

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-174659

(P2012-174659A)

(43) 公開日 平成24年9月10日(2012.9.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	4 G 0 4 8
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H 0 2 9
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5 H 0 3 2
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-38780 (P2011-38780)
(22) 出願日 平成23年2月24日 (2011. 2. 24)

(71) 出願人 504180239
国立大学法人信州大学
長野県松本市旭三丁目1番1号
(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
(74) 代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
(74) 代理人 100129838
弁理士 山本 典輝
(72) 発明者 手嶋 勝弥
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立
大学法人信州大学工学部内
最終頁に続く

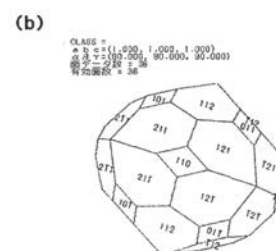
(54) 【発明の名称】 ガーネット型固体電解質、当該ガーネット型固体電解質を含む二次電池、及び当該ガーネット型固体電解質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性の高いガーネット型固体電解質、当該ガーネット型固体電解質を含む二次電池、及び当該ガーネット型固体電解質の製造方法を提供する。

【解決手段】 $\{110\}$ 面、 $\{112\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{102\}$ 面、 $\{312\}$ 面、 $\{521\}$ 面、及び $\{611\}$ 面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする、ガーネット型固体電解質。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項1】

{110}面、{112}面、{100}面、{102}面、{312}面、{521}面、及び{611}面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする、ガーネット型固体電解質。

【請求項2】

(110)面、(1-10)面、(112)面、(1-12)面、及び(11-2)面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有する、請求項1に記載のガーネット型固体電解質。

【請求項3】

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}^{12}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^1 = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$)、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{M}^{22-x}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^2 = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 0 \sim 2$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^{32}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^3 = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Bi}$)、及び $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}, \text{Ba}$) からなる群より選ばれる、請求項1又は2に記載のガーネット型固体電解質。

【請求項4】

少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する固体電解質とを備える二次電池であって、

前記固体電解質が、前記請求項1乃至3のいずれか一項に記載のガーネット型固体電解質であることを特徴とする、二次電池。

【請求項5】

Li、La、Zr及びOを含有するガーネット型固体電解質の製造方法であって、リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、及びジルコニウム含有化合物をそれぞれ準備する工程、

前記リチウム含有化合物、前記ランタン含有化合物、及び前記ジルコニウム含有化合物を、元素のモル比が $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr} = a:b:c$ (ただし、 $a = 120 \sim 160$ 、 $b = 1 \sim 5$ 、 $c = 1 \sim 5$ である。)となるように混合する工程、並びに、

前記混合物を $400 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度条件下で加熱する工程、を有することを特徴とする、ガーネット型固体電解質の製造方法。

【請求項6】

前記混合工程において補助フラックスをさらに加え、

前記リチウム含有化合物、前記ランタン含有化合物、前記ジルコニウム含有化合物、及び前記補助フラックスを含む混合物の総質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の総含有割合を5～95質量%とする、請求項5に記載のガーネット型固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性の高いガーネット型固体電解質、当該ガーネット型固体電解質を含む二次電池、及び当該ガーネット型固体電解質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池は、化学反応に伴う化学エネルギーの減少分を電気エネルギーに変換し、放電を行うことができる他に、放電時と逆方向に電流を流すことにより、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積(充電)することが可能な電池である。二次電池の中でも、リチウム二次電池に代表される二次電池は、エネルギー密度が高いため、ノート型のパーソナルコンピューターや、携帯電話機等の電源として幅広く応用されている。

【0003】

リチウム二次電池においては、負極活物質としてグラファイト(Cと表現する)を用いた場合、放電時において、負極では下記式(I)の反応が進行する。

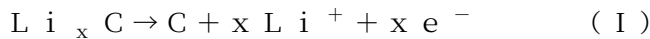
10

20

30

40

50

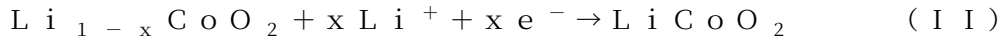


(上記式 (I) 中、 $0 < x < 1$ である。)

上記式 (I) の反応で生じる電子は、外部回路を經由し、外部の負荷で仕事をした後、正極に到達する。そして、上記式 (I) の反応で生じたりチウムイオン (Li^+) は、負極と正極に挟持された電解質内を、負極側から正極側に電気浸透により移動する。

【0004】

また、正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) を用いた場合、放電時において、正極では下記式 (II) の反応が進行する。



(上記式 (II) 中、 $0 < x < 1$ である。)

充電時においては、負極及び正極において、それぞれ上記式 (I) 及び式 (II) の逆反応が進行し、負極においてはグラファイトインターカレーションによりリチウムが入り込んだグラファイト (Li_xC) が、正極においてはコバルト酸リチウム ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) が再生するため、再放電が可能となる。

【0005】

近年、二次電池の中でも、電極及び電解質が全て固体からなる全固体二次電池の研究が盛んである。全固体二次電池の中でも、さらに、全固体リチウム二次電池に使用される固体電解質として、ガーネット型セラミックス材料が注目を集めている。

特許文献1には、正極、負極、並びに、 Li 、 La 、 Zr 、及び O からなるガーネット型若しくはガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックスを含有する固体電解質を備える全固体リチウム二次電池に関する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-45019号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らが検討した結果、後述する実施例において示すように、上記特許文献1に記載されたガーネット型セラミックスは、結晶性が低いことが明らかとなった。また、上記特許文献1に記載されたガーネット型セラミックスは、結晶面が十分に発達していないと考えられる。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、結晶性の高いガーネット型固体電解質、当該ガーネット型固体電解質を含む二次電池、及び当該ガーネット型固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のガーネット型固体電解質は、 $\{110\}$ 面、 $\{112\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{102\}$ 面、 $\{312\}$ 面、 $\{521\}$ 面、及び $\{611\}$ 面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする。

【0009】

本発明のガーネット型固体電解質は、 (110) 面、 $(1-10)$ 面、 (112) 面、 $(1-12)$ 面、及び $(11-2)$ 面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有していてもよい。

【0010】

本発明のガーネット型固体電解質は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}^1_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}^1 = \text{Zr}$ 、 Hf 、 Sn)、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{M}^2_{2-x}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^2 = \text{Nb}$ 、 Ta ； $x = 0 \sim 2$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^3_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}^3 = \text{Nb}$ 、 Ta 、 Sb 、 Bi)、及び $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$ 、 Ba) からなる群より選ばれることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明の二次電池は、少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する固体電解質とを備える二次電池であって、前記固体電解質が、上記ガーネット型固体電解質であることを特徴とする。

【0012】

本発明のガーネット型固体電解質の製造方法は、Li、La、Zr及びOを含有するガーネット型固体電解質の製造方法であって、リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、及びジルコニウム含有化合物をそれぞれ準備する工程、前記リチウム含有化合物、前記ランタン含有化合物、及び前記ジルコニウム含有化合物を、元素のモル比がLi:La:Zr=a:b:c（ただし、 $a=120\sim160$ 、 $b=1\sim5$ 、 $c=1\sim5$ である。）となるように混合する工程、並びに、前記混合物を $400\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で加熱する工程、を有することを特徴とする。

10

【0013】

本発明の製造方法においては、前記混合工程において補助フラックスをさらに加え、前記リチウム含有化合物、前記ランタン含有化合物、前記ジルコニウム含有化合物、及び前記補助フラックスを含む混合物の総質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の総含有割合を5～95質量%とすることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、従来のガーネット型固体電解質と比較して結晶内に欠陥等が極めて少なく、高い結晶性を有する。また、本発明の製造方法によれば、フラックス法によりガーネット型固体電解質を合成することで、従来のガーネット型固体電解質よりも結晶面がより発達した高結晶性ガーネット型固体電解質を合成することができる。また、本発明の製造方法によれば、従来の合成法に比べ、合成方法が簡便であり、且つ、合成温度も低く抑えることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明に係る二次電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。

【図2】実施例1及び比較例1～比較例4のガーネット型固体電解質のXRDパターンである。

30

【図3】実施例1のガーネット型固体電解質のSEM画像等である。

【図4】比較例1～比較例5のガーネット型固体電解質のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1. ガーネット型固体電解質

本発明のガーネット型固体電解質は、{110}面、{112}面、{100}面、{102}面、{312}面、{521}面、及び{611}面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有することを特徴とする。

【0017】

なお、本明細書においては、結晶面の表記について、等価な面群を中カッコで括って表す。例えば、(110)面、(101)面、(011)面、(##0)面、(#0#)面、(0##)面（以上、番号記号(#)で示した数字は、「1に上線」を意味する）等は、全て{110}面として表記する。

40

【0018】

また、本明細書においては、「(1-10)面」との表記は(1*0)面を表し、また、「(1-12)面」との表記は(1*2)面を表す（以上、アスタリスク(*)で示した数字は、「1に上線」を意味する）。また、本明細書においては、「(11-2)面」との表記は(11※)面を表す（以上、米印(※)で示した数字は、「2に上線」を意味する）。

50

【0019】

本発明のガーネット型固体電解質は、 $\{110\}$ 面、 $\{112\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{102\}$ 面、 $\{312\}$ 面、 $\{521\}$ 面、及び $\{611\}$ 面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有する。従来のガーネット型固体電解質のうち、これらの結晶面を有するものは一切知られていない。後述する実施例において示すように、上記結晶面をいずれも有するガーネット型固体電解質は、従来のガーネット型固体電解質と比較して結晶内に欠陥等が極めて少なく、高い結晶性を有する。

なお、本発明のガーネット型固体電解質は、 (110) 面、 $(1-10)$ 面、 (112) 面、 $(1-12)$ 面、及び $(11-2)$ 面からなる群より選ばれる少なくとも1つの結晶面を有していてもよい。

10

【0020】

本発明のガーネット型固体電解質の結晶化度の指標としては、XRDパターン中の任意のピークの半値幅を用いることができる。すなわち、ガーネット型固体電解質のXRDパターン中の任意のピークの半値幅が1以下であれば、そのガーネット型固体電解質の結晶性は十分に高い。なお、XRDパターン中の任意のピークの半値幅は、0.5以下であることが好ましい。

【0021】

本発明においては、結晶面の発達の観点から、ガーネット型固体電解質の全表面積のうち、 $\{110\}$ 面、 $\{112\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{102\}$ 面、 $\{312\}$ 面、 $\{521\}$ 面、及び $\{611\}$ 面からなる群より選ばれる1つの結晶面の面積、又は、当該群から選ばれる2以上の結晶面の面積の合計が、30%以上であることが好ましい。

20

【0022】

本発明のガーネット型固体電解質は、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}^1_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}^1 = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$)、 $\text{Li}_{5+x}\text{La}_3\text{Zr}_x\text{M}^2_{2-x}\text{O}_{12}$ ($\text{M}^2 = \text{Nb}, \text{Ta}; x = 0 \sim 2$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}^3_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}^3 = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Bi}$)、及び $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}, \text{Ba}$) からなる群より選ばれることが好ましい。

これらのガーネット型固体電解質のうち、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ がより好ましい。

【0023】

2. 二次電池

本発明の二次電池は、少なくとも正極と、負極と、当該正極と当該負極との間に介在する固体電解質とを備える二次電池であって、前記固体電解質が、上記ガーネット型固体電解質であることを特徴とする。

30

【0024】

図1は、本発明に係る二次電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。なお、本発明に係る二次電池は、必ずしもこの例のみに限定されるものではない。

二次電池100は、正極活物質層2及び正極集電体4を備える正極6と、負極活物質層3及び負極集電体5を備える負極7と、正極6及び負極7に挟持されるガーネット型固体電解質1を有する。

40

本発明に係る二次電池のうち、ガーネット型固体電解質については上述した通りである。以下、本発明に係る二次電池を構成する正極及び負極、並びに本発明に好適に使用されるセパレータ及び電池ケースについて、詳細に説明する。

【0025】

(正極)

本発明に係る二次電池の正極は、好ましくは正極活物質を有する正極活物質層を備えるものであり、通常、これに加えて、正極集電体、及び当該正極集電体に接続された正極リードを備えるものである。なお、本発明に係る二次電池が金属空気電池である場合には、上記正極の替わりに、空気極層を含む空気極を備える。

【0026】

50

(正極活物質層)

以下、正極として、正極活物質層を備える正極を採用した場合について説明する。

本発明に用いられる正極活物質としては、具体的には、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。これらの中でも、本発明においては、 LiCoO_2 を正極活物質として用いることが好ましい。

【0027】

本発明に用いられる正極活物質層の厚さは、目的とする二次電池の用途等により異なるものであるが、 $10\sim 250\ \mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましく、 $20\sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲内であるのが特に好ましく、特に $30\sim 150\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが最も好ましい。

【0028】

正極活物質の平均粒径としては、例えば $1\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲内、中でも $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲内、特に $3\sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。正極活物質の平均粒径が小さすぎると、取り扱い性が悪くなるおそれがあり、正極活物質の平均粒径が大きすぎると、平坦な正極活物質層を得るのが困難になる場合があるからである。なお、正極活物質の平均粒径は、例えば走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察される活物質担体の粒径を測定して、平均することにより求めることができる。

【0029】

正極活物質層は、必要に応じて導電化材及び結着剤等を含有していても良い。

本発明に用いられる正極活物質層が有する導電化材としては、正極活物質層の導電性を向上させることができれば特に限定されるものではないが、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック等を挙げることができる。また、正極活物質層における導電化材の含有量は、導電化材の種類によって異なるものであるが、通常 $1\sim 10$ 質量% の範囲内である。

【0030】

本発明に用いられる正極活物質層が有する結着剤としては、例えばポリビニリデンフロライド (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を挙げることができる。また、正極活物質層における結着剤の含有量は、正極活物質等を固定化できる程度の量であれば良く、より少ないことが好ましい。結着剤の含有量は、通常 $1\sim 10$ 質量% の範囲内である。

【0031】

本発明に用いられる正極活物質層は、正極用電解質を含有してもよい。この場合、正極用電解質としては、固体酸化物電解質、固体硫化物電解質等の固体電解質、ポリマー電解質、ゲル電解質等を用いることができる。

【0032】

(正極集電体)

本発明に用いられる正極集電体は、上記の正極活物質層の集電を行う機能を有するものである。上記正極集電体の材料としては、例えばアルミニウム、SUS、ニッケル、鉄及びチタン等を挙げることができ、中でもアルミニウム及び SUS が好ましい。また、正極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができ、中でも箔状が好ましい。

【0033】

本発明に用いられる正極を製造する方法は、上記の正極を得ることができる方法であれば特に限定されるものではない。なお、正極活物質層を形成した後、電極密度を向上させるために、正極活物質層をプレスしても良い。

【0034】

(空気極層)

以下、正極として、空気極層を備える空気極を採用した場合について説明する。本発明に用いられる空気極層は、少なくとも触媒及び導電性材料を含有するものであることが好

10

20

30

40

50

ましい。本発明に用いられる空気極層は、必要に応じて、さらに結着剤を含有していても良い。

【0035】

上記空気極層に使用できる触媒としては、例えば、酸素活性触媒が挙げられる。酸素活性触媒の例としては、例えば、パラジウム及び白金等の白金族；コバルト、マンガン又は鉄等の遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物；ルテニウム、イリジウム又はパラジウム等の貴金属酸化物を含む無機化合物；ポルフィリン骨格又はフタロシアニン骨格を有する金属配位有機化合物；酸化マンガン等が挙げられる。

電極反応がよりスムーズに行われるという観点から、後述する導電性材料に上記触媒が担持されていることが好ましい。

【0036】

上記空気極層に用いられる導電性材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料、ペロブスカイト型導電性材料、多孔質導電性ポリマー及び金属多孔体等を挙げることができる。特に、炭素材料は、多孔質構造を有するものであっても良く、多孔質構造を有しないものであっても良いが、本発明においては、多孔質構造を有するものであることが好ましい。比表面積が大きく、多くの反応場を提供でき、さらにガス拡散層としての役割も果たすからである。多孔質構造を有する炭素材料としては、具体的にはメソポーラスカーボン等を挙げることができる。一方、多孔質構造を有しない炭素材料としては、具体的にはグラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンファイバー等を挙げることができる。

空気極層における導電性材料の含有割合としては、例えば65～99質量%の範囲内、中でも75～95質量%の範囲内であることが好ましい。導電性材料の含有割合が少なすぎると、反応場が減少し、電池容量の低下が生じるおそれがあり、導電性材料の含有割合が多すぎると、相対的に触媒の含有量が減り、十分な触媒機能を発揮できないおそれがあるからである。

【0037】

上記空気極層は、少なくとも触媒及び導電性材料を含有してれば良いが、さらに結着剤を含有することが好ましい。結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や、スチレン・ブタジエンゴム（SBRゴム）等のゴム系樹脂等を挙げることができる。空気極層における結着剤の含有割合としては、特に限定されるものではないが、例えば30質量%以下、中でも1～10質量%の範囲内であることが好ましい。

【0038】

上記空気極層の厚さは、空気電池の用途等により異なるものであるが、例えば2～500 μm の範囲内、中でも5～300 μm の範囲内であることが好ましい。

【0039】

（空気極集電体）

本発明に用いられる空気極集電体は、空気極層の集電を行うものである。空気極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、カーボン等を挙げることができる。空気極集電体の形状としては、例えば箔状、板状及びメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。中でも、本発明においては、空気極集電体の形状がメッシュ状であることが好ましい。集電効率に優れているからである。この場合、通常、空気極層の内部にメッシュ状の空気極集電体が配置される。さらに、本発明の二次電池は、メッシュ状の空気極集電体により集電された電荷を集電する別の空気極集電体（例えば箔状の集電体）を備えていても良い。また、本発明においては、後述する電池ケースが空気極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

空気極集電体の厚さは、例えば10～1000 μm の範囲内、中でも20～400 μm の範囲内であることが好ましい。

【0040】

(負極)

本発明に係る二次電池中の負極は、好ましくは負極活物質を含有する負極活物質層を備えるものであり、通常、これに加えて負極集電体、及び当該負極集電体に接続された負極リードを備えるものである。

【0041】

(負極活物質層)

本発明に用いられる負極は、金属、合金材料及び／又は炭素材料等を含む負極活物質を含有する。負極活物質に用いることができる金属及び合金材料としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム等の第2族元素；アルミニウム等の第13族元素；亜鉛、鉄等の遷移金属；又は、これらの金属を含有する合金材料や化合物を例示することができる。

10

本発明がリチウム二次電池である場合には、負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に限定されないが、例えば、金属リチウム、リチウム合金、リチウム元素を含有する金属酸化物、リチウム元素を含有する金属硫化物、リチウム元素を含有する金属窒化物、及びグラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。また、負極活物質は、粉末状であっても良く、薄膜状であっても良い。

リチウム元素を有する合金としては、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。また、リチウム元素を含有する金属酸化物としては、例えばリチウムチタン酸化物等を挙げることができる。また、リチウム元素を含有する金属窒化物としては、例えばリチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。また、負極活物質層には、固体電解質をコートしたリチウムを用いることもできる。

20

【0042】

上記負極活物質層は、負極活物質のみを含有するものであっても良く、負極活物質の他に、導電性材料及び結着剤の少なくとも一方を含有するものであっても良い。例えば、負極活物質が箔状である場合は、負極活物質のみを含有する負極活物質層とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質及び結着剤を有する負極活物質層とすることができる。なお、導電性材料及び結着剤については、上述した「正極活物質層」又は「空気極層」の項に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

負極活物質層の膜厚としては、特に限定されるものではないが、例えば10～100 μ mの範囲内、中でも10～50 μ mの範囲内であることが好ましい。

30

【0043】

負極活物質層は、負極用電解質を含有してもよい。この場合、負極用電解質としては、上述した正極用電解質の説明において既に述べたものを用いることができる。

【0044】

(負極集電体)

本発明に用いられる負極集電体の材料及び形状としては、上述した正極集電体の材料及び形状と同様のものを採用することができる。

【0045】

(セパレータ)

本発明に係る二次電池は、正極及び負極の間に、電解液を含浸させたセパレータを備えていてもよい。上記セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；及び樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

40

【0046】

(電池ケース)

本発明に係る二次電池は、通常、正極、電解液及び負極等を収納する電池ケースを有する。電池ケースの形状としては、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。

本発明に係る電池が金属空気電池である場合には、電池ケースは、大気開放型の電池ケースであっても良く、密閉型の電池ケースであっても良い。大気開放型の電池ケースは、

50

少なくとも空気極層が十分に大気と接触可能な構造を有する電池ケースである。一方、電池ケースが密閉型電池ケースである場合は、密閉型電池ケースに、気体（空気）の導入管及び排気管を設けることが好ましい。この場合、導入・排気する気体は、酸素濃度が高いことが好ましく、純酸素であることがより好ましい。また、放電時には酸素濃度を高くし、充電時には酸素濃度を低くすることが好ましい。

【0047】

3. ガーネット型固体電解質の製造方法

本発明のガーネット型固体電解質の製造方法は、Li、La、Zr及びOを含有するガーネット型固体電解質の製造方法であって、リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、及びジルコニウム含有化合物をそれぞれ準備する工程、前記リチウム含有化合物、前記ランタン含有化合物、及び前記ジルコニウム含有化合物を、元素のモル比がLi:La:Zr=a:b:c（ただし、a=120~160、b=1~5、c=1~5である。）となるように混合する工程、並びに、前記混合物を400~1200℃の温度条件下で加熱する工程、を有することを特徴とする。

【0048】

本発明は、（1）ガーネット型固体電解質の原料を準備する工程、（2）混合工程、及び（3）加熱工程を有する。本発明は、必ずしも上記3工程のみに限定されることはなく、上記3工程以外にも、例えば、加熱後の混合物からフラックスを除去する工程等を有していてもよい。

以下、上記工程（1）~（3）及びその他の工程について、順に説明する。

【0049】

3-1. ガーネット型固体電解質の原料を準備する工程

本工程において準備する原料は、リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物である。以下、順に詳細を述べる。

【0050】

本工程において準備するリチウム含有化合物は、少なくともリチウム（Li）元素を含む化合物であれば特に限定されない。また、本工程において準備するリチウム含有化合物は、有機化合物・無機化合物のいずれも採用でき、さらには、水和物／無水物を問わない。

リチウム含有化合物の具体例としては、LiOH、LiNO₃、LiCl、Li₂CO₃、Li₂O等が挙げられる。これらのうち1種類を単独でリチウム含有化合物として用いてもよいし、2種以上を混合してリチウム含有化合物として用いてもよい。

本発明においては、ガーネット固体電解質を合成するための化学量論量を超える過剰なリチウム含有化合物は、フラックスとして働く。すなわち、準備すべきリチウム含有化合物の量は、ガーネット固体電解質を構成するリチウムに相当する量と、フラックスとして働くリチウム含有化合物の量の合計となる。

【0051】

本工程において準備するランタン含有化合物は、少なくともランタン（La）元素を含む化合物であれば特に限定されない。また、本工程において準備するランタン含有化合物は、有機化合物・無機化合物のいずれも採用でき、さらには、水和物／無水物を問わない。

ランタン含有化合物の具体例としては、La₂O₃、La(OH)₃、LaCl₃・9H₂O、La(NO₃)₃・6H₂O等が挙げられる。これらのうち1種類を単独でランタン含有化合物として用いてもよいし、2種以上を混合してランタン含有化合物として用いてもよい。

【0052】

本工程において準備するジルコニウム含有化合物は、少なくともジルコニウム（Zr）元素を含む化合物であれば特に限定されない。また、本工程において準備するジルコニウム含有化合物は、有機化合物・無機化合物のいずれも採用でき、さらには、水和物／無水物を問わない。

ジルコニウム含有化合物の具体例としては、 ZrO_2 、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Zr(OH)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 等が挙げられる。これらのうち1種類を単独でジルコニウム含有化合物として用いてもよいし、2種以上を混合してジルコニウム含有化合物として用いてもよい。

【0053】

本工程においては、さらに補助フラックスを準備してもよい。

本発明に使用できるフラックスは、少なくとも、(1)リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、及びジルコニウム含有化合物を溶解でき、(2)融点が $1000^{\circ}C$ 以下であり、(3)水に対する溶解性が高く、(4)発火性がない物質であれば、特に限定されない。このうち、補助フラックスとは、フラックスとしてのみ働き、ガーネット型固体電解質の原料とはならない化合物のことをいう。

10

補助フラックスの具体例としては、 $NaCl$ 、 KCl 、 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 Na_2MoO_4 、 K_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 Na_2WO_4 、 K_2WO_4 等が挙げられる。これらのうち1種類を単独で補助フラックスとして用いてもよいし、2種以上を混合して補助フラックスとして用いてもよい。

【0054】

3-2. 混合工程

本工程は、上述した原料を、元素のモル比が $Li : La : Zr = a : b : c$ となるように混合する工程である。ただし、上記モル比において、 $a = 120 \sim 160$ 、 $b = 1 \sim 5$ 、 $c = 1 \sim 5$ である。

20

本工程においては、化学量論量の20倍程度のリチウム含有化合物を加えることが主な特徴の1つである。このように過剰量のリチウム含有化合物を加えることにより、ガーネット固体電解質を合成するための化学量論量を超えるリチウム含有化合物はフラックスとして働くため、結晶性の高い固体電解質を育成できる。

リチウムの混合比 a は、 $a = 125 \sim 155$ であるのが好ましく、 $a = 130 \sim 150$ であるのがより好ましい。

【0055】

ランタンの混合比 b 、ジルコニウムの混合比 c は、製造したい固体電解質の組成比に合わせて適宜調節できる。例えば、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を製造する場合には、 $b = 1.5 \sim 4.5$ 、且つ、 $c = 1.5 \sim 4.5$ であるのが好ましく、 $b = 2 \sim 4$ 、且つ、 $c = 2 \sim 4$ であるのがより好ましい。

30

【0056】

本工程においては、混合物中に補助フラックスをさらに加えてもよい。その場合には、リチウム含有化合物、ランタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、及び補助フラックスを含む混合物の総質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の総含有割合を5～95質量%とすることが好ましい。

ここで、「フラックスとして働く化合物」とは、(1)補助フラックス、及び、(2)リチウム含有化合物のうち、ガーネット固体電解質を構成しないリチウムに相当するリチウム含有化合物のことである。

40

【0057】

フラックスとして働く化合物の総含有割合が5質量%未満であると、フラックスが少なすぎるため、溶質を十分に溶解できない、結晶面の発達が乏しい、結晶性の高い固体電解質を育成できなくなる等のおそれがある。

フラックスとして働く化合物の総含有割合が95質量%を超えると、フラックスが多すぎるため、目的とする組成の固体電解質が得られない、収量が少ないため生産効率が悪い、又は結晶が十分に発達できなくなる等のおそれがある。

本工程においては、混合物の総質量を100質量%としたときに、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の総含有割合が5～91質量%であるのが好ましく、5.5～91質量%であるのがより好ましい。

50

【0058】

混合物の混合方法は、均一に混合できる方法であれば特に限定されず、公知の方法を採用することができる。具体的には、乳鉢による混合や、メカニカルミリングによる攪拌混合、プラネタリーミキサーによる攪拌混合、振とう器やシェーカーによる攪拌混合等が挙げられる。

上記混合方法のうち、メカニカルミリングは、原料組成物を、機械的エネルギーを付与しながら混合する方法であれば特に限定されるものではないが、例えばボールミル、ターボミル、メカノフュージョン、ディスクミル等を挙げることができる。

【0059】

3-3. 加熱工程

本工程は、上記混合工程により得られた混合物を400～1200℃の温度条件下で加熱する工程である。

加熱温度が400℃未満である場合には、加熱が十分でないため、十分に結晶化が進行しないおそれがある。また、加熱温度が1200℃を超える場合には、温度が高すぎるため、反応が進行し過ぎてしまい、ガーネット型構造とは異なる結晶構造を有する結晶が生成するおそれがある。

加熱温度は、450～1100℃であることが好ましく、500～1000℃であることがより好ましい。

【0060】

加熱方法は、上記温度範囲の加熱が可能であれば、特に限定されない。加熱雰囲気は特に限定されないが、大気下での加熱、又は酸素雰囲気下での加熱が好ましい。

具体的な加熱方法としては、電気炉による加熱、ヒートガンによる加熱、面ヒータや線ヒータによる加熱、プラズマ照射による加熱、赤外線加熱、アーク加熱、誘導加熱、レーザ加熱等が挙げられる。

【0061】

3-4. その他の工程

加熱工程の後に、混合物からフラックスを除去する工程が行われてもよい。

フラックスが水溶性であれば、蒸留水等で混合物を洗浄することで、本発明に係るガーネット型固体電解質の結晶を得ることができる。また、フラックスが油溶性であれば、結晶性を損なわないような溶媒を適宜選んで洗浄することで、本発明に係るガーネット型固体電解質の結晶を得ることができる。

【実施例】

【0062】

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

【0063】

1. ガーネット型固体電解質の作製

[実施例1]

まず、リチウム含有化合物として水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 10.755 g、ランタン含有化合物として酸化ランタン (III) (La_2O_3) 0.894 g、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム (IV) (ZrO_2) 0.452 g、補助フラックスとして塩化ナトリウム (NaCl) 0.963 gをそれぞれ準備し、均一になるように乳鉢で乾式混合した。すなわち、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} = 140 : 3 : 2$ となるように混合した。

なお、使用した水酸化リチウム一水和物のうち、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を合成するための化学量論量を超える量はフラックスとなる。フラックスとなる水酸化リチウム一水和物の量は、 $10.755 \times \{(140 - 7) / 140\} = 10.217 \text{ g}$ である。したがって、混合物全体の質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の含有割合は、 $(0.963 + 10.217) / (10.755 + 0.894 + 0.452 + 0.963) = 85.6 \text{ 質量\%}$ となる。

10

20

30

40

50

次に、混合物をるつぽに入れ、電気炉で900℃まで加熱し、10時間保持した。その後、500℃まで200℃/hの条件で徐々に冷却し、その後自然冷却した。

最後に、精製水で混合物を洗い、当該混合物中のフラックスを除去し、実施例1のガーネット型固体電解質を得た。

【0064】

〔比較例1〕

まず、リチウム含有化合物として水酸化リチウム一水和物1.076g、ランタン含有化合物として酸化ランタン(III)1.789g、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム(IV)0.902g、フラックスとして塩化ナトリウム1.925gをそれぞれ準備し、均一になるように実施例1と同様の手段により混合した。すなわち、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $Li : La : Zr = 7 : 3 : 2$ となるように混合した。

なお、比較例1においては、使用した水酸化リチウム一水和物は、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を合成するための化学量論量と略等しい。したがって、混合物全体の質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の含有割合は、 $1.925 / (1.076 + 1.789 + 0.902 + 1.925) = 33.8$ 質量%となる。

以下、実施例1同様に加熱、冷却及び洗浄を行い、比較例1のガーネット型固体電解質を得た。

【0065】

〔比較例2〕

まず、リチウム含有化合物として水酸化リチウム一水和物2.151g、ランタン含有化合物として酸化ランタン(III)1.789g、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム(IV)0.902g、補助フラックスとして塩化ナトリウム1.925gをそれぞれ準備し、均一になるように実施例1と同様の手段により混合した。すなわち、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $Li : La : Zr = 14 : 3 : 2$ となるように混合した。

なお、使用した水酸化リチウム一水和物のうち、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を合成するための化学量論量を超える量はフラックスとなる。フラックスとなる水酸化リチウム一水和物の量は、 $2.151 \times \{ (14 - 7) / 14 \} = 1.076$ gである。したがって、混合物全体の質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の含有割合は、 $(1.925 + 1.076) / (2.151 + 1.789 + 0.902 + 1.925) = 44.3$ 質量%となる。

以下、実施例1同様に加熱、冷却及び洗浄を行い、比較例2のガーネット型固体電解質を得た。

【0066】

〔比較例3〕

まず、リチウム含有化合物として水酸化リチウム一水和物4.302g、ランタン含有化合物として酸化ランタン(III)3.578g、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム(IV)2.708g、補助フラックスとして塩化ナトリウム3.851gをそれぞれ準備し、均一になるように実施例1と同様の手段により混合した。すなわち、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $Li : La : Zr = 14 : 3 : 3$ となるように混合した。

なお、使用した水酸化リチウム一水和物のうち、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ を合成するための化学量論量を超える量はフラックスとなる。フラックスとなる水酸化リチウム一水和物の量は、 $4.302 \times \{ (14 - 7) / 14 \} = 2.151$ gである。したがって、混合物全体の質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物の含有割合は、 $(3.851 + 2.151) / (4.302 + 3.578 + 2.708 + 3.851) = 41.6$ 質量%となる。

以下、実施例1同様に加熱、冷却及び洗浄を行い、比較例3のガーネット型固体電解質

を得た。

【0067】

〔比較例4〕

まず、リチウム含有化合物として水酸化リチウム一水和物 1.167 g 及び塩化リチウム (LiCl) 8.333 g 、ランタン含有化合物として酸化ランタン (III) 0.970 g 、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム (IV) 0.489 g をそれぞれ準備し、均一になるように実施例1と同様の手段により混合した。すなわち、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=14:3:2$ となるように混合した。

なお、使用したリチウム含有化合物のうち、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を合成するための化学量論量を超える量はフラックスとなる。フラックスとなるリチウム含有化合物のおよその量は、 $(1.167+8.333)\times\{(14-7)/14\}=4.8\text{ g}$ である。したがって、混合物全体の質量を100質量%としたときの、当該混合物中においてフラックスとして働く化合物のおよその含有割合は、 $(4.8)/(1.167+8.333+0.970+0.489)=44\text{ 質量\%}$ となる。

以下、実施例1同様に加熱、冷却及び洗浄を行い、比較例4のガーネット型固体電解質を得た。

【0068】

〔比較例5〕

上記特許文献1（特開2010-45019号公報）に記載された方法と同様の方法により比較例5のガーネット型固体電解質を作製した。

すなわち、まず、リチウム含有化合物として炭酸リチウム (Li_2CO_3) 1.90 g 、ランタン含有化合物として水酸化ランタン (III) ($\text{La}(\text{OH})_3$) 3.79 g 、ジルコニウム含有化合物として酸化ジルコニウム (IV) (ZrO_2) 1.64 g をそれぞれ準備し、ライカイ機にて混合して原料粉末を調製した。比較例5においては、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が、 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}=3.85:3:2$ となるように混合し、且つ、補助フラックスは使用しなかった。

【0069】

次に、上記原料粉末を、 900°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、6時間保持した。加熱後の粉末を回収して再度ライカイ機で30分間粉碎した後、 1125°C まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱して6時間保持した（1回目の熱処理）。1回目の熱処理後は、粉末を回収してライカイ機で1時間粉碎した後、目開き $45\text{ }\mu\text{m}$ の篩を通した。篩化した粉末を、金型を用いてプレス成形してペレットとした後、このペレットを母粉末（1回目の熱処理後の粉末）の中に埋めて、それぞれ所定温度まで $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱して所定時間保持し（2回目の熱処理）、比較例5のガーネット型固体電解質を得た。

【0070】

2. ガーネット型固体電解質の分析

2-1. ガーネット型固体電解質のXRD分析

実施例1及び比較例1－比較例4のガーネット型固体電解質を用いて、粉末X線回折（XRD）測定を行った。測定は、粉末X線回折装置（Miniflex II、Rigaku）を用いた。測定には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、加速電圧は 30 kV とし、印加電流は 15 mA とした。

【0071】

図2は、実施例1及び比較例1－比較例4のガーネット型固体電解質のXRDパターンである。

まず、比較例4のXRDパターンについて検討する。ガーネット型化合物は、XRDパターンにおいて、 $2\theta=15.8\sim17.5^\circ$ の範囲にシャープな1本のピークを有することが知られている。しかし、比較例4のXRDパターンには、そのような回折ピークは全く見られない。

この結果は、比較例4においては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は合成できないことを示

す。

【0072】

次に、実施例1、及び比較例1－比較例3のXRDパターンについて検討する。これらのXRDパターンは、いずれも、 $2\theta = 15.8 \sim 17.5^\circ$ の範囲にシャープな1本のピークを有する。

比較例1及び比較例2のXRDパターンには、上記回折ピークの外、 $2\theta = 28^\circ$ に特徴的なピークが見られる。また、比較例3のXRDパターンには、 $2\theta = 22^\circ$ 、 50° 、 58° 及び 61° において、強度の弱い回折ピークが見られる。

一方、実施例1のXRDパターンには、 $2\theta = 22^\circ$ 、 28° 、 50° 、 58° 及び 61° の回折ピークは一切見られない。これらの結果は、比較例1－比較例3のガーネット型固体電解質には不純物相が存在するのに対し、実施例1のガーネット型固体電解質には不純物相が存在しないことを示す。

【0073】

2-2. ガーネット型固体電解質のSEM観察

実施例1及び比較例1－比較例5のガーネット型固体電解質の結晶を用いて、SEM (Scanning Electron Microscopy) 観察を行った。

SEM観察条件は以下の通りである。すなわち、走査型電子顕微鏡 (JEOL製、JCM-5700) を用いて、加速電圧15kVにて、倍率2,000～50,000倍で、SEM観察を行った。

【0074】

図4(a)－(e)は、それぞれ、比較例1－比較例5のガーネット型固体電解質のSEM画像である。

図4(a)－(c)から分かるように、比較例1－比較例3のガーネット型固体電解質は、結晶面が全く発達しておらず、全体的に丸みを帯びた形状である。また、図4(d)から分かるように、比較例4のガーネット型固体電解質は針状結晶や板状結晶が多く、後述する実施例1のガーネット型固体電解質の結晶とは形状が全く異なる。さらに、図4(e)から分かるように、比較例5のガーネット型固体電解質は結晶の大きさや形状が不揃いであり、結晶化が不均一であることが分かる。

【0075】

図3(a)は、実施例1のガーネット型固体電解質のSEM画像である。この図から分かるように、実施例1のガーネット型固体電解質は、結晶面が十分に発達し、結晶性が非常に高いことが分かる。

図3(b)は、図3(a)のSEM画像から得られた、結晶面の解析図である。この図から分かるように、実施例1のガーネット型固体電解質は、少なくとも(110)面、及び(112)面を有することが分かる。また、図3(a)から分かるように、実施例1のガーネット型固体電解質は非常に高い結晶性を有すること、並びに、図3(b)から分かるように、実施例1のガーネット型固体電解質は、(1-10)面と等価な面群に属する(10-1)面及び(01-1)面、(1-12)面と等価な面群に属する(21-1)面、及び(11-2)面と等価な面群に属する(-12-1)面及び(2-1-1)面を有することが確認されたことから、実施例1のガーネット型固体電解質は、結晶面として、(1-10)面、(1-12)面及び(11-2)面をいずれも有することが示唆される。

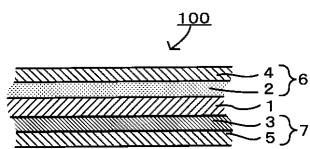
以上より、リチウム元素、ランタン元素及びジルコニウム元素のモル比が $Li : La : Zr = 140 : 3 : 2$ となり、且つ、フラックスとして働く化合物の含有割合が85.6質量%となる混合物を使用した実施例1においては、結晶性及び純度が共に極めて高く、且つ、(110)面、(1-10)面、(112)面、(1-12)面、及び(11-2)面をいずれも結晶面として有する $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 結晶が得られることが分かる。

【符号の説明】

【0076】

- 1 ガーネット型固体電解質
 - 2 正極活物質層
 - 3 負極活物質層
 - 4 正極集電体
 - 5 負極集電体
 - 6 正極
 - 7 負極
- 1 0 0 二次電池

【図 1】



【図 2】

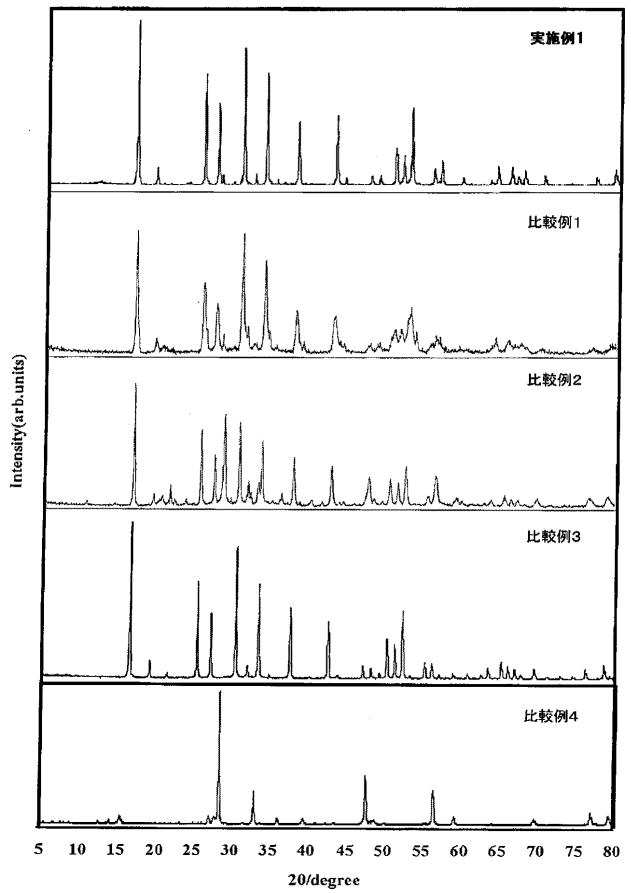
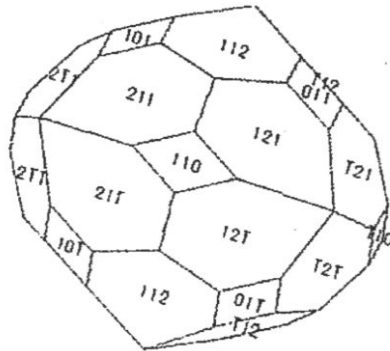


Figure 1 is a scanning electron micrograph (SEM) showing a large, irregular, textured particle, likely a catalyst or support material, with a scale bar indicating 10 μm. The image is labeled "实施例1" (Example 1) in the top right corner. Technical parameters at the bottom left are 15kV, X2,000 magnification, and 10μm scale.

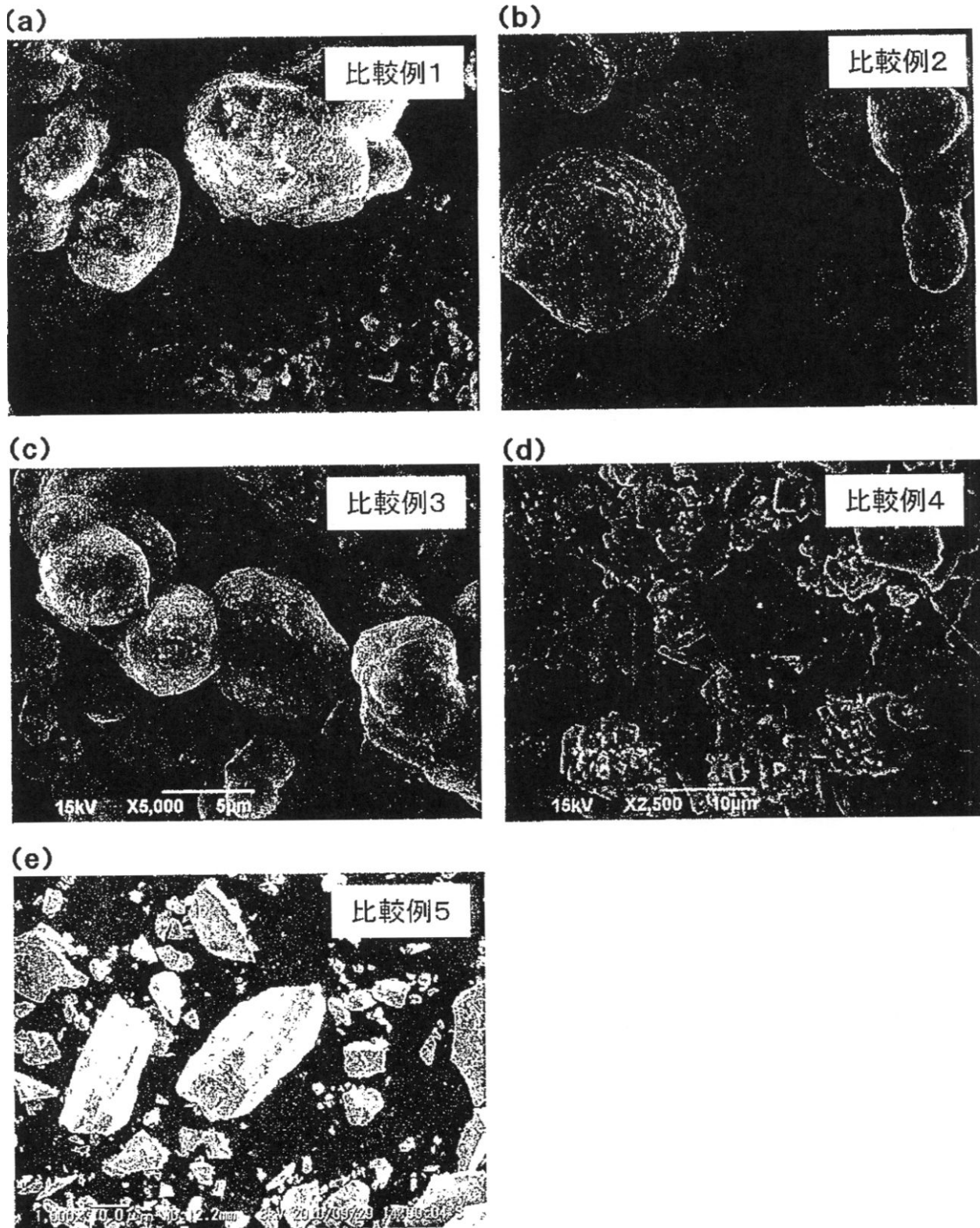
```

CLASS =
a b c = (1.000, 1.000, 1.000)
α β γ = (90.000, 90.000, 90.000)
面デ一夕数 = 36
有効面数 = 36

```



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 1 G 25/00 (2006.01) C 0 1 G 25/00

(72)発明者 穂積 正人

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム (参考) 4G048 AA04 AA05 AB01 AC06 AD06 AE05
5G301 CA02 CA13 CA16 CA22 CA23 CA28 CD01
5H029 AJ14 AK01 AK03 AL01 AL03 AL04 AL06 AL07 AL12 AM12
CJ02 CJ08 HJ01 HJ02 HJ13 HJ14
5H032 AA01 AS01 AS11 CC17 EE02 HH01 HH06