸化物、並びにそれを電解質材料に使用した電気化学デバイス

## (57) 【要約】

現行材料よりも高いイオン伝導性を有すると共に、化学的な安定性が高い固体電解質材料を提供する。

本実施形態に係る複合酸化物は、化学組成が  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、Aは1価の陽イオン、Bは3価の陽イオン、Cは4価の陽イオン、Dは5価の陽イオン、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ ) で表され、A、B、C、Dの元素のうち少なくとも価数が異なる3種類以上を含む蛍石関連型構造を特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学組成が  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、A は 1 価の陽イオン、B は 3 価の陽イオン、C は 4 価の陽イオン、D は 5 価の陽イオン、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ ) で表され、A、B、C、D の元素のうち少なくとも価数が異なる 3 種類以上を含む蛍石関連型構造を特徴とする複合酸化物。

## 【請求項 2】

前記複合酸化物は空間群  $Fm-3m$  の蛍石型構造、もしくは空間群  $Fd-3m$  のパイロクロア型構造、空間群  $Cmcm$  のウェバライト型構造、或いは、これらの中間的なインターグロース構造を有する請求項 1 に記載の複合酸化物。

10

## 【請求項 3】

A は Li、Na、K、H、およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項 1 又は 2 に記載の複合酸化物。

## 【請求項 4】

B は Y、Gd、Yb、Lu、Sc、La、Al、Ga、In およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の複合酸化物。

## 【請求項 5】

C は Zr、Ti、Hf、Sn、Ge、Si およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の複合酸化物。

20

## 【請求項 6】

D は Nb、Ta およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の複合酸化物。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複合酸化物を錯体重合反応によって合成することを特徴とする製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複合酸化物からなる固体電解質部材。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の複合酸化物を用いた電気化学デバイス。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、イオン伝導性が良好であり、かつ、化学的な安定性が高い、高イオン伝導性の複合酸化物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

40

## 【0003】

自動車用などの用途では高い安全性が要求されるため、安全性を考慮して可燃性有機電解液を用いない全固体リチウム二次電池の研究開発が行われている。

## 【0004】

全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質には、高いイオン導電率が要求される。これまでに、立方晶ガーネット型構造およびペロブスカイト型構造を有する材料が高いイオン導電率を有することが報告されており（非特許文献 1 および 2 参照）、これらの構造を有する材料の検討が進められている。

## 【先行技術文献】

50

## 【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Angewandte Chemie International Edition, 46, P7778-7781 (2007)

【非特許文献2】Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, Solid State Communications, 86, P689-693 (1993)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、現在までのところ、その導電率は、 $1\text{ mS/cm}$ 程度が限界であり、現行のリチウム二次電池における有機系電解液の導電率よりも低い値であった。また、ガーネット型構造を有する材料は、空気中の水分と容易に反応し、含有する1価の陽イオンがプロトン交換してしまうことが知られており、大気雰囲気での化学的な安定性の観点で問題であった。

10

【0007】

したがって、全固体電池が、現行のリチウム二次電池と同等以上の性能を発現するためには、より高い導電率が可能となる材料、かつ空気中の水分との反応性が低く、より化学的に安定な材料の開発が求められていた。

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、現行材料よりも高いイオン伝導性を有すると共に、化学的な安定性が高い固体電解質材料を提供することを目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決する手段として、1) ガーネット型構造およびペロブスカイト型構造と同様に、立方晶系をとり、3次元的なイオン伝導経路が可能となるような結晶構造の特徴を有すること、2) 結晶構造中にイオン伝導可能な1価の陽イオン席（例えばリチウムイオン席）を存在させるため、構成成分中の陽イオン原子の一部を欠損させ、電気的中性の原理を満たすように1価の陽イオンを占有させること、その結果、1価の陽イオンが結晶構造の酸化物イオンの間隙に挿入されることで高いイオン伝導性が発現できること、3) 様々な元素置換が可能であり、元素置換による特性の制御が可能な系、という観点で、新しい結晶構造を持った材料系について鋭意検討を行った。

30

【0010】

その結果、リチウムなどの1価の陽イオンを含有した蛍石関連型構造をとる新規複合酸化物が合成可能なことを見出し、圧粉成形体であっても良好なイオン伝導性が発現すること、さらに大気雰囲気でも水分との反応性が低い、という化学的な安定性が確認できたことで、本発明は完成するに至った。

【0011】

ここで、蛍石関連型構造とは、立方晶系、空間群 $Fm-3m$ の蛍石型構造、もしくは立方晶系、空間群 $Fd-3m$ のパイロクロア型構造、斜方晶系、空間群 $Cmcm$ のウェバライト型構造、或いは、これらの複数の部分構造を結晶構造中に形成した中間的なインターグロース構造、などを総称して呼ぶものである。

40

## 【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高いイオン伝導性を有し、大気暴露雰囲気でも水分との反応性が低い、という化学的な安定性が高い、高いイオン伝導性を有する複合酸化物が得られる。

また、本発明によれば、高いリチウムイオン伝導性を有する複合酸化物として、ランタン、ジルコニウム、タンタルなどの元素のみから構成された酸化物が得られることから、例えば、全固体リチウム二次電池において、高い耐還元性を付与することができることから、負極に金属リチウムを用いることができる、という効果が期待できる。

50

さらに、本発明の製造方法によれば、錯体重合法により蛍石関連型構造をとる新規複合酸化物が合成できるため、例えば、全固体リチウム二次電池の電極中のリチウムイオン伝導を担う電解質として使用することで、低温での一体焼結によって電池が形成できる、という効果も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の電気化学デバイスの一例である全固体リチウム二次電池の模式図である。

【図2】実施例1で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図3】実施例1で得られた本発明のリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の導電率のCole-Coleプロットである。

【図4】実施例2で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{2.98}\text{TaO}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図5】実施例2で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{2.98}\text{TaO}_7$  の導電率のCole-Coleプロットである。

【図6】実施例3で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.048}\text{La}_{2.384}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図7】実施例4で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.08}\text{La}_2\text{Zr}_{1.98}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図8】実施例5で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.14}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_{1.98}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図9】実施例6で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.12}\text{La}_{1.96}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図10】実施例7で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.096}\text{La}_{2.368}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図11】実施例8で得られた固相合成法を用いた蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図12】実施例9で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図13】実施例10で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Zr}_{1.20}\text{Ta}_{0.80}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図14】実施例11で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.60}\text{La}_{1.40}\text{Zr}_{0.80}\text{Ta}_{1.20}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図15】実施例12で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するナトリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Na}_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Ta}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図16】実施例13で得られた本発明の蛍石関連型構造を有する水素リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $(\text{H}, \text{Li})_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Zr}_{1.20}\text{Ta}_{0.80}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図17】実施例14で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するガリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Ga}_{0.2}\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{0.8}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_7$  の粉末X線回折図形である。

【図18】実施例14で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するガリウムランタンジル

10

20

30

40

50

コニウムタンタル複合酸化物  $Ga_{0.25}La_{2.25}Zr_{1.0}Ta_{0.5}O_7$  の粉末 X 線回折図形である。

【図 19】実施例 14 で得られた本発明の蛍石関連型構造を有するアルミニウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $Al_{0.25}La_{2.25}Zr_{1.0}Ta_{0.5}O_7$  の粉末 X 線回折図形である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の蛍石関連型構造の複合酸化物とその製造方法、固体電解質部材、および電気化学デバイスの一形態である全固体リチウム二次電池について、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。

10

【0015】

本発明の実施形態に係る蛍石関連型構造を有する複合酸化物は、化学組成が  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ ) で表され、結晶構造が立方晶系もしくは斜方晶系である。結晶構造の対称性を示す空間群は  $Fm\bar{3}m$  または  $Fd\bar{3}m$  もしくは  $Cmcm$  に属する。

【0016】

また、上記 A 元素は 1 価の陽イオンであれば特に限定されるものではなく、Li、Na、K、H、およびこれらからなる群から選択される少なくとも一種であることが望ましい。

【0017】

20

尚、イオン伝導する 1 価の陽イオンは、必ずしも最初から含有する必要はなく、リチウムやプロトンが伝導するのに適したホスト構造が構築されていれば良い。このことは、良好なプロトン伝導体として有名な、ペロブスカイト型構造を有する  $Ba(Zr, Y)O_3$ 、或いはリチウムイオン電池負極材料であるグラファイトなどにおいてよく知られている。

【0018】

また、上記 B 元素は 3 価の陽イオンであれば特に限定されるものではなく、Y、Gd、Yb、Lu、Sc、La、Al、Ga、In およびこれらからなる群から選択される少なくとも一種であることが望ましい。

【0019】

30

また、上記 C 元素は 4 価の陽イオンであれば特に限定されるものではなく、Zr、Ti、Hf、Sn、Ge、Si およびこれらからなる群から選択される少なくとも一種であることが望ましい。

【0020】

また、上記 D 元素は 5 価の陽イオンであれば特に限定されるものではなく、Nb、Ta およびこれらからなる群から選択される少なくとも一種であることが望ましい。

【0021】

尚、仕込み組成の化学組成については、高温で揮発し易いリチウム、プロトン等を含有するなどの理由により、目的組成からずらした方が単一相の酸化物が合成できる場合もあり、また、わずかに不純物相を含有していても、本発明の化学組成の特徴を活かした結晶構造が主相であれば問題ない。

40

【0022】

以下、本発明に係る、蛍石関連型構造を有する複合酸化物  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ ) の製造方法を詳述する。後述する実施例では錯体重合法を用いて目的の酸化物を合成しているが、1 価の陽イオンである A 元素およびその他の遷移金属元素を均一に原子レベルで混合する方法ならば特に限定されず、例えば共沈法、ゾルゲル法、水熱合成法などの溶液法や真空蒸着法、スパッタリング法、パルスレーザー堆積法、化学気相反応法等の気相反応合成法等によっても製造することができる。また、ボールミル粉碎等の粉体の粉碎、混合方法を適用することで、固相合成法等によっても製造することができる。

50

## 【 0 0 2 3 】

また、各原料としては A , B , C , D 元素を含有するものであれば特に制限されず、例えば酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】

はじめに、原料をエタノールに溶解させる。この溶媒は原料を均一に混合できる限り特に限定されず、例えばメタノール、ヘキサノール、プロパノール等のアルコール系溶媒や芳香族、エーテル等の有機溶媒、および水を用いても良い。

## 【 0 0 2 5 】

次いで、P e c h i n i 法を用いて錯体重合反応を行う。P e c h i n i 法とは、金属イオンとクエン酸とのキレート化合物とエチレングリコール等のポリアルコールとのエステル化反応で前駆体を作製し、熱処理によって酸化物を得る方法である。したがって、キレート化合物を作製する際にはキレート剤としてクエン酸に限らず、例えばオキシカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸等のポリアミンが好ましく、キレート重合剤としてはエチレングリコールに限らず、プロピレングリコール等のポリオール類を用いても良い。

## 【 0 0 2 6 】

次いで、加熱によってエステル化反応によるゲル化を行うが、加熱方法は特に限定されず、ポットプレートによる加熱や電気加熱型マッフル炉等を用いても良い。また加熱温度はエステル化反応を促進させるため、100 以上が好ましく、より好ましくは140 以上である。

## 【 0 0 2 7 】

次いで、作製したゲルを焼成することで炭素 - 炭素結合および炭素 - 水素結合を切断する。この焼成によって蛍石関連型構造を有するリチウム含有酸化物の前駆体を得る。この焼成方法は特に限定されず、電気加熱型マッフル炉等を用いても良い。この際の焼成温度は前駆体粉末を得るため、300 以上が好ましく、より好ましくは350 以上である。また、焼成に使用する容器としては、特に限定されず、アルミナ製、非アルミナ系セラミックスを用いても良い。

## 【 0 0 2 8 】

次いで、得られた仮焼粉末を乳鉢等で粉砕を行う。また、粉砕方法は、これらを均一に粉砕できる限り特に限定されず、例えばミキサー等の公知の粉砕機を用いて、湿式又は乾式で粉砕すればよい。

## 【 0 0 2 9 】

次いで、仮焼粉末を焼成する。焼成温度は、原料によって適宜設定することができるが、最高温度として400 ~ 1200 程度、好ましくは600 から1100 とすればよい。また、焼成雰囲気も特に限定されず、通常は酸化性雰囲気又は大気中で実施すればよい。

## 【 0 0 3 0 】

また、焼成の時間が長い場合や回数が多い場合は、リチウムが高温にて揮発し、化学組成中のリチウム量が減少してしまうことが想定される。その場合は、あらかじめ、目的の組成比よりもモル比で0 ~ 30 %リチウム量を過剰にすることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

焼成時間は、焼成温度等に応じて適宜変更することができる。冷却方法も特に限定されないが、通常は自然放冷(炉内放冷)又は徐冷とすればよい。

## 【 0 0 3 2 】

焼成後は、必要に応じて焼成物を公知の方法で粉砕し、さらに上記の焼成工程の最高温度を変更しながら1 ~ 2 回実施してもよい。なお、粉砕の程度は、焼成温度などに応じて適宜調節すればよい。

## 【 0 0 3 3 】

(固体電解質部材)

本発明の実施形態の蛍石関連型構造を有する複合酸化物  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ ) は、その製造方法の特徴から、粉体試

10

20

30

40

50

料として製造されることから、電解質としての使用のためには、高温焼結技術、塗工技術、成膜技術を適用することで、成型体とすることが可能である。高温焼結技術としては、あらかじめ板状に静水圧加圧、一軸加圧などの方法で加圧成形した成型体を、高温電気炉、ホットプレス装置、通電焼結装置などを用いて緻密成型体とする方法が挙げられる。また、塗工技術としては、スクリーン印刷法、電気泳動(E P D)法、ドクターブレード法、スプレーコーティング法、インクジェット法、スピンコート法などが挙げられる。さらに、成膜技術としては、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長(C V D)法、電気化学気相成長法、イオンビーム法、レーザーアブレーション法、大気圧プラズマ成膜法、減圧プラズマ成膜法などが挙げられる。

#### 【0034】

10

(電気化学デバイス)

本発明の実施形態の蛍石関連型構造を有する複合酸化物 $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m < 2$ )は、イオン伝導性に優れているため、全固体リチウム二次電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、固体酸化物型燃料電池、各種センサなどの電気化学デバイスにおける固体電解質に使用することができる。本発明の電気化学デバイスの一例として、本発明の全固体リチウム二次電池は、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固体電解質材料から構成されている。また、別の使用方法としては、本発明の固体電解質材料を正極、または負極のイオン伝導経路を確保する目的で、電極材料活物質と混合、複合化することで電極を構成し、全固体リチウム二次電池などに応用することも可能である。本発明の実施形態の全固体リチウム二次電池の一例として、図1にその概念図を示す。本発明の実施形態の全固体リチウム二次電池は、1外装、2正極集電体、3正極、4セパレータ、5ガスカート、6負極、7負極集電体を有し、セパレータ、または電極成分の一部が本発明の実施形態の固体電解質材料から構成されている。

20

#### 【0035】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下に、実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

30

#### 【0037】

金属元素として $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (和光純薬製、99.9%)、 $Ga(NO_3)_3 \cdot 7-9H_2O$  (和光純薬製、99.9%)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (和光純薬製、99.9%)、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (和光純薬製、99.0%)、 $TaCl_5$  (レアメタリック社製、99.9%)、 $LiCl$  (レアメタリック社製、99.9%)、 $NaCl$  (和光純薬製、試薬特級)を使用し、キレート錯体配位子としてクエン酸 (和光純薬製、98%)、キレート重合剤としてエチレングリコール (和光純薬製、99.5%)を使用した。

40

#### 【0038】

##### [実施例1]

(リチウムランタンジルコニウム複合酸化物 $Li_{0.06}La_{1.98}Zr_2O_7$ の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を140℃程度まで上げながら4~5時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて350℃で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で1000℃にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

#### 【0039】

上記により得られたランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折

50

装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図2に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は $a = 10.8213(1)$ であった。

#### 【0040】

さらに、上記により得られた試料について、導電率の測定を、周波数応答アナライザ(FRA)(ソーラトロン社製、1260型)を用いて行い、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から導電率を算出した。測定の条件として周波数を $32\text{ MHz} \sim 100\text{ Hz}$ 、振幅電圧を $100\text{ mV}$ とし、ブロック電極にはAu電極を用いた。導電率の測定の際には、試料粉末を $60\text{ MPa}$ の圧力にて $10\text{ mm}$ のペレット状に成型を行い、両面に $9\text{ mm}$ のAuをスパッタリングすることでブロック電極とした。ここで得られた導電率のCole-Coleプロットを図3に示す。室温における測定の結果から、圧粉成形体による評価であるにも関わらず、 $5.0 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$ の導電率であることが確認され、上記により得られた複合酸化物は高いイオン伝導性を有することが明らかとなった。

また、化学的な安定性として、1ヶ月程度、大気暴露雰囲気下で保存したサンプルについて、再度、XRD評価を実施したが、大気暴露前後で、顕著なピーク位置の変化は見られず、化学組成と結晶構造変化がないことを確認した。

#### 【0041】

##### [実施例2]

(リチウムランタンジルコニウム複合酸化物 $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{2.98}\text{TaO}_7$ の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を $140$ 程度まで上げながら $4 \sim 5$ 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて $350$ で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で $1000$ にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

#### 【0042】

上記により得られたリチウムランタンタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、斜方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるウェバライト型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図4に示す。また、最小二乗法により、平均構造である斜方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は $a = 11.1889(3)$ 、 $b = 7.6310(2)$ 、 $c = 7.7574(3)$ であった。

#### 【0043】

さらに、上記により得られた試料について、導電率の測定を、周波数応答アナライザ(FRA)(ソーラトロン社製、1260型)を用いて行い、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から導電率を算出した。測定の条件として周波数を $32\text{ MHz} \sim 100\text{ Hz}$ 、振幅電圧を $100\text{ mV}$ とし、ブロック電極にはAu電極を用いた。導電率の測定の際には、試料粉末を $60\text{ MPa}$ の圧力にて $10\text{ mm}$ のペレット状に成型を行い、両面に $7\text{ mm}$ のAuをスパッタリングすることでブロック電極とした。ここで得られた導電率のCole-Coleプロットを図5に示す。室温における測定の結果から、圧粉成形体による評価であるにも関わらず、 $1.4 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ の導電率であることが確認され、上記により得られた複合酸化物は高いイオン伝導性を有することが明らかとなった。

また、化学的な安定性として、1ヶ月程度、大気暴露雰囲気下で保存したサンプルについて、再度、XRD評価を実施したが、大気暴露前後で、顕著なピーク位置の変化は見られず、化学組成と結晶構造変化がないことを確認した。

#### 【0044】



## 【実施例 3】

(リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.048}\text{La}_{2.384}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を 140 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて 350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C 結合鎖または C-H 結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で 1000 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

## 【0045】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 Smart Lab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつである蛍石型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末 X 線回折図形を図 6 に示す。また、最小二乗法により、平均構造である斜方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 5.45388(4)$  であり、新規物質であることが明らかとなった。

## 【0046】

## 【実施例 4】

(リチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.08}\text{La}_2\text{Zr}_{1.98}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を 140 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて 350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C 結合鎖または C-H 結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で 1000 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

## 【0047】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 Smart Lab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末 X 線回折図形を図 7 に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 10.8213(4)$  であり、新規物質であることが明らかとなった。

## 【0048】

## 【実施例 5】

(リチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.14}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_{1.98}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を 140 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて 350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C 結合鎖または C-H 結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で 1000 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

## 【0049】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 Smart Lab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末 X 線回折図形を図 8 に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 10.8282(1)$  であり、リチウム量が異なる実施例 4 と比べて、やや長い値であることから、新規物質であることが明らかとなった。

## 【0050】

## 【実施例 6】

10

20

30

40

50

(リチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.12}\text{La}_{1.96}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を 140 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて 350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C 結合鎖または C-H 結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で 1000 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

【0051】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末 X 線回折図形を図 9 に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 10.8127(2)$  であり、リチウム量が異なる実施例 4、実施例 5 と比べて、有意の変化をしていることから、新規物質であることが明らかとなった。

10

【0052】

[実施例 7]

(リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.096}\text{La}_{2.368}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を 140 程度まで上げながら 4 ~ 5 時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて 350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C 結合鎖または C-H 結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で 1000 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

20

【0053】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつである蛍石型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末 X 線回折図形を図 10 に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 5.4606(1)$  であり、リチウム量が異なる実施例 3 と比べて、やや長い値であることから、新規物質であることが明らかとなった。ただし、パターンの詳細を見ると、 $2 = 37^\circ$  付近にもブロードなピークが認められることから、より詳細な結晶構造としては、蛍石型構造とパイロクロア型構造の中間的なインターグロース構造であることが確認された。

30

【0054】

[実施例 8]

(固相合成法によるリチウムランタンジルコニウム複合酸化物  $\text{Li}_{0.06}\text{La}_{1.98}\text{Zr}_2\text{O}_7$  の合成)

金属のモル比  $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr}$  が  $0.06 : 1.98 : 2$  となるように、炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と、酸化ランタン  $\text{La}_2\text{O}_3$  と、酸化ジルコニウム  $\text{ZrO}_2$  をメノウ乳鉢に入れて、エタノールを使用した湿式法によって均一に混合した。

40

【0055】

次に、アルミナるつぼ(ニッカトー製、C3型)にこの混合粉末を充填した。そして、これをボックス型電気炉(ヤマト科学製、FP101型)に入れて、1000 で 10 時間焼成を行うことで粉末を製造した。

【0056】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウム複合酸化物について、粉末 X 線回折装置(リガク製、商品名 SmartLab)により結晶構造を調べたところ、原料の酸化ランタンに由来する回折ピークが得られた。この試料の粉末 X 線回折図形を図 11 に示す。

50

相の同定の結果、大部分は原料酸化物や分解生成物であったが、一部、蛍石関連型構造に対応するピークも認められたことから、一般的な固相合成法においても、本発明の蛍石関連型構造を有するリチウム含有酸化物は合成可能であることが明らかとなった。

【0057】

[実施例9]

(ランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{1.2}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$  の合成)

まず、金属のモル比  $\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}$  が  $2.4:1.2:0.4$  となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を  $140^\circ\text{C}$  程度まで上げながら  $4\sim5$  時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて  $350^\circ\text{C}$  で焼成を行い、炭化させた。すなわち、 $\text{C}-\text{C}$  結合鎖または  $\text{C}-\text{H}$  結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で  $1000^\circ\text{C}$  にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

10

【0058】

上記により得られたランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名 SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつである蛍石型構造の単一相であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図12に示す。また、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 5.4494(1)$  であった。実施例7で示したリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物の格子定数と比較すると格子定数の値は明らかに小さく、実施例7においては、結晶構造中にリチウムが存在していることで、格子定数が大きくなったことが明らかとなった。

20

【0059】

合成されたランタンジルコニウムタンタル複合酸化物に、本発明と同じ蛍石型構造を有する酸化リチウム(高純度化学研究所製、純度  $99.9\%$ )を添加し、真空ガス置換型電気炉(デンケン製、KDF-75)を使用して、アルゴンガス雰囲気下、 $400^\circ\text{C}$  で焼成を行うことで、立方晶系の結晶構造を有するとともに、良好なリチウムイオン伝導性を確認した。一方、酸化リチウムとの  $400^\circ\text{C}$  焼成を空気中で行うと、炭酸リチウムの生成が起こってしまい、良好な特性は得られなかった。

30

【0060】

[実施例10]

(リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Zr}_{1.20}\text{Ta}_{0.80}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を  $140^\circ\text{C}$  程度まで上げながら  $4\sim5$  時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて  $350^\circ\text{C}$  で焼成を行い、炭化させた。すなわち、 $\text{C}-\text{C}$  結合鎖または  $\text{C}-\text{H}$  結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で  $1000^\circ\text{C}$  にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

40

【0061】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名 SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の新規物質であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図13に示す。

【0062】

[実施例11]

(リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $\text{Li}_{0.60}\text{La}_{1.40}\text{Zr}_{0.80}\text{Ta}_{1.20}\text{O}_7$  の合成)

まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を  $140^\circ\text{C}$  程度まで上げながら  $4\sim5$  時間程度攪拌し、高

50

子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で800 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

#### 【0063】

上記により得られたリチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の新規物質であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図14に示す。

#### 【0064】

##### [実施例12]

(ナトリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物 $\text{Na}_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Ta}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{O}_7$ の合成)

ナトリウム源として、塩化ナトリウム(和光純薬製、純度99.9%)を使用し、まず、所定の組成比となるように金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を140 程度まで上げながら4~5時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で600 にて焼成を行い、目的の酸化物を得た。

#### 【0065】

上記により得られたナトリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、結晶性は低いものの、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつであるパイロクロア型構造の新規物質であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図15に示す。

#### 【0066】

##### [実施例13]

(水素リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物( $\text{H, Li}$ ) $_{0.40}\text{La}_{1.60}\text{Zr}_{1.20}\text{Ta}_{0.80}\text{O}_7$ の合成)

まず、所定の組成比となるようにLi、La、Zr、Taの金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を140 程度まで上げながら4~5時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で1000 にて焼成を行った。次いで、濃度0.1MのHCl水溶液に浸漬し、リチウムを水素と交換した酸化物を得た。

#### 【0067】

上記により得られた水素リチウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつである蛍石型構造の新規物質であることが明らかとなった。この試料の粉末X線回折図形を図16に示す。プロトン交換前の図13と比較すると、ピーク位置が僅かに低角側にシフトしていることが確認され、一部のリチウムが水素に交換されていることが明らかとなった。

#### 【0068】

##### [実施例14]

(ガリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物およびアルミニウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物 $\text{Ga}_{0.2}\text{La}_{2.4}\text{Zr}_{0.8}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_7$ の合成)

まず、所定の組成比となるようにGa、Al、La、Zr、Taの金属元素を秤量し、エタノール中に溶解させ、スターラーで混合した。徐々に温度を140 程度まで上げながら4~5時間程度攪拌し、高分子化させた。十分にゲル化が進行した段階で、電気炉にて350 で焼成を行い、炭化させた。すなわち、C-C結合鎖またはC-H結合鎖を切った。その後、メノウ乳鉢にて仮焼粉末を軽く粉砕し、再び電気炉で1000 にて焼成を

10

20

30

40

50

行い目的の試料を合成した。

【0069】

上記により得られたガリウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $Ga_{0.2}La_{2.4}Zr_{0.8}Ta_{0.6}O_7$ 、 $Ga_{0.25}La_{2.25}Zr_{1.0}Ta_{0.5}O_7$ 、およびアルミニウムランタンジルコニウムタンタル複合酸化物  $Al_{0.2}La_{2.4}Zr_{0.8}Ta_{0.6}O_7$  について、粉末X線回折装置(リガク製、商品名SmartLab)により結晶構造を調べたところ、いずれも良好な結晶性を有する、立方晶系に属する蛍石関連型構造のひとつである蛍石型構造の新規物質であることが明らかとなった。これらの試料の粉末X線回折図形を図17、図18、図19に示す。このうち、 $Ga_{0.2}La_{2.4}Zr_{0.8}Ta_{0.6}O_7$  について、最小二乗法により、平均構造である立方晶系として格子定数の精密化を行ったところ、格子定数は  $a = 5.4403(1)$  であった。

10

【0070】

さらに、上記により得られた  $Ga_{0.2}La_{2.4}Zr_{0.8}Ta_{0.6}O_7$  試料について、導電率の測定を、周波数応答アナライザ(FRA)(ソーラトロン社製、1260型)を用いて行い、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から導電率を算出した。測定の条件として周波数を  $20\text{ MHz} \sim 0.1\text{ Hz}$ 、振幅電圧を  $100\text{ mV}$  とし、ブロッキング電極にはAu電極を用いた。導電率の測定の際には、試料粉末を  $60\text{ MPa}$  の圧力にて  $10\text{ mm}$  のペレット状に成型を行い、両面に  $7\text{ mm}$  のAuをスパッタリングすることでブロッキング電極とした。室温における測定の結果から、圧粉成形体による評価であるにも関わらず、 $1.2 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$  の導電率であることが確認され、上記により得られた複合酸化物は高いイオン伝導性を有することが明らかとなった。

20

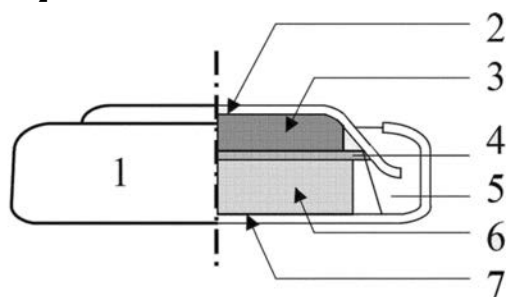
【符号の説明】

【0071】

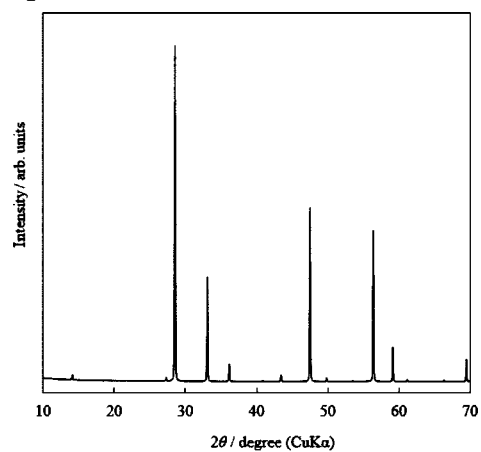
- 1：コイン型リチウム二次電池
- 2：負極端子
- 3：負極
- 4：セパレータ+電解液
- 5：絶縁パッキング
- 6：正極
- 7：正極缶

30

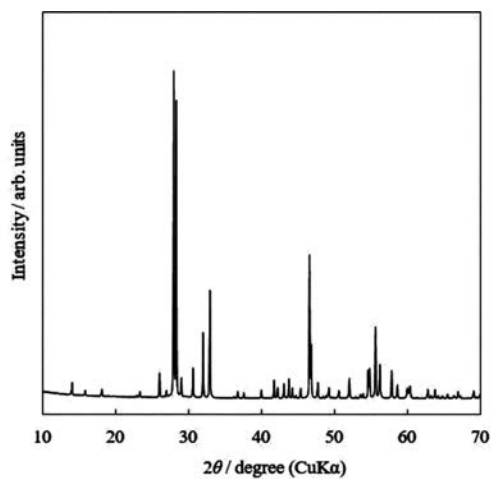
【 図 1 】



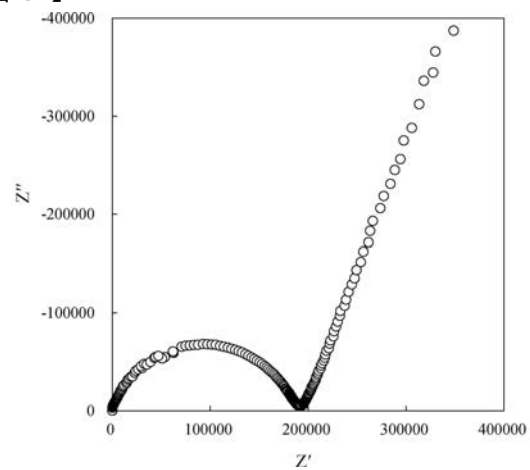
【 図 2 】



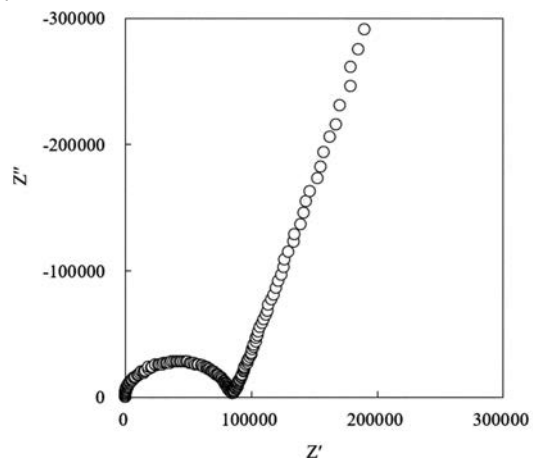
【 図 4 】



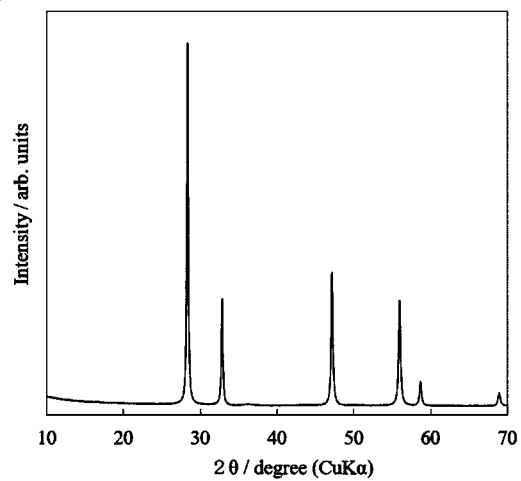
【 図 3 】



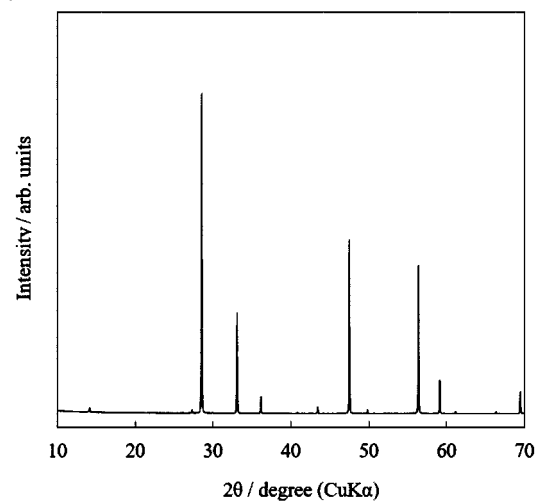
【 図 5 】



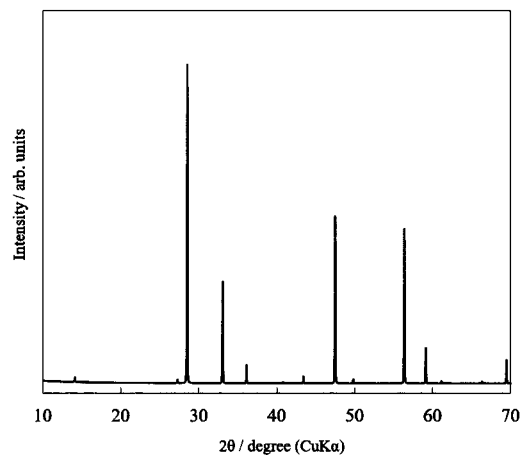
【 図 6 】



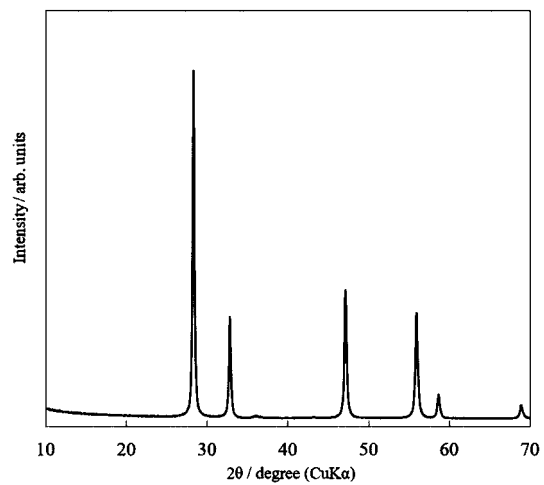
【 図 7 】



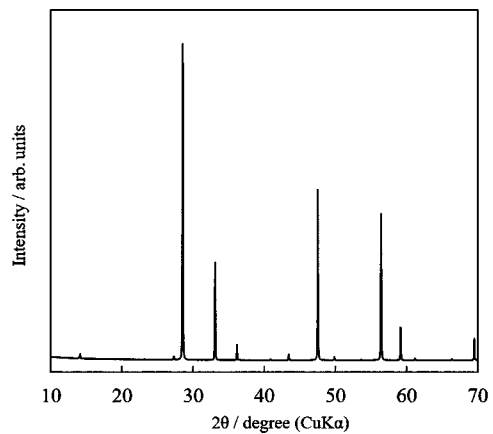
【 図 8 】



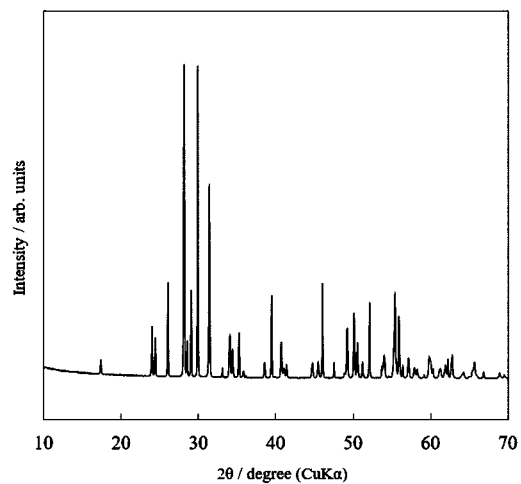
【 図 10 】



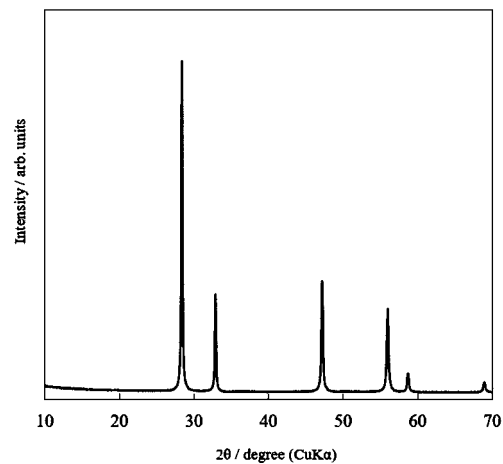
【 図 9 】



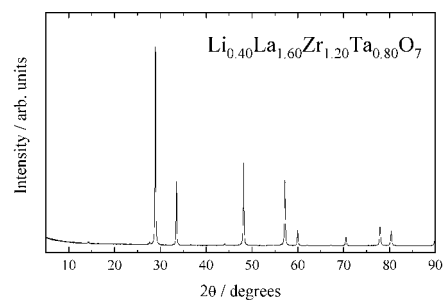
【図 1 1】



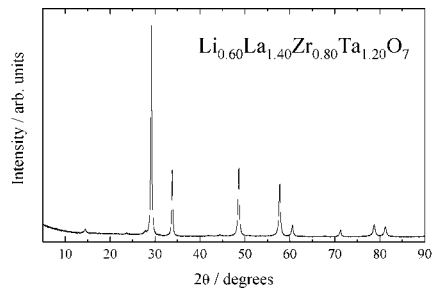
【図 1 2】



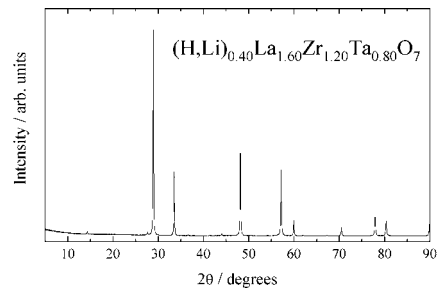
【図 1 3】



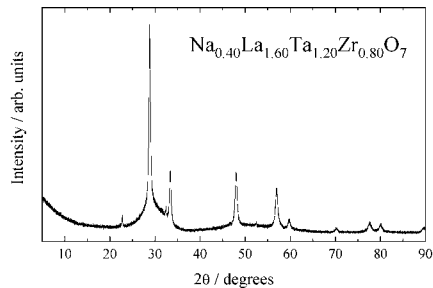
【図 1 4】



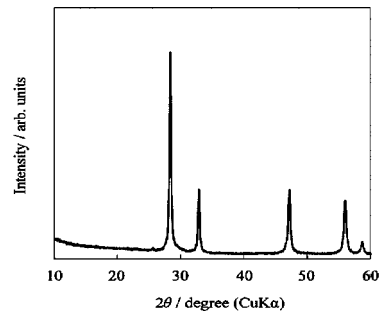
【図 1 6】



【図 1 5】

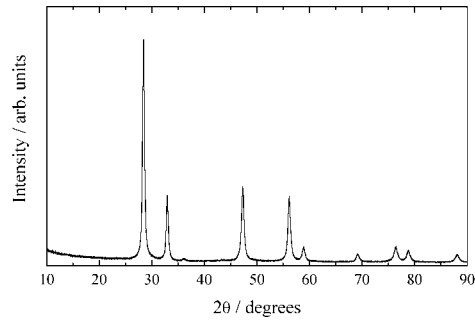


【図 1 7】

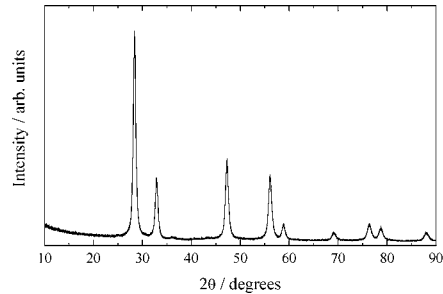




【図 18】



【図 19】



## 【手続補正書】

【提出日】令和2年6月12日(2020.6.12)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成が  $A_m B_x C_y D_z O_7$  (ただし式中、Aは1価の陽イオン、Bは3価の陽イオン、Cは4価の陽イオン、Dは5価の陽イオン、 $m + 3x + 4y + 5z = 14$ 、 $0 < m \leq 2$ ) で表され、A、B、C、Dの元素のうち少なくとも価数が異なる3種類以上を含む蛍石関連型構造を特徴とする複合酸化物。

【請求項2】

リチウムイオン伝導体である請求項1記載の複合酸化物。

【請求項3】

前記複合酸化物は空間群  $Fm-3m$  の蛍石型構造、もしくは空間群  $Fd-3m$  のパイロクロア型構造、空間群  $Cmcm$  のウェバライト型構造、或いは、これらの中間的なインターグロース構造を有する請求項1に記載の複合酸化物

【請求項4】

AはLi、Na、K、H、およびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項1から3のいずれか一項に記載の複合酸化物。

【請求項5】

Aは少なくともLiを含む請求項4に記載の複合酸化物。

【請求項6】

BはY、Gd、Yb、Lu、Sc、La、Al、Ga、Inおよびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項1から5のいずれか一項に記載の複合酸化物。

【請求項7】

CはZr、Ti、Hf、Sn、Ge、Siおよびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項1～6のいずれか一項に記載の複合酸化物。

【請求項8】

DはNb、Taおよびこれらの成分の混合物からなる群から選択される請求項1～7のいずれか一項に記載の複合酸化物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合酸化物を錯体重合反応によって合成することを特徴とする製造方法。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合酸化物からなる固体電解質部材。

【請求項11】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合酸化物を用いた電気化学デバイス。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G25/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i,  
H01B1/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,  
H01M10/0562(2010.01)i, H01M8/12(2016.01)n, H01M8/1253(2016.01)n

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)

Int.Cl. C01G25/00, C01G35/00, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86, H01M10/052,  
H01M10/0562, H01M8/12, H01M8/1253

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-6004 A (NGK INSULATORS, LTD.) 14 January 2016, paragraphs [0013]-[0023] (Family: none)	1-6
X	WO 2015/037649 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 March 2015, paragraphs [0084]-[0088] & US 2016/0201222 A1, paragraphs [0110]-[0120] & EP 3045958 A1 & CA 2924312 A1 & CN 105531619 A & KR 10-2016-0055792 A & TW 201522274 A	1-3, 5, 6

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June 2019 (10.06.2019)Date of mailing of the international search report  
18 June 2019 (18.06.2019)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/JP2019/015019

## 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 2003-33663 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 04 February 2003, paragraph [0040] (Family: none)	1-3, 5, 6 7
X Y	YAMAMURA, Hiroshi et al., "Electrical conductivity of the systems, $(Y_{1-x}M_x)_3NbO_7$ (M=Ca, Mg) and $Y_3Nb_{1-x}M_xO_7$ (M'=Zr and Ce)", Solid State Ionics, 1999, vol. 123/issues 1-4, pp. 279-285, abstract, 1. Introduction, tables 1, 4. Conclusion	1-6, 8, 9 7
X Y	XIA, Xiaolang et al., "The influence of pentavalent Nb substitution for Zr on electrical property of oxide-ion conductor $Gd_2Zr_2O_7$ ", Electrochimica Acta, 30 July 2010, vol. 55/issue 19, pp. 5301-5306, abstract, 3. Results and discussion, 4. Conclusions	1-6, 8, 9 7
Y	JP 2014-62072 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 10 April 2014, paragraphs [0002]-[0004] (Family: none)	7
Y	US 2015/0014591 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V.) 15 January 2015, paragraph [0005] & WO 2015/004529 A2 & CN 105026316 A	7
P, X P, A	JP 2018-195483 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 December 2018, paragraphs [0049]-[0052], [0062] (Family: none)	1-6 7-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 1 5 0 1 9									
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int.Cl. C01G25/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M8/12(2016.01)n, H01M8/1253(2016.01)n											
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G25/00, C01G35/00, H01B1/06, H01B1/08, H01M4/86, H01M10/052, H01M10/0562, H01M8/12, H01M8/1253											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019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), JSTPlus/ JSTChina/JST7580 (JDreamIII)											
<b>C. 関連すると認められる文献</b>											
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	JP 2016-6004 A (日本碍子株式会社) 2016.01.14, 段落 0013-0023 (ファミリーなし)	1-6									
X	WO 2015/037649 A1 (信越化学工業株式会社) 2015.03.19, [0084]-[0088] & US 2016/0201222 A1, [0110]-[0120] & EP 3045958 A1 & CA 2924312 A1 & CN 105531619 A & KR 10-2016-0055792 A & TW 201522274 A	1-3, 5, 6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.06.2019		国際調査報告の発送日 18.06.2019									
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) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 1 5 0 1 9
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 2003-33663 A (住友金属鉱山株式会社) 2003.02.04, 段落 0040 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 7
X Y	YAMAMURA, Hiroshi et al., Electrical conductivity of the systems, $(Y_{1-x}M_x)_3NbO_7$ (M=Ca, Mg) and $Y_3Nb_{1-x}M'_xO_7$ (M'=Zr and Ce), Solid State Ionics, 1999, Vol.123/Issues1-4, pp.279-285, Abstract, 1.Introduction, Table 1, 4.Conclusion	1-6, 8, 9 7
X Y	XIA, Xiao-Liang et al., The influence of pentavalent Nb substitution for Zr on electrical property of oxide-ion conductor $Gd_2Zr_2O_7$ , Electrochimica Acta, 2010.07.30, Vol.55/Issue 19, pp.5301-5306, ABSTRACT, 3. Results and discussion, 4. Conclusions	1-6, 8, 9 7
Y	JP 2014-62072 A (住友大阪セメント株式会社) 2014.04.10, 段落 0002-0004 (ファミリーなし)	7
Y	US 2015/0014591 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 2015.01.15, [0005] & WO 2015/004529 A2 & CN 105026316 A	7
P, X P, A	JP 2018-195483 A (日立化成株式会社) 2018.12.06, 段落 0049-0052, 0062 (ファミリーなし)	1-6 7-9

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
<b>H 0 1 B 1/08 (2006.01)</b>	H 0 1 B	1/08		
<b>H 0 1 M 8/1246 (2016.01)</b>	H 0 1 M	8/1246		
<b>H 0 1 M 8/124 (2016.01)</b>	H 0 1 M	8/124		
<b>H 0 1 M 8/12 (2016.01)</b>	H 0 1 M	8/12	1 0 1	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, 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

F ターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AB05 AC06 AD03 AD06 AE05  
 5G301 CA02 CD01  
 5H029 AJ02 AJ06 AM12 HJ02 HJ13  
 5H126 AA06 BB06 GG13 JJ05

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。