

(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
2021年9月10日(10.09.2021)



(10) 国際公開番号

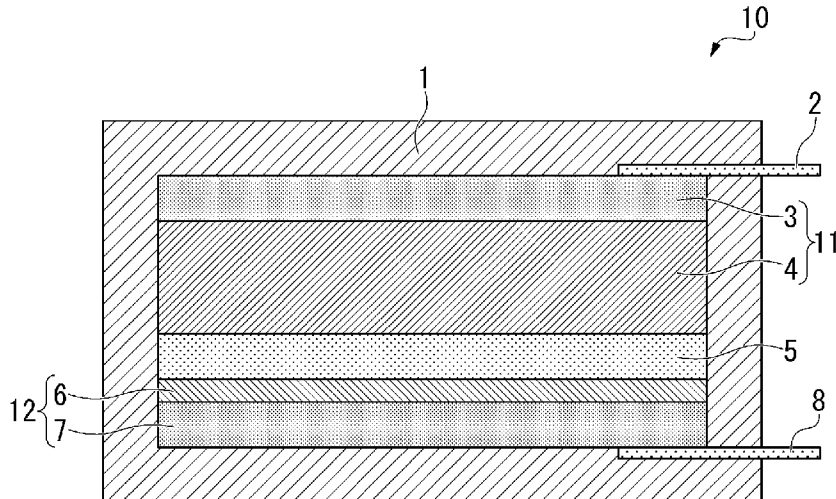
WO 2021/177070 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 17/229 (2020.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01B 1/06 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/006601
- (22) 国際出願日: 2021年2月22日(22.02.2021)
- (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 2020-034853 2020年3月2日(02.03.2020) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋本 順二(AKIMOTO Junji); 〒3058560 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 Ibaraki (JP).
 片岡 邦光(KATAOKA Kunimitsu); 〒3058560 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 Ibaraki (JP).
 若原 園子(WAKAHARA Sonoko); 〒3058560 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 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 和純, 外(NISHIZAWA Kazuyoshi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: AMORPHOUS COMPOSITE METAL OXIDE, GARNET-TYPE LITHIUM COMPOSITE METAL OXIDE, SINTERED BODY, SOLID ELECTROLYTE LAYER, ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 非晶質複合金属酸化物、ガーネット型リチウム複合金属酸化物、焼結体、固体電解質層、電気化学デバイス用電極、電気化学デバイス

[図1]



(57) Abstract: The amorphous composite metal oxide according to the present invention comprises a compound represented by formula (1). (1): $A_xE_yLa_3G_{2-z-q}J_zL_qO_{12-(7-2x-3y-z-2q)/2}$ (A is an element which forms a divalent cation. E is an element which forms a trivalent cation. G is an element which forms a tetravalent cation. J is an element which forms a pentavalent cation. L is an element which forms a hexavalent cation. x is 0-0.3; y is 0-0.3; z is



WO 2021/177070 A1

(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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

0-1.0; and q is 0-0.5.)

(57) 要約 : 本発明の非晶質複合金属酸化物は、式 (1) で表される化合物からなる。 $A_x E_y L a_3 G_2 - z - q J_z L_q O_{12 - (7 - 2x - 3y - z - 2q) / 2} \cdots (1)$ (Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0~0.3であり、yは0~0.3であり、zは0~1.0であり、qは0~0.5である。)

明 細 書

発明の名称：

非晶質複合金属酸化物、ガーネット型リチウム複合金属酸化物、焼結体、
固体電解質層、電気化学デバイス用電極、電気化学デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、非晶質複合金属酸化物およびその製造方法、ガーネット型リチウム複合金属酸化物およびその製造方法、焼結体およびその製造方法、固体電解質層、電気化学デバイス用電極、電気化学デバイスに関する。

本願は、2020年3月2日に、日本に出願された特願2020-034853号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、スマートフォン、ノート型のパーソナルコンピュータなどの小型電子機器用の電源として、広く用いられている。近年、リチウムイオン二次電池は、ハイブリット自動車、電気自動車などの自動車用、あるいは定置型蓄電池用などの大型の電源用途への展開が期待されている。

さらに、近年、安全性およびエネルギー密度の観点から、可燃性の電解液を使用しない全固体リチウムイオン二次電池の研究開発が行われている。全固体リチウムイオン二次電池に用いられる固体電解質には、高いリチウムイオン伝導性が要求される。

[0003] 従来、全固体リチウムイオン二次電池に用いられる固体電解質として、複合金属酸化物が用いられている。

例えば、特許文献1には、ガーネット構造を有するイオン伝導体として、化学量論的組成が $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ である固体イオン伝導体が記載されている。また、ガーネット構造を有するリチウムイオン伝導体として、非特許文献1には、 $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($x < 0.07$) が記載され、非特許文献2には、 $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ ($x = 0 \sim 0.25$) が

記載されている。非特許文献3には、Inをドーブした $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が記載されている。また、特許文献2には、リチウム、ランタン、ジルコニウム、ホウ素及びアルミニウムを含むガーネット型のリチウムイオン伝導性酸化物が記載されている。

[0004] 最近、蛍石型 $\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$ を前駆体として用いることで、低温で $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ を合成できることが報告されている（例えば、非特許文献4～非特許文献7参照）。

また、複合金属酸化物の前駆体を400～1400℃の温度で焼成することにより、単相化されて均一な化学組成を有する超微粒子の複合金属酸化物を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第5634865号
特許文献2：特許第5945432号
特許文献3：特開平11-322308

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Chemistry of Materials、28、1861-1871（2016）
非特許文献2：Solid State Ionics、277、23-29（2015）
非特許文献3：Electrochemistry Communications、21、62-64（2012）
非特許文献4：浜尾尚樹、片岡邦光、秋本順二、電気化学会第85回大会、講演番号1D08（2018）
非特許文献5：海野裕、浜尾尚樹、石田直哉、井手本康、片岡邦光、秋本順二、日本セラミックス協会2019年年会、講演番号3J08（2019）
非特許文献6：海野裕、浜尾尚樹、石田直哉、井手本康、片岡邦光、秋本順二、第21回化学電池材料研究会ミーティング、講演番号2-07（2019）

)

非特許文献7：秋本順二、石垣範和、片岡邦光、第60回電池討論会、講演番号3G04（2019）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の複合金属酸化物の焼結体は、イオン伝導性が不十分であった。このため、焼結することによって、イオン伝導性の高い焼結体となる複合金属酸化物が要求されている。

また、電気化学デバイスの材料として用いる複合金属酸化物は、低温で焼結できることが好ましい。

[0008] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物の原料として使用できる複合金属酸化物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成して製造され、低温で焼結でき、焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物、およびその製造方法を提供することを目的とする。

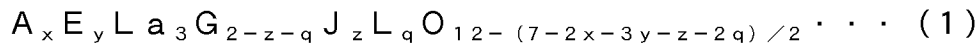
また、本発明は、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含むイオン電導性の高い焼結体、およびその製造方法、固体電解質層、電気化学デバイス用電極、電気化学デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた。その結果、特定の化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物と、リチウム塩とを混合して焼成することにより、ガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造すればよいことを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の構成を提供する。

[0010] [1] 下記式(1)で表される化合物からなる非晶質複合金属酸化物。



(式(1)中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0～0.3であり、yは0～0.3であり、zは0～1.0であり、qは0～0.5である。)

[0011] [2] AはMn、Fe、Co、Ni、Mgから選択される1種または2種以上であり、EはB、Al、Ga、Inから選択される1種または2種以上であり、

GはZr、Hf、Sn、Tiから選択される1種または2種以上であり、

JはNb、Ta、V、Biから選択される1種または2種以上であり、

LはMo、Wから選択される1種または2種である、上記[1]に記載の非晶質複合金属酸化物。

[0012] [3] 上記[1]または[2]に記載の非晶質複合金属酸化物を製造する方法であって、前記非晶質複合金属酸化物中の金属元素に対応する成分を含む前駆体を合成する工程と、

前記前駆体を熱処理する熱処理工程とを含む非晶質複合金属酸化物の製造方法。

[4] 前記熱処理工程において、前記前駆体を800℃以下の温度で熱処理する、上記[3]に記載の非晶質複合金属酸化物の製造方法。

[0013] [5] 上記[1]または[2]に記載の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する焼成工程を含むガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法。

[6] 前記リチウム塩として、酸化リチウム、過酸化リチウム、水酸化リチウムから選択される1種または2種以上を用いる、上記[5]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法。

[7] 前記焼成工程において、前記混合物を350℃以上700℃以下の温度で焼成する、上記[5]または[6]に記載のガーネット型リチウム複

合金金属酸化物の製造方法。

[0014] [8] [5] ~ [7] のいずれかに記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法により製造され、

下記式 (2) で表される化合物からなる、ガーネット型リチウム複合金属酸化物。

$$Li_{7-2x-3y-z-2q} A_x E_y La_3 G_{2-z-q} J_z L_q O_{12} \dots (2)$$
 (式 (2) 中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0~0.3であり、yは0~0.3であり、zは0~1.0であり、qは0~0.5である。)

[0015] [9] AはMn、Fe、Co、Ni、Mgから選択される1種または2種以上であり、EはB、Al、Ga、Inから選択される1種または2種以上であり、

GはZr、Hf、Sn、Tiから選択される1種または2種以上であり、

JはNb、Ta、V、Biから選択される1種または2種以上であり、

LはMo、Wから選択される1種または2種である、[8]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物。

[0016] [10] 上記[8]または[9]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体。

[0017] [11] 上記[8]または[9]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む原料を焼結する焼結工程を含む焼結体の製造方法。

[12] 前記焼結工程において、300℃以上700℃以下の温度で前記原料のホットプレスを行う、上記[11]に記載の焼結体の製造方法。

[13] 100MPa以上2000MPa以下の圧力でホットプレスを行う、上記[12]に記載の焼結体の製造方法。

[0018] [14] 上記[8]または[9]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体からなる固体電解質層。

[15] 上記[8]または[9]に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物と活物質とを含む焼結体からなる電気化学デバイス用電極。

[0019] [16] 正極と、固体電解質層と、負極とを含み、

前記正極と前記固体電解質層と前記負極から選択されるいずれか1つまたは2つ以上が、上記[8]または[9]に記載のガーネット型のリチウム複合金属酸化物を含む焼結体からなる電気化学デバイス。

発明の効果

[0020] 本発明の非晶質複合金属酸化物は、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物の原料として使用できる。本発明の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成することにより、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できる。

本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体が得られる。このため、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体は、電気化学デバイスの固体電解質層および/または電極として好適である。

[0021] 本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法では、本発明の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する。このため、例えば、本発明の非晶質複合金属酸化物に代えて、蛍石型構造の複合金属酸化物を用いる場合と比較して、低い焼成温度でガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できる。その結果、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼成による粒成長の抑制された粒径の小さいものとなる。したがって、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、反応性が良好であり、低温で焼結できる。よって、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体は、効率よく製造できる。

[0022] また、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法によれば、例えば、蛍石型構造の複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成して

製造する場合と比較して、低い焼成温度で製造できる。このため、蛍石型構造の複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成して製造する場合と比較して、焼成時に揮発するリチウム塩の量を少なくできる。したがって、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法では、例えば、本発明の非晶質複合金属酸化物に代えて、蛍石型構造の複合金属酸化物を用いる場合と比較して、原料として使用するリチウム塩の量を低減できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本実施形態の全固体リチウム二次電池の一例を説明するための概略図である。

[図2]実施例1において製造した(1-1) $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.50}$ 、(1-2) $\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ 、(1-3) $\text{In}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ 、(1-11) $\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図3]実施例2において製造した(1-14) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$ 、(1-15) $\text{Co}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.725}$ 、(1-18) $\text{Mg}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ 、(1-19) $\text{Fe}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.725}$ 、(1-23) $\text{B}_{0.20}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.925}$ 、(1-25) $\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.85}$ 、(1-27) $\text{Ga}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ 、(1-31) $\text{In}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図4]実施例3において製造した(1-44) $\text{B}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{8.75}$ 、(1-50) $\text{Ga}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{8.75}$ 、(1-55) $\text{In}_{0.20}\text{La}_3\text{Zr}_{1.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{8.90}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図5]図5は、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果と、リチウム塩として過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャー

トである。

[図6]実施例4においてリチウム塩として酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて撮影した写真である。

[図7]実施例5において製造した（2-2） $\text{Li}_{6.45}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、（2-3） $\text{Li}_{6.45}\text{Fe}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、（2-4） $\text{Li}_{6.30}\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図8]実施例6において製造した（2-5） $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図9]実施例7において製造した（2-4） $\text{Li}_{6.30}\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、および（2-8） $\text{Li}_{6.30}\text{In}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[図10]実施例8で得られた焼結体のコールコールプロットである。

[図11]比較例1において焼成時の最高温度を400℃、450℃、500℃の各条件として製造した焼成物のX線回折結果を示したチャートである。

[図12]比較例2の複合金属酸化物の粉末におけるX線回折結果を示したチャートである。

発明を実施するための形態

[0024]

本発明者らは、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物を得るために、従来、原料（前駆体）として用いられている蛍石型構造の複合金属酸化物、およびその製造条件に着目し、検討した。

その結果、驚くべきことに、蛍石型構造の複合金属酸化物を製造するため

の熱処理を、結晶相の出現しない低い温度範囲で行うことにより、非晶質複合金属酸化物が生成することが分かった。

[0025] 非晶質複合金属酸化物は、蛍石型構造の複合金属酸化物と比較して、反応性が良好である。このため、ガーネット型リチウム複合金属酸化物の原料（前駆体）として、非晶質複合金属酸化物を用いることで、蛍石型構造の複合金属酸化物を用いる場合と比較して、低い焼成温度でガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できる。その結果、焼成による粒成長が抑制され、粒径の小さいガーネット型リチウム複合金属酸化物が得られる。粒径の小さいガーネット型リチウム複合金属酸化物は、良好な反応性を有するため、低温で焼結できる。

[0026] しかしながら、結晶相の出現しない低い温度範囲で熱処理を行うことにより、非晶質固体の複合金属酸化物が生成するか否かは、化学組成によって異なる。そこで、本発明者らは、非晶質固体の複合金属酸化物が得られる化学組成について、検討を重ねた。

その結果、非晶質複合金属酸化物の化学組成は、蛍石型構造を取り得る化学組成（ $MO_{1.75}$ （式中のMはLa、Zr、Hf、Ta、Nb、V、Bi、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、B、Al、Ga、Inから選ばれる金属元素である。））を必ずしも満足する必要がないことが分かった。すなわち、非晶質複合金属酸化物の化学組成には、結晶構造による制約がなく、蛍石型構造を取り得る上記化学組成よりもM（金属元素）の割合が過剰であっても、O（酸素）の割合が過剰であっても、結晶相の出現しない低い温度範囲で熱処理を行うことにより、非晶質複合金属酸化物が生成することが分かった。

[0027] さらに、本発明者らは、蛍石型構造の複合金属酸化物に代えて、原料として非晶質複合金属酸化物を用いて、ガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造する方法について、検討した。

その結果、特定の化学組成を有する非晶質複合金属酸化物とリチウム塩とを混合して焼成することによって、蛍石型構造の複合金属酸化物とリチウム

塩とを混合して焼成する場合と比較して、低い焼成温度で特定の化学組成を有するガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できることを見出した。

[0028] なお、ガーネット型リチウム複合金属酸化物においては、リチウムの占有席の一部を、マグネシウムなどの2価の陽イオン、およびホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの3価の陽イオンにより置換できるものと推定される。しかし、リチウムの占有席の一部が、2価の陽イオンおよび／または3価の陽イオンにより置換されたガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法は不明であり、その化学組成も不明であった。

また、原料（前駆体）として非晶質複合金属酸化物を用いることで、リチウムの占有席の一部が、2価の陽イオンおよび／または3価の陽イオンにより置換されたガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できるか否かも、不明であった。

[0029] また、原料として非晶質複合金属酸化物を用いて製造したガーネット型リチウム複合金属酸化物を、焼結して得た焼結体のイオン伝導性については、従来、知られていなかった。

本発明者らは、さらに検討を重ね、原料として非晶質複合金属酸化物を用いて製造したガーネット型リチウム複合金属酸化物が、焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となることを確認し、本発明を完成させた。

[0030] 以下、本発明の非晶質複合金属酸化物およびその製造方法、ガーネット型リチウム複合金属酸化物およびその製造方法、焼結体およびその製造方法、固体電解質層、電気化学デバイス用電極、電気化学デバイスについて、詳細に説明する。

「非晶質複合金属酸化物」

本実施形態の非晶質複合金属酸化物は、下記式（1）で表される化合物からなる。

[0031] $A_x E_y L a_3 G_{2-z-q} J_z L_q O_{12 - (7-2x-3y-z-2q)/2} \cdots (1)$

（式（1）中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5

価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0～0.3であり、yは0～0.3であり、zは0～1.0であり、qは0～0.5である。）

[0032] 式(1)で表される化合物の化学組成は、後述するガーネット型リチウム複合金属酸化物の化学組成から $(7 - 2x - 3y - z - 2q) / 2$ の割合で Li_2O を差し引いた化学組成に対応する。

本実施形態の非晶質複合金属酸化物は、X線回折測定において、明瞭な回折線を与えず、非晶質物質に特有のハローパターンのみが観測される。

[0033] 本実施形態の非晶質複合金属酸化物は、結晶構造による化学組成の制約がない。具体的には、本実施形態の非晶質複合金属酸化物は、例えば、蛍石型構造を取り得る化学組成($MO_{1.75}$ (式中のMはLa、Zr、Hf、Ta、Nb、V、Bi、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Mg、B、Al、Ga、Inから選ばれる金属元素である。))のように、特定の化学組成に限定されない。すなわち、蛍石型構造を取り得る上記化学組成よりもM(金属元素)の割合が過剰な化学組成であってもよいし、O(酸素)の割合が過剰な化学組成であってもよい。具体的には、マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムなどの元素の割合が、蛍石型構造を取り得る上記化学組成より多くても、非晶質複合金属酸化物であれば良い。

[0034] 式(1)で表される化合物において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Aを含むことにより、リチウム伝導経路の局所構造が最適化され、リチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、好ましい。Aは、よりリチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、Mn、Fe、Co、Ni、Mgから選択される1種または2種以上であることが好ましく、Co、Mg、Feから選択されるいずれかを含むことがより好ましく、特にMgまたはFeを含むことが好ましい。

[0035] 式(1)で表される化合物において、Eは3価の陽イオンとなる元素である。Eを含むことにより、リチウム伝導経路の局所構造が最適化され、リチ

ウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、好ましい。Eは、よりリチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、B、Al、Ga、Inから選択される1種または2種以上であることが好ましく、B、Ga、Inから選択されるいずれかを含むことがより好ましく、特にBまたはInを含むことが好ましい。

[0036] 式(1)で表される化合物において、Gは4価の陽イオンとなる元素である。Gを含むことにより、イオン半径の違いによって格子体積が最適化されて、リチウムイオン伝導性の高いガーネット型リチウム複合金属酸化物の得られる原料となる。したがって、Gは必須の元素である。Gとしては、よりリチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、Zr、Hf、Sn、Tiから選択される1種または2種以上であることが好ましく、Zrを含むことがより好ましく、特にZrのみを含むことが好ましい。

[0037] 式(1)で表される化合物において、Jは5価の陽イオンとなる元素である。Jを含むことにより、リチウム量が最適化されて、リチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、好ましい。Jとしては、よりリチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、Nb、Ta、V、Biから選択される1種または2種以上であることが好ましく、Taを含むことがより好ましく、特にTaのみを含むことが好ましい。

[0038] 式(1)で表される化合物において、Lは6価の陽イオンとなる元素である。Lを含むことにより、リチウム量が最適化されて、リチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、好ましい。Lとしては、よりリチウムイオン伝導性の高いリチウム複合金属酸化物の得られる原料となるため、Mo、Wから選択される1種または2種であることが好ましい。

[0039] 式(1)で表される化合物において、xは0~0.3である。したがって、Aは含まれていなくてもよい。式(1)で表される化合物にAが含まれて

いる場合、Aを含むことによる効果が十分に得られるように、 x は0.05以上であることが好ましい。また、Aの含有量が多すぎることによるリチウムイオン伝導性の低下が生じないように、 x は0.3以下とする。式(1)で表される化合物において、 x は0.25以下であることが好ましい。

[0040] 式(1)で表される化合物において、 y は0~0.3である。したがって、Eは含まれていなくてもよい。式(1)で表される化合物にEが含まれている場合、Eを含むことによる効果が十分に得られるように、 y は0.05以上であることが好ましい。また、Eの含有量が多すぎることによるリチウムイオン伝導性の低下が生じないように、 y は0.3以下とする。式(1)で表される化合物において、 y は0.25以下であることが好ましい。

[0041] 式(1)で表される化合物において、 z は0~1.0である。したがって、Jは含まれていなくてもよい。式(1)で表される化合物にJが含まれている場合、Jを含むことによる効果が十分に得られるように、 z は0.05以上であることが好ましい。また、式(1)で表される化合物中のGの含有量を確保するとともに、Jの含有量が多すぎることによるリチウムイオン伝導性の低下が生じないように、 z は1.0以下とする。式(1)で表される化合物において、 z は0.6以下であることが好ましい。

[0042] 式(1)で表される化合物において、 q は0~0.5である。したがって、Lは含まれていなくてもよい。式(1)で表される化合物にLが含まれている場合、Lを含むことによる効果が十分に得られるように、 q は0.05以上であることが好ましい。また、式(1)で表される化合物中のGの含有量を確保するとともに、Lの含有量が多すぎることによるリチウムイオン伝導性の低下が生じないように、 q は0.5以下とする。式(1)で表される化合物において、 q は0.4以下であることが好ましい。

[0043] 「非晶質複合金属酸化物の製造方法」

次に、本実施形態の非晶質複合金属酸化物の製造方法について、例を挙げて説明する。本実施形態の非晶質複合金属酸化物は、以下に示す製造方法により製造することが好ましい。

まず、式（１）で表される化合物からなる非晶質複合金属酸化物中の金属元素に対応する成分を含む前駆体を合成する。

前駆体を合成する方法としては、例えば、錯体重合法（ペッチーニ法）を用いることができる。錯体重合法では、キレート化合物とポリアルコールとをエステル化反応させることによりゲルを作製し、これを焼成することにより非晶質状態の酸化物からなる前駆体を合成する。

[0044] 具体的には、目的物である非晶質複合金属酸化物に含まれる金属元素を含む原料を、溶媒に溶解させる。

原料としては、目的物である非晶質複合金属酸化物の化学組成に対応する割合で、非晶質複合金属酸化物に含まれる各金属元素を含むものであればよい。例えば、目的物である非晶質複合金属酸化物に含まれる金属元素を含む化合物を、複数種混合したものなどが挙げられる。金属元素を含む化合物としては、例えば、金属元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物などが挙げられる。

[0045] 原料を溶解させる溶媒としては、例えば、メタノール、ヘキサノール、プロパノールなどのアルコール系溶媒を用いてもよいし、芳香族、エーテルなどの有機溶媒を用いてもよいし、水を用いてもよい。溶媒は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

[0046] 次に、金属元素を含む原料を溶解させた溶媒にキレート剤を添加し、金属イオンとキレート剤とを反応させて、キレート化合物を生成させる。

キレート剤としては、例えば、クエン酸、オキシカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸などが挙げられる。キレート剤は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

[0047] 次に、キレート化合物と溶媒とを含む溶液に、キレート重合剤を添加して加熱する。このことにより、キレート化合物とキレート重合剤とをエステル化反応させてゲル化する。キレート重合剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのポリアルコールを用いることができる。キレート重合剤は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を混合して使用

してもよい。

[0048] 本実施形態の非晶質複合金属酸化物の製造方法では、上記のように、金属元素を含む原料を溶解させた溶媒に、キレート剤を添加してキレート化合物を生成させた後、キレート化合物と溶媒とを含む溶液に、キレート重合剤を添加してエステル化反応させる方法を用いることができる。本実施形態の非晶質複合金属酸化物の製造方法は、上記の製造方法に限定されるものではなく、例えば、金属元素を含む原料を溶解させた溶媒に、キレート剤とキレート重合剤とを同時に添加し、キレート化合物を生成させるとともに、生成したキレート化合物のエステル化反応を行ってもよい。

[0049] キレート化合物とキレート重合剤とをエステル化反応させるための加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレート、電気加熱型マッフル炉、マントルヒーターなどを用いることができる。

また、エステル化反応させるための加熱温度は、エステル化反応を促進させるために、100℃以上であることが好ましく、より好ましくは140℃以上である。

[0050] 次に、エステル化反応により得られたゲルを焼成する。ゲルを焼成することにより、ゲルに含まれる炭素-炭素結合および炭素-水素結合が切断されて炭化され、非晶質状態の酸化物からなる前駆体を得られる。

ゲルの焼成方法は、特に限定されるものではなく、例えば、電気加熱型マッフル炉、マントルヒーターなどを用いることができる。ゲルの焼成に使用する容器の材料は、特に限定されるものではなく、例えば、アルミナ、非アルミナ系セラミックス、ガラスなどを用いることができる。

ゲルの焼成温度は、ゲルに含まれる炭素-炭素結合および炭素-水素結合を切断するために、300℃以上であることが好ましく、より好ましくは350℃以上である。

[0051] ゲルを焼成して得られた前駆体は、乳鉢などを用いて粉碎してもよい。前駆体の粉碎方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ミキサーなどの公知の粉碎機を用いて、湿式または乾式で粉碎できる。

[0052] 次に、前駆体を熱処理する熱処理工程を行う。前駆体を熱処理することにより、前駆体中に炭化した状態で残存しているススなど有機物由来の残存物を除去する。以上の工程により、本実施形態の非晶質複合金属酸化物が得られる。

熱処理工程における前駆体の熱処理温度は、結晶相が出現する温度未満の温度であって、有機物由来の残存物を除去できる温度以上であればよく、原料の化学組成に応じて適宜設定できる。熱処理工程においては、前駆体中に結晶相が出現しないように、前駆体を800℃以下の温度で熱処理することが好ましい。熱処理工程における熱処理温度は、400℃～800℃の範囲であることが好ましく、600℃～750℃の範囲であることがより好ましい。

[0053] 熱処理工程における熱処理時間は、有機物由来の残存物を揮発させることができればよく、熱処理温度などに応じて適宜決定できる。

熱処理工程における熱処理雰囲気は、特に限定されるものではなく、例えば、酸化性雰囲気または大気中で実施できる。

熱処理後の冷却方法は、特に限定されるものではなく、例えば、熱処理炉内で自然放冷する方法または徐冷する方法などを用いることができる。

[0054] 熱処理工程後に得られた非晶質複合金属酸化物は、必要に応じて公知の方法を用いて粉砕してもよい。

また、粉砕した非晶質複合金属酸化物に対して、上記の前駆体の熱処理工程と同様の熱処理を実施してもよい。さらに、非晶質複合金属酸化物の粉砕、および前駆体の熱処理工程と同様の熱処理は、熱処理工程における最高温度を必要に応じて変更しながら1～2回実施してもよい。熱処理工程を複数回行う場合、熱処理工程の前に行う粉砕の程度は、熱処理温度などに応じて適宜調節できる。

[0055] なお、前駆体を熱処理する熱処理工程においては、前駆体中に残存しているススなど有機物由来の残存物のうち一部または全部を、除去しなくてもよい。前駆体中に残存している有機物由来の残存物は、炭化することによって

電子伝導性を有する。したがって、残存している有機物由来の残存物を除去しない場合、前駆体は、有機物由来の残存物によって電子伝導性が付与されたものとなる。

[0056] 前駆体中に残存している有機物由来の残存物を除去しない場合、前駆体の熱処理を行わなくてもよい。

また、前駆体中に残存している有機物由来の残存物のうち一部または全部を除去せずに、前駆体の熱処理を行ってもよい。前駆体中に残存している有機物由来の残存物のうち一部または全部を除去せずに、前駆体の熱処理を行う場合の熱処理方法としては、例えば、熱処理雰囲気、還元雰囲気または不活性ガス雰囲気とする方法が挙げられる。また、熱処理雰囲気、熱処理温度、熱処理時間を適宜変更することによって、前駆体中に残存している有機物由来の残存物の量を制御してもよい。

[0057] 本実施形態の非晶質複合金属酸化物を製造する方法は、上述した製造方法に限定されるものではなく、公知の方法を適宜組み合わせて製造できる。具体的には、本実施形態の非晶質複合金属酸化物を製造する方法では、上述した錯体重合法だけでなく、共沈法、ゾルゲル法、水熱合成法などの溶液法を用いてもよいし、真空蒸着法、スパッタリング法、パルスレーザー堆積法、化学気相反応法などの気相反応合成法を用いてもよいし、ボールミル粉碎等のメカノケミカル反応を用いてもよい。

[0058] 「ガーネット型リチウム複合金属酸化物およびその製造方法」

次に、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物およびその製造方法について説明する。本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法は、本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する焼成工程を含む。

[0059] リチウム塩としては、酸化リチウム、過酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、炭酸リチウム、酢酸リチウム、硝酸リチウムなどのリチウムを含有する無機リチウム塩または有機リチウム塩を用いることができ、分解温度が低く、反応性が高いことから、酸化リチウム、過酸化リチウ

ム、水酸化リチウム、炭酸リチウムから選択される1種または2種以上を用いることが好ましく、酸化リチウムまたは過酸化リチウムを用いることがより好ましい。

[0060] 本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物中におけるリチウム塩の混合割合は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の化学組成に対応するリチウム元素量の1~1.6倍であることが好ましく、より好ましくは1.01~1.3倍である。

本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩とを混合する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ミキサー、ボールミルなどの公知の混合装置を用いて、湿式または乾式で混合すればよい。

[0061] 次に、得られた混合物を焼成する焼成工程を行う。

焼成工程における焼成温度は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の化学組成によって適宜設定できる。焼成工程においては、混合物を350℃以上700℃以下の温度で焼成することがより好ましく、400℃以上600℃以下の温度で焼成することがさらに好ましい。混合物を350℃以上の温度で焼成すると、本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩とが反応して、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物が効率よく生成するため、好ましい。混合物を700℃以下の温度で焼成すると、焼成による粒成長の抑制された粒径の小さいガーネット型リチウム複合金属酸化物が得られ、好ましい。

[0062] 焼成工程における焼成時間は、焼成温度などに応じて適宜決定できる。

焼成工程における焼成雰囲気は、特に限定されるものではなく、アルゴンガス、窒素ガス、酸素ガス、乾燥した大気中などで実施でき、水分および炭酸ガス濃度の低い雰囲気であることが好ましい。

焼成後の冷却方法は、特に限定されるものではなく、例えば、焼成に使用した炉内で自然放冷する方法または徐冷する方法などを用いることができる。

焼成工程後に得られたガーネット型リチウム複合金属酸化物は、水分およ

び炭酸ガスに対する反応性が高い。このため、得られたガーネット型リチウム複合金属酸化物は、ドライルーム内、グローブボックス内などのドライ環境下で扱うことが望ましい。

[0063] 焼成工程後に得られたガーネット型リチウム複合金属酸化物は、必要に応じて公知の方法を用いて粉砕してもよい。

また、粉砕したガーネット型リチウム複合金属酸化物に対して、上記の混合物の焼成工程と同様の焼成を実施してもよい。さらに、ガーネット型リチウム複合金属酸化物の粉砕、および混合物の焼成工程と同様の焼成は、焼成工程における最高温度を必要に応じて変更しながら1～2回実施してもよい。焼成工程を複数回行う場合、焼成工程の前に行う粉砕の程度は、焼成温度などに応じて適宜調節できる。

[0064] また、粉砕したガーネット型リチウム複合金属酸化物は、水洗、乾燥し、リチウムを水素に交換する処理を行ったのち、ガーネット型リチウム複合金属酸化物の材料として使用してもよい。すなわち、リチウムを水素に交換する処理を行った上記のガーネット型複合金属酸化物と上記のリチウム塩とを混合して混合物とし、これを焼成することにより、ガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造してもよい。

粉砕したガーネット型リチウム複合金属酸化物を水洗する場合、使用する水の温度は、室温～100℃の範囲内であることが好ましい。

[0065] 本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する焼成工程を含む製造方法により製造されたものである。したがって、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、下記式(2)で表される化合物からなる単一相のものである。

[0066]
$$Li_{7-2x-3y-z-2q} A_x E_y L a_3 G_{2-z-q} J_z L_q O_{12} \cdots \quad (2) \quad (式(2))$$

中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0～0

、3であり、yは0～0.3であり、zは0～1.0であり、qは0～0.5である。）

[0067] 式(2)中のA、E、G、J、L、x、y、z、qは(1)中のA、E、G、J、L、x、y、z、qと同じである。

[0068] 本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物の粒径は、10～1500nmの範囲であることが好ましく、40～800nmの範囲であることがより好ましい。ガーネット型リチウム複合金属酸化物の粒径が1500nm以下であると、これを含む原料を、例えば700℃以下の低温で焼結する方法により良好なイオン伝導性を有する焼結体を製造でき、好ましい。ガーネット型リチウム複合金属酸化物の粒径が10nm以上であると、焼成工程後に得られたガーネット型リチウム複合金属酸化物を粉砕することなく、焼結体の原料として用いることができ、好ましい。

[0069] 本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する焼成工程を含む製造方法により製造された式(2)で表される化合物からなる単一相のものである。したがって、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体が得られる。

[0070] 本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法では、リチウム塩と、リチウム塩との反応性が良好な本実施形態の非晶質複合金属酸化物との混合物を焼成する。このため、低い焼成温度でガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できる。その結果、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼成による粒成長の抑制された粒径の小さいものとなる。したがって、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、反応性が良好であり、低温で焼結できる。

[0071] また、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、低い焼成温度で製造できる。よって、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法では、焼成時に揮発する混合物中のリチウム塩の量を少なくできる。したがって、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製

造方法では、原料として使用するリチウム塩の量を低減できる。

[0072] これに対し、従来の技術では、単一相のガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造する場合には、700℃を超える高温で焼成する必要があり、700℃以下の温度で焼成する製造方法はなかった。

例えば、本実施形態の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物に代えて、蛍石型構造の複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する場合、焼成温度を400℃以下の低温にすると、蛍石型構造の複合金属酸化物とリチウム塩とが反応せず、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物が得られない場合があった。

[0073] 「焼結体」

次に、本実施形態の焼結体について説明する。本実施形態の焼結体は、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む。本実施形態の焼結体は、焼結体の用途などに応じて、ガーネット型リチウム複合金属酸化物以外の他の成分を含有していてもよい。

[0074] 他の成分としては、例えば、全固体リチウム二次電池の電極に含まれる成分などが挙げられる。具体的には、活物質、導電助剤、ポリマーなどが挙げられる。

焼結体中に含まれる他の成分の含有量は、焼結体の用途などに応じて適宜決定できる。例えば、焼結体が、全固体リチウム二次電池の電極として用いられるものである場合、焼結体中に含まれる他の成分の含有量は、10質量%～90質量%とすることができ、20質量%～80質量%とすることが好ましい。

[0075] 焼結体の形状は、焼結体の用途などに応じて適宜決定でき、特に限定されない。具体的には、焼結体の形状は、例えば、粉末であってもよいし、板状（シート状）であってもよいし、膜状であってもよい。具体的には、焼結体の形状は、全固体リチウム二次電池の固体電解質層の形状であってもよいし、電極の形状であってもよい。

[0076] 本実施形態の焼結体の製造方法は、本実施形態のガーネット型リチウム複

合金属酸化物を含む原料を焼結する焼結工程を含む。

焼結工程において焼結する原料には、ガーネット型リチウム複合金属酸化物以外の他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、例えば、全固体リチウム二次電池の電極に含まれる成分など、上記の成分などが挙げられる。

[0077] 焼結工程において焼結するガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む原料の形態は、特に限定されるものではない。原料の形態は、例えば、粉末であってもよいし、あらかじめ成形した成型体であってもよい。

焼結工程において焼結する原料が成型体である場合、例えば、静水圧加圧、一軸加圧などの方法で板状（シート状）に加圧成形した成型体であってもよいし、塗工技術、成膜技術などを用いて膜状にした成型体であってもよい。

塗工技術としては、スクリーン印刷法、電気泳動（EPD）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、スピコート法などが挙げられる。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（CVD）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。

[0078] 焼結工程における焼結方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレス、熱間等方圧加圧、通電焼結などの公知の方法を用いることができる。

焼結工程においては、300℃以上700℃以下の温度で原料のホットプレスを行うことが好ましく、350℃以上500℃以下の温度で原料のホットプレスを行うことがより好ましい。本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼成による粒成長の抑制された粒径の小さいものであるため、反応性が良好である。このため、300℃以上の温度で原料のホットプレスを行うことにより、原料同士が十分に結合した焼結体が得られる。また、700℃以下の温度で原料のホットプレスを行うことにより、700℃超

の温度で行う場合と比較して、昇温時間および降温時間が短時間で済み、効率よく焼結体を製造できる。

[0079] 焼結工程においては、300℃以上700℃以下の温度、および100MPa以上2000MPa以下の圧力で原料のホットプレスを行うことが好ましい。ホットプレスの圧力は、200MPa以上1000MPa以下であることがより好ましい。ホットプレスの圧力が100MPa以上であると、緻密な焼結体が得られるため、好ましい。ホットプレスの圧力が2000MPa以下であると、ホットプレスの金型へのダメージが少なく、金型を再使用できるため好ましい。

[0080] 本実施形態の焼結体は、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む。このため、リチウムイオン伝導性が高く、全固体リチウム二次電池の固体電解質層および／または電極として好適に用いることができる。しかも、本実施形態の焼結体は、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む原料を、低温で焼結することにより、効率よく製造できる。

[0081] 本実施形態では、本実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む原料を焼結することにより、焼結体を製造する方法を例に挙げて説明したが、本発明の焼結体は、例えば、以下に示す方法により製造してもよい。

すなわち、式(1)で表される化合物からなる非晶質複合金属酸化物と、リチウム塩との混合物を焼成する工程と、これにより得られたガーネット型リチウム複合金属酸化物を焼結する工程とを、同時または連続して行う方法により製造してもよい。

[0082] 「全固体リチウム二次電池」

次に、本実施形態の電気化学デバイスの一例として、図1に示す全固体リチウム二次電池を、例を挙げて説明する。

図1は、本実施形態の全固体リチウム二次電池の一例を説明するための概略図である。図1に示す全固体リチウム二次電池10は、正極11と、負極12と、固体電解質層5と、これらを収容する外装体1とを含む。

[0083] 図1に示すように、固体電解質層5は、正極11と負極12とに挟まれて

いる。全固体リチウム二次電池10は、図1に示すように、正極11と負極12と固体電解質層5が積層された積層体であってもよいし、積層体を巻回した巻回体であってもよい。

[0084] 図1に示すように、正極11は、正極集電体3上に、正極活物質層4が設けられたものである。負極12は、負極集電体7上に、負極活物質層6が設けられたものである。正極集電体3には、正極タブ2が電氣的に接続されている。また、負極集電体7には、負極タブ8が電氣的に接続されている。

[0085] 図1に示す全固体リチウム二次電池10においては、外装体1、正極タブ2、正極集電体3、負極集電体7、負極タブ8として、公知のものを用いることができる。

固体電解質層5は、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体からなる。

[0086] 正極活物質層4は、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物と正極活物質とを含む焼結体からなる。本実施形態では、正極活物質層4は、ガーネット型リチウム複合金属酸化物と正極活物質とを含むが、これに限らず、正極活物質で構成される焼結体からなるものであってもよい。

正極活物質としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可逆的起こる化合物であれば特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質を使用できる。例えば、正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 — $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 などを用いることができる。

[0087] 負極活物質層6は、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物と負極活物質とを含む焼結体からなる。本実施形態では、負極活物質層6は、ガーネット型リチウム複合金属酸化物と負極活物質とを含むが、これに限らず、負極活物質で構成される焼結体からなるものであってもよい。

負極活物質としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可逆的起こる化合物

であれば特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池に用いられている負極活物質を使用できる。例えば、負極活物質として、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラフェン、カーボンナノチューブ、 SiO 、 Si 、 Sn 、 In 、 Li 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ 、 TiNb_2O_7 などを用いることができる。

[0088] 正極活物質層4および／または負極活物質層6は、必要に応じて、正極集電体3または負極集電体7との接合を改善するために、他の異種材料として、ポリマー、酸化物、硫化物、水素化物、ハロゲン化物などを含有していてもよい。

また、正極活物質層4および／または負極活物質層6は、必要に応じて、電子伝導性を向上させる目的で、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、チタン酸化物などの導電助剤を含有していてもよい。

[0089] 「全固体リチウム二次電池の製造方法」

次いで、図1に示す本実施形態の全固体リチウム二次電池の製造方法について、例を挙げて説明する。

まず、正極活物質層4と、固体電解質層5と、負極活物質層6とをそれぞれ製造する。正極活物質層4は、例えば、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物と正極活物質とを含む原料を焼結して焼結体とすることにより製造できる。

固体電解質層5は、例えば、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物を焼結して焼結体とすることにより製造できる。

負極活物質層6は、例えば、上述した実施形態のガーネット型リチウム複合金属酸化物と負極活物質とを含む原料を焼結して焼結体とすることにより製造できる。

[0090] 次に、公知の方法により、正極活物質層4に正極集電体3を貼り付けて正極11とする。また、公知の方法により、負極活物質層6に負極集電体7を貼り付けて負極12とする。次いで、負極12上に固体電解質層5と正極11とをこの順に積層して積層体とする。

[0091] 次に、積層体を形成している正極 1 1 の正極集電体 3 に、公知の方法により正極タブ 2 を接続する。また、負極 1 2 の負極集電体 7 に、公知の方法により負極タブ 8 を接続する。その後、積層体を外装体 1 に収納し、密封する。以上の工程により、本実施形態の全固体リチウム二次電池 1 0 が得られる。

[0092] 以上、本発明の実施形態について、図面を参照して詳述した。しかし、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

例えば、上述した実施形態においては、本発明の電気化学デバイスの一例として、全固体リチウム二次電池を例に挙げて説明したが、本発明の電気化学デバイスは、全固体リチウム二次電池に限定されるものではなく、例えば、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池などの電気化学デバイスであってもよい。

実施例

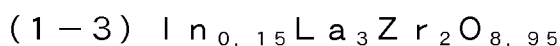
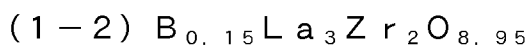
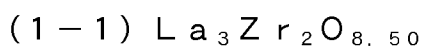
[0093] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0094] 「実施例 1」

(非晶質複合金属酸化物の製造)

下記の (1-1) ~ (1-13) で示される化学組成に対応する割合で各金属元素を含むように、下記の金属化合物を秤量して原料とし、下記のキレート剤とキレート重合剤とを用いて、以下に示す方法により、(1-1) ~ (1-13) で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末を製造した。

[0095] 「化学組成」



- (1-4) $Al_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.05$)
 (1-5) $Al_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.10$)
 (1-6) $Al_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.15$)
 (1-7) $Al_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.20$)
 (1-8) $Al_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.25$)
 (1-9) $Ga_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.05$)
 (1-10) $Ga_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.10$)
 (1-11) $Ga_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.15$)
 (1-12) $Ga_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.20$)
 (1-13) $Ga_xLa_3Zr_2O_{8.50+3x}$ ($x=0.25$)

[0096] 「原料として使用した金属化合物」

- $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製、99.9%)
 H_3BO_3 (和光純薬製、試薬特級)
 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (和光純薬社製、99.9%)
 $Ga(NO_3)_3 \cdot 7-9H_2O$ (和光純薬社製、99.9%)
 $InCl_3$ (高純度化学研究所製、99.99%)
 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (和光純薬社製、99.0%)

[0097] 「キレート剤」

- クエン酸 (和光純薬社製、98%)
 「キレート重合剤」
 エチレングリコール (和光純薬社製、99.5%)

[0098] 上記の秤量した原料を、溶媒としてのエタノールに溶解した。その後、原料を溶解させた溶媒に、上記のキレート剤およびキレート重合剤を添加し、スターラーで混合しながら、ホットプレートを用いて140℃で4～5時間加熱した。このことにより、キレート化合物を生成させるとともに、生成したキレート化合物のエステル化反応を行い、ゲル化（高分子化）した。

[0099] 次に、エステル化反応により得られたゲルを、マントルヒーターを用いて350℃で焼成し、非晶質状態の酸化物からなる前駆体（仮焼粉末）を得た

。その後、仮焼粉末を、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、電気炉（ヤマト科学社製FP101）を用いて、大気雰囲気中、700℃で4時間熱処理を行った。

以上の工程により、上記の(1-1)～(1-13)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末を得た。

[0100] 上記の(1-1)～(1-13)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置（リガク社製、商品名Smart Lab）を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果、いずれの複合金属酸化物のX線回折結果においても、結晶構造を示す明瞭な回折ピークが観測されず、非晶質であることを示す特徴的なハローが観測された。このことから、実施例1において製造した上記の(1-1)～(1-13)で示される化学組成を有する複合金属酸化物は、いずれも非晶質であることが明らかとなった。

[0101] 図2に、実施例1において製造した複合金属酸化物の粉末のうち、一部の複合金属酸化物のX線回折結果を示したチャートを示す。図2は、実施例1において製造した(1-1) $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.50}$ 、(1-2) $\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ 、(1-3) $\text{In}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ 、(1-11) $\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.95}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[0102] 「実施例2」

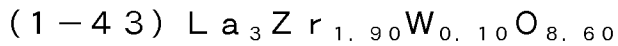
（非晶質複合金属酸化物の製造）

下記の(1-14)～(1-33)で示される化学組成に対応する割合で各金属元素を含むように、実施例1で使用した金属化合物および下記の金属化合物を秤量して原料としたこと以外は、実施例1と同様にして、(1-14)～(1-33)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末を製造した。

[0103] 「化学組成」

(1-14) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$

- (1-15) $\text{Co}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.10$) (1-16) $\text{Co}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.15$) (1-17) $\text{Mg}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.10$) (1-18) $\text{Mg}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.15$) (1-19) $\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.10$) (1-20) $\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.15$) (1-21) $\text{B}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.10$) (1-22) $\text{B}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.15$) (1-23) $\text{B}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.20$) (1-24) $\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.10$) (1-25) $\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.15$) (1-26) $\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.20$) (1-27) $\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.10$) (1-28) $\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.15$) (1-29) $\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.20$) (1-30) $\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.25$) [0104] (1-31) $\text{In}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.10$) (1-32) $\text{In}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.15$) (1-33) $\text{In}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+1.5x}$ ($x=0.20$) (1-34) $\text{Ni}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.10$) (1-35) $\text{Ni}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.15$) (1-36) $\text{Mg}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.20$) (1-37) $\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.625+x}$ ($x=0.20$) (1-38) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.50}\text{Ta}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_{8.75}$ (1-39) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.50}\text{Ta}_{0.35}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_{8.75}$ (1-40) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.50}\text{Nb}_{0.50}\text{O}_{8.75}$ (1-41) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Sn}_{0.10}\text{O}_{8.50}$ (1-42) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Mo}_{0.10}\text{O}_{8.60}$



[0105] 「原料として使用した金属化合物」

TaCl₅ (レアメタリック社製、99.9%)

NbCl₅ (レアメタリック社製、99.9%)

CoCl₂ (高純度化学研究所製、99.9%)

NiCl₂ · 6H₂O (和光純薬社製、試薬特級)

MgCl₂ (高純度化学研究所製、99.9%)

FeCl₂ (高純度化学研究所製、99.9%)

BiCl₃ (和光純薬社製、和光特級)

SnCl₄ · 5H₂O (和光純薬社製、98%)

MoCl₆ (和光純薬社製、99.5%)

WCl₆ (和光純薬社製、99%)

[0106] 上記の(1-14)～(1-43)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置(リガク社製、商品名SmartLab)を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果、いずれの複合金属酸化物のX線回折結果においても、結晶構造を示す明瞭な回折ピークが観測されず、非晶質であることを示す特徴的なハローが観測された。このことから、実施例2において製造した上記の(1-14)～(1-43)で示される化学組成を有する複合金属酸化物は、いずれも非晶質であることが明らかとなった。

[0107] 図3に、実施例2において製造した複合金属酸化物の粉末のうち、一部の複合金属酸化物のX線回折結果を示したチャートを示す。図3は、実施例2において製造した(1-14) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$ 、(1-15) $\text{Co}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.725}$ 、(1-18) $\text{Mg}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ 、(1-19) $\text{Fe}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.725}$ 、(1-23) $\text{B}_{0.20}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.925}$ 、(1-25) $\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.85}$ 、(1-27) $\text{Ga}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ 、(1-31) $\text{In}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.775}$ 、

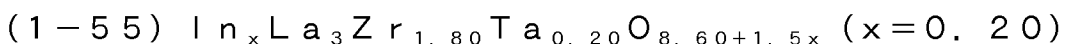
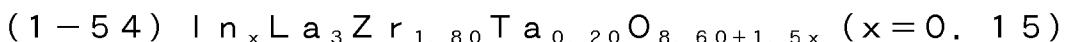
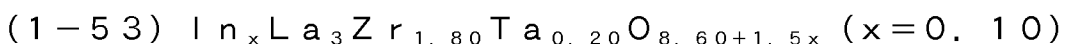
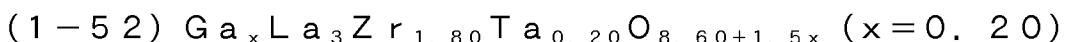
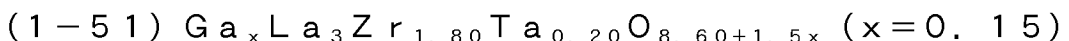
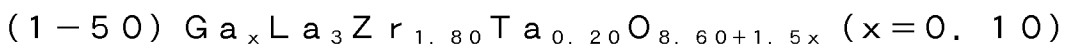
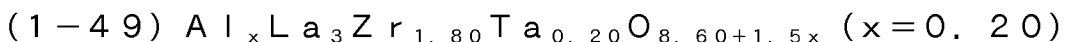
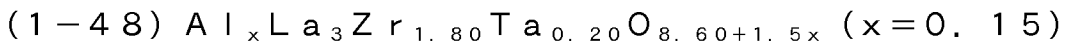
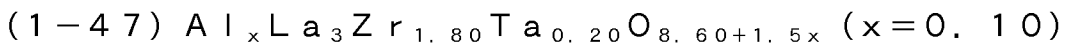
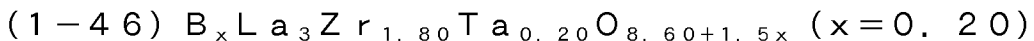
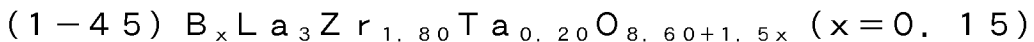
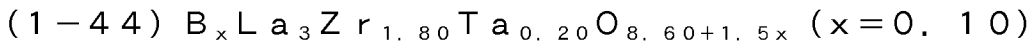
$O_{8.775}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[0108] 「実施例3」

(非晶質複合金属酸化物の製造)

下記の(1-44)～(1-55)で示される化学組成に対応する割合で各金属元素を含むように、実施例2で使用した金属化合物を秤量して原料としたこと以外は、実施例1と同様にして、(1-44)～(1-55)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末を製造した。

[0109] 「化学組成」



[0110] 上記の(1-44)～(1-55)で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置(リガク社製、商品名SmartLab)を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果、いずれの複合金属酸化物のX線回折結果においても、結晶構造を示す明瞭な回折ピークが観測されず、非晶質であることを示す特徴的なハローが観測された。このことから、実施例3において製造した上記の(1-44)～(1-55)で示される化学組成を有する複合金属酸化物は、い

れも非晶質であることが明らかとなった。

[0111] 図4に、実施例3において製造した複合金属酸化物の粉末のうち、一部の複合金属酸化物のX線回折結果を示したチャートを示す。図4は、実施例3において製造した(1-44) $B_{0.10}La_3Zr_{1.80}Ta_{0.20}O_{8.75}$ 、(1-50) $Ga_{0.10}La_3Zr_{1.80}Ta_{0.20}O_{8.75}$ 、(1-55) $In_{0.20}La_3Zr_{1.80}Ta_{0.20}O_{8.90}$ で示される化学組成を有する複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[0112] 「実施例4」

(ガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造)

実施例2において製造した(1-14) $La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{8.75}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物と、下記のいずれかのリチウム塩とを、遊星型ボールミル(フリッチュ社製、P-7)を用いて混合し、混合物を得た。混合物中におけるリチウム塩の混合割合は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の(2-1) $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ で示される化学組成に対応するリチウム元素量の1.1倍とした。

[0113] 「リチウム塩」

酸化リチウム Li_2O (高純度化学研究所製、純度99.9%)

過酸化リチウム Li_2O_2 (高純度化学研究所製、純度99.9%)

[0114] その後、得られた混合物を、真空型ガス置換炉(KDF-75 plus、デンケン・ハイデンタル社製)を使用して、アルゴンガス雰囲気下、400℃(最高温度)で12時間加熱することにより焼成した。焼成後、焼成に使用した炉内で自然放冷し、目的物であるリチウム複合金属酸化物の粉末を得た。

[0115] 実施例4において、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末と、リチウム塩として過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置(リガク社製、商品名RINT-2550V)を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果を図5に示す。図5は、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果と、リチウム塩として過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[0116] 図5に示すように、リチウム塩として、酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物と、過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物のいずれにおいても、立方晶系に属するガーネット型の(2-1) $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが明らかとなった。

[0117] また、リチウム塩として、酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末、および過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果から、主要な観測ピークの面間隔と面指数を用いて、最小二乗法により立方晶系の格子定数を算出した。その結果、リチウム塩として、酸化リチウムを用いたものも過酸化リチウムを用いたものも、立方晶系の格子定数 $a = 12.946(3) \text{ \AA}$ と求まり、公知の(2-1) $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ で示される化学組成の格子定数 ($a = 12.948 \text{ \AA}$)とよく一致することが分かった。

このことから、実施例4において製造したリチウム塩として、酸化リチウムを用いたリチウム複合金属酸化物、および過酸化リチウムを用いたリチウム複合金属酸化物は、いずれも、使用したリチウム塩の種類に関わらず、同じ化学組成のガーネット型リチウム複合金属酸化物の単一相であることが確認できた。

[0118] さらに、実施例4において製造したリチウム塩として、酸化リチウムを用いたリチウム複合金属酸化物の粉末、および過酸化リチウムを用いたリチウム複合金属酸化物の粉末について、それぞれ電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(HITACHI社製、S-4300)を用いて観察した。その結果、いずれのリチウム複合金属酸化物の粉末においても、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒径であることが確認できた。

[0119] 図6は、実施例4においてリチウム塩として、酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて撮影した写真である。写真の粒子サイズから、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造したガーネット型のリチウム複合金属酸化物の粒径を見積もった。その結果、粒径は50～100nmの範囲であった。

同様に、実施例4において製造したリチウム塩として、過酸化リチウムを用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粒径も、50～100nmの範囲であるを見積もることができた。

[0120] 「実施例5」

（ガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造）

実施例2において製造した（1-18） $Mg_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{8.775}$ 、（1-19） $Fe_{0.10}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{8.725}$ 、（1-22） $B_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{8.85}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物それぞれと、リチウム塩としての過酸化リチウム Li_2O_2 （高純度化学研究所製、純度99.9%）とを用いて混合物を得たこと以外は、実施例4と同様に、目的物であるリチウム複合金属酸化物の粉末を得た。

[0121] 実施例5において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置（リガク社製、商品名RINT-2550V）を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果を図7に示す。図7は、実施例5において製造した（2-2） $Li_{6.45}Mg_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ 、（2-3） $Li_{6.45}Fe_{0.10}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ 、（2-4） $Li_{6.30}B_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末X線回折結果を示したチャートである。

[0122] 図7に示すように、実施例5において（1-18） $Mg_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{8.775}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用

いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末は、X線回折測定において、わずかに炭酸リチウムの析出を示す回折ピークが認められた。しかし、Mgに由来する不純物相を示す回折ピークは認められなかった。

このことから、(1-18)で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の(2-2) $\text{Li}_{6.45}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

[0123] また、図7に示すように、実施例5において(1-19) $\text{Fe}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.725}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末は、X線回折測定において、わずかに炭酸リチウムの析出を示す回折ピークが認められた。しかし、Feに由来する不純物相を示す回折ピークは認められなかった。

このことから、(1-19)で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の(2-3) $\text{Li}_{6.45}\text{Fe}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

[0124] また、図7に示すように、実施例5において(1-22) $\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{8.85}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物の粉末は、X線回折測定において、わずかに炭酸リチウムの析出を示す回折ピークが認められた。しかし、Bに由来する不純物相を示す回折ピークは認められなかった。

このことから、(1-22)で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の(2-4) $\text{Li}_{6.30}\text{B}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

[0125] 「実施例6」

(ガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造)

実施例1において製造した(1-1) $\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{8.50}$ で示される化学組

成を有する非晶質の複合金属酸化物と、リチウム塩としての酸化リチウム Li_2O （高純度化学研究所製、純度 99.9%）とを、遊星型ボールミル（フリッチュ社製、P-7）を用いて混合し、混合物を得た。混合物中におけるリチウム塩の混合割合は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の $(2-5) \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で示される化学組成に対応するリチウム元素量の 1.05 倍とした。

[0126] その後、得られた混合物を、真空型ガス置換炉（KDF-75 plus、デンケン・ハイデンタル社製）を使用して、アルゴンガス雰囲気下、600℃（最高温度）で 12 時間加熱することにより焼成した。焼成後、焼成に使用した炉内で自然放冷し、目的物であるリチウム複合金属酸化物の粉末を得た。

[0127] 実施例 6 において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末について、X線回折装置（リガク社製、商品名 RINT-2550V）を用いて X線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果を図 8 に示す。図 8 は、実施例 6 において製造した $(2-5) \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末 X線回折結果を示したチャートである。

[0128] 図 8 に示すように、実施例 6 において製造したリチウム複合金属酸化物は、正方晶系に属するガーネット型の $(2-5) \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが明らかとなった。

また、実施例 6 において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末 X線回折結果から、主要な観測ピークの面間隔と面指数を用いて、正方晶系の格子定数を最小二乗法により精密化を行った。その結果、実施例 6 において製造したリチウム複合金属酸化物は、最小二乗法により精密化した格子定数が $a = 13.118(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 12.692(2) \text{ \AA}$ であった。

[0129] 「実施例 7」

（ガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造）

実施例 2 において製造した $(1-21) \text{B}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}$

8.775 、 $(1-22) B_{0.15} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{8.85}$ 、 $(1-31) I n_{0.10} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{8.775}$ 、 $(1-32) I n_{0.15} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{8.85}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物それぞれと、リチウム塩としての酸化リチウム Li_2O （高純度化学研究所製、純度99.9%）とを用いて混合物を得たこと以外は、実施例6と同様にして、目的物であるリチウム複合金属酸化物の粉末を得た。

[0130] 実施例7において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末について、それぞれX線回折装置（リガク社製、商品名RINT-2550V）を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果、実施例7において $(1-21) B_{0.10} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{8.775}$ で示される化学組成、および $(1-22) B_{0.15} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{8.85}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造した各リチウム複合金属酸化物の粉末は、いずれもX線回折測定において、わずかに酸化リチウムの析出を示す回折ピークが認められた。しかし、いずれもBに由来する不純物相を示す回折ピークは認められなかった。

[0131] このことから、 $(1-21)$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の $(2-6) L i_{6.45} B_{0.10} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

また、 $(1-22)$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の $(2-4) L i_{6.30} B_{0.15} L a_3 Z r_{1.75} T a_{0.25} O_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

[0132] また、実施例7において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末X線回折結果から、主要なピークに面間隔と面指数を用いて立方晶系の格子定数について、最小二乗法により精密化を行った。その結果、実施例7において製造した $(2-6)$ で示される化学組成のリチウム複合金属酸化物は、最小二乗法により精密化した格子定数が $a = 12.961 \text{ \AA}$ であった。また、実施例

7において製造した(2-4)で示される化学組成のリチウム複合金属酸化物は、 $a = 12.988 \text{ \AA}$ であった。

[0133] また、実施例7において $(1-31) \text{ Ln}_{0.10} \text{ La}_3 \text{ Zr}_{1.75} \text{ Ta}_{0.25} \text{ O}_{8.775}$ で示される化学組成、および $(1-32) \text{ Ln}_{0.15} \text{ La}_3 \text{ Zr}_{1.75} \text{ Ta}_{0.25} \text{ O}_{8.85}$ で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造した各リチウム複合金属酸化物の粉末は、いずれもX線回折測定において、わずかに酸化リチウムの析出を示す回折ピークが認められた。しかし、いずれもLnに由来する不純物相を示す回折ピークは認められなかった。

[0134] このことから、(1-31)で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の $(2-7) \text{ Li}_{6.45} \text{ Ln}_{0.10} \text{ La}_3 \text{ Zr}_{1.75} \text{ Ta}_{0.25} \text{ O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

また、(1-32)で示される化学組成を有する非晶質の複合金属酸化物を用いて製造したリチウム複合金属酸化物は、立方晶系に属するガーネット型の $(2-8) \text{ Li}_{6.30} \text{ Ln}_{0.15} \text{ La}_3 \text{ Zr}_{1.75} \text{ Ta}_{0.25} \text{ O}_{12}$ で示される化学組成の単一相であることが確認できた。

[0135] また、実施例7において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末X線回折結果から、主要なピークの面間隔と面指数を用いて立方晶系の格子定数について、最小二乗法により精密化を行った。その結果、実施例7において製造した(2-7)で示される化学組成のリチウム複合金属酸化物は、最小二乗法により精密化した格子定数が $a = 12.978 \text{ \AA}$ であった。また、実施例7において製造した(2-8)で示される化学組成のリチウム複合金属酸化物は、 $a = 12.982 \text{ \AA}$ であった。

[0136] 実施例7において製造した(2-4)(2-6)(2-7)(2-8)で示される化学組成のリチウム複合金属酸化物の粉末におけるX線回折結果から算出した立方晶系の格子定数は、実施例2において製造した複合金属酸化物の化学組成(1-21)(1-22)(1-31)(1-32)の違いによって異なっている。このことから、焼成前の混合物に含まれる非晶質複合

金属酸化物の化学組成を変化させることによって、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の化学組成を制御できることが明らかとなった。

[0137] 図9に、実施例7において製造したリチウム複合金属酸化物の粉末のうち、一部のリチウム複合金属酸化物のX線回折結果を示したチャートを示す。図9は、実施例7において製造した $(2-4) Li_{6.30}B_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物、および $(2-8) Li_{6.30}In_{0.15}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{12}$ で示される化学組成を有するリチウム複合金属酸化物の粉末のX線回折結果を示したチャートである。

[0138] 「実施例8」

(焼結体の製造)

実施例4において、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造した $(2-1) Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ で示される化学組成のガーネット型リチウム複合金属酸化物の粉末を原料として用意した。次に、原料を直径10mmのホットプレス用金型(アズワン社製)に充填し、ホットプレス装置(アズワン社製)を用いて温度400℃、圧力370MPaで2時間保持するホットプレスを行うことにより原料を焼結し、厚さ1mmの焼結体を得た。

[0139] 得られた焼結体について、以下に示す方法により室温での導電率を求めた。すなわち、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、複数の周波数での焼結体のインピーダンスを測定し、ナイキスト線図(コールコールプロット)を得た。図10に、焼結体のコールコールプロットを示す。インピーダンスの測定は、周波数を32MHz~100Hz、振幅電圧を100mVとして行った。また、ブロッキング電極として、Au電極を用いた。その後、図10に示すコールコールプロットの円弧より焼結体の抵抗値を求めた。そして、得られた抵抗値から焼結体の導電率を算出した。

その結果、実施例8の焼結体の室温での導電率は、 $3.6 \times 10^{-5} S/c$

mであった。このことから、実施例8の焼結体は、高いイオン伝導性を有することが確認できた。

[0140] 「実施例9」

(焼結体の製造)

実施例4において、リチウム塩として酸化リチウムを用いて製造した $(2-1) Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ で示される化学組成のガーネット型のリチウム複合金属酸化物の粉末と、リチウムコバルト酸化物($LiCoO_2$) (日本化学工業社製、商品名セルシード)の粉末とを原料として用意した。そして、焼結体中のリチウムコバルト酸化物の含有量が50質量%となるように、 $(2-1)$ で示される化学組成のガーネット型のリチウム複合金属酸化物の粉末と、リチウムコバルト酸化物の粉末とを混合して原料としたこと以外は、実施例8と同様にして、焼結体を得た。

[0141] 得られた焼結体について、実施例8と同様にして、室温での導電率を求めた。その結果、実施例9の焼結体の室温での導電率は、 $2.0 \times 10^{-5} S/cm$ であり、リチウムコバルト酸化物を含まない実施例8の焼結体と同等であった。このことから、実施例9の焼結体は、実施例8の焼結体と同様に、高いイオン伝導性を有することが確認できた。

[0142] また、実施例9の焼結体のナイキスト線図(コールコールプロット)には、ガーネット型リチウム複合金属酸化物に由来するイオン伝導性を示す円弧と、リチウムコバルト酸化物に由来する電子伝導性を示す円弧の2つの円弧が観測された。このことから、実施例9の焼結体は、良好なイオン伝導性と電子伝導性とを兼ね備えていることが明らかとなった。これは、ホットプレスを低温(実施例9では400℃)で行ったことにより、ガーネット型リチウム複合金属酸化物と、リチウムコバルト酸化物との界面での反応が抑制され、かつ低温で製造したガーネット粉末を用いていることで良好な電解質-活物質界面が形成されたことによるものであると推定される。

[0143] 「実施例10」

(全固体リチウム二次電池)

実施例8の焼結体からなる固体電解質層と、正極としての実施例9の焼結体からなる電極層とを積層し、400℃でホットプレス焼結を行って積層体を得た。得られた積層体の固体電解質層側の面に、負極としての金属リチウムシートを貼り付けた。そして、フラットセル（宝泉社製、HSセル）を用いて、正極集電体として金シートを、負極集電体としてステンレス板を使用した全固体リチウム二次電池を作製した。

得られた全固体リチウム二次電池について、電気化学測定装置（ソーラートロン社製、ModuLab）を用いて、60℃でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、初期状態の開回路電位2.8Vであり、さらに充放電反応に対応する酸化・還元ピークが観測された。このことにより、実施例10の全固体リチウム二次電池が、電池として動作することを確認できた。

[0144] 「比較例1」

（複合金属酸化物の製造）

(1-14) $\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{8.75}$ で示される化学組成に対応する割合で各金属元素を含むように、実施例2で使用した金属化合物を秤量して原料とし、実施例1と同様にして前駆体（仮焼粉末）を得た。その後、仮焼粉末を、メノウ乳鉢を用いて粉碎し、電気炉（ヤマト科学社製FP101）を用い、大気雰囲気中、1000℃で4時間熱処理を行った。以上の工程により、(1-14)で示される化学組成を有する比較例1の複合金属酸化物の粉末を得た。

[0145] 比較例1の複合金属酸化物の粉末について、X線回折装置（リガク社製、商品名SmartLab）を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。

その結果、比較例1の複合金属酸化物の回折結果において、蛍石型構造を示す回折ピークが観察されるとともに、比較例1の複合金属酸化物が単一相であることが確認された。

[0146] （リチウム複合金属酸化物の製造）

比較例 1 において製造した (1-14) で示される化学組成を有する蛍石型構造の複合金属酸化物と、リチウム塩としての酸化リチウム Li_2O (高純度化学研究所製、純度 99.9%) とを、遊星型ボールミル (フリッチュ社製、P-7) を用いて混合し、混合物を得た。混合物中におけるリチウム塩の混合割合は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の (2-1) $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ で示される化学組成に対応するリチウム元素量の 1.50 倍とした。

[0147] その後、得られた混合物を、真空型ガス置換炉 (KDF-75 plus、デンケン・ハイデンタル社製) を使用して、アルゴンガス雰囲気下、400°C (最高温度) で 12 時間加熱することにより焼成した。焼成後、焼成に使用した炉内で自然放冷し、焼成物の粉末を得た。

また、混合物の焼成時における最高温度を 450°C、500°C としたこと以外は、上記と同様にして、それぞれ焼成物の粉末を得た。

[0148] 比較例 1 において混合物の焼成時における最高温度を 400°C、450°C、500°C の各条件として製造した焼成物について、X線回折装置 (リガク社製、商品名 RINT-2550V) を用いてそれぞれ X線回折測定を行い、結晶構造を調べた。その結果を図 11 に示す。

[0149] 図 11 は、比較例 1 において焼成時の最高温度を 400°C、450°C、500°C の各条件として製造した焼成物の X線回折結果を示したチャートである。

図 11 に示すように、焼成時の最高温度が 400°C である焼成物の X線回折測定の結果、焼成する原料として用いた蛍石型構造の複合金属酸化物に由来する回折ピークと、酸化リチウムに由来する回折ピークが認められ、ガーネット型の複合金属酸化物を示す回折ピークは認められなかった。このことから、焼成時の最高温度が 400°C である場合には、蛍石型構造の複合金属酸化物と酸化リチウムとが反応しないことが確認された。

[0150] また、図 11 に示すように、焼成時の最高温度が 450°C である焼成物の X線回折測定の結果、ガーネット型の複合金属酸化物を示す回折ピークが認

められた。このことから、焼成時の最高温度が450℃である場合には、蛍石型構造の複合金属酸化物と酸化リチウムとが反応したことが確認された。しかし、焼成時の最高温度が450℃である焼成物のX線回折測定の結果、原料として用いた蛍石型構造の複合金属酸化物および酸化リチウムが残存していることを示す回折ピークが認められた。

[0151] また、図11に示すように、焼成時の最高温度を500℃とした焼成物のX線回折測定の結果、原料として用いた蛍石型構造の複合金属酸化物および酸化リチウムに由来する回折ピークは認められず、ガーネット型の複合金属酸化物を示す回折ピークが認められた。このことから、焼成時の最高温度が500℃である場合には、 $(2-1) Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ で示される化学組成を有するガーネット型の複合金属酸化物の単一相が生成したことが確認された。

[0152] 「比較例2」

(複合金属酸化物の製造)

$(1-31) In_{0.10}La_3Zr_{1.75}Ta_{0.25}O_{8.775}$ で示される化学組成に対応する割合で各金属元素を含むように、実施例2で使用した金属化合物を秤量して原料とし、比較例1と同様にして比較例2の複合金属酸化物の粉末を得た。

[0153] 比較例2の複合金属酸化物の粉末について、X線回折装置（リガク社製、商品名SmartLab）を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。その結果を図12に示す。図12は、比較例2の複合金属酸化物の粉末におけるX線回折結果を示したチャートである。

図12に示すように、比較例2の複合金属酸化物のX線回折測定の結果、インジウムランタン酸化物 $InLaO_3$ などの不純物相の生成に起因する回折ピーク（図12において矢印で示される回折ピーク）が認められた。したがって、比較例2の複合金属酸化物は、蛍石型構造の単一相ではないことが明らかとなった。このことから、 $(1-31)$ で示される化学組成は、蛍石型構造の単一相にはならないことがわかった。

[0154] (リチウム複合金属酸化物の製造)

比較例2において製造した複合金属酸化物と、リチウム塩としての酸化リチウム Li_2O (高純度化学研究所製、純度99.9%)とを、遊星型ボールミル (フリッチュ社製、P-7) を用いて混合し、混合物を得た。混合物中におけるリチウム塩の混合割合は、目的物であるガーネット型リチウム複合金属酸化物の $(2-7)\text{Li}_{6.45}\text{In}_{0.10}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ で示される化学組成に対応するリチウム元素量の1.05倍とした。

[0155] その後、得られた混合物を、真空型ガス置換炉 (KDF-75 plus、デンケン・ハイデンタル社製) を使用して、アルゴンガス雰囲気下、600°C (最高温度) で12時間加熱することにより焼成した。焼成後、焼成に使用した炉内で自然放冷し、焼成物の粉末を得た。

[0156] 比較例2において製造した焼成物について、X線回折装置 (リガク社製、商品名RINT-2550V) を用いてX線回折測定を行い、結晶構造を調べた。その結果、比較例2の複合金属酸化物に由来するインジウムランタン酸化物 InLaO_3 を示す回折ピークが認められた。このことから、比較例2において製造した焼成物は、単一相でないことが確認された。

[0157] 「比較例3」

(焼結体の製造)

混合物の焼成時における最高温度を600°Cとしたこと以外は、比較例1と同様にして、 $(2-1)\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ で示される化学組成を有するガーネット型の複合金属酸化物の単一相からなる焼成物の粉末を得た。これを原料として、実施例8と同様にして、厚さ1mmの焼結体を得た。

[0158] 得られた焼結体について、実施例8と同様にして、室温での導電率を求めた。その結果、比較例3の焼結体の室温での導電率は、 $2.9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。このことから、比較例3の焼結体は、実施例8の焼結体と比較して、イオン伝導性が低いことが分かった。

これは、 $(2-1)\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ で示される化学組

成を有するガーネット型複合金属酸化物であっても、原料として非晶質複合金属酸化物を用いた実施例4において製造したものを用いた場合には、比較例3において製造したものを用いた場合と比較して、原料中のリチウム以外の構成元素が特定の結晶構造をとらない非晶質状態でありながら原子レベルでよく混合されていることから、反応性が高く、焼結体においても、微細な粒子が緻密な組成を形成し、かつ均質な化学組成分布となっている。このことから、実施例8の焼結体では、比較例3において製造したものを用いた場合と比較して、高いイオン伝導性が得られたものと推定される。

産業上の利用可能性

[0159] 本発明の非晶質複合金属酸化物は、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物の原料として使用できる。本発明の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成することにより、低温で焼結でき、かつ焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体となるガーネット型リチウム複合金属酸化物を製造できる。

本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物は、焼結することによりイオン伝導性の高い焼結体を得られる。このため、本発明のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む焼結体は、電気化学デバイスの固体電解質層および／または電極として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 下記式（1）で表される化合物からなる非晶質複合金属酸化物。

$$A_x E_y L a_3 G_{2-z-q} J_z L_q O_{12 - (7 - 2x - 3y - z - 2q) / 2} \cdots (1)$$
（式（1）中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0～0.3であり、yは0～0.3であり、zは0～1.0であり、qは0～0.5である。）
- [請求項2] AはMn、Fe、Co、Ni、Mgから選択される1種または2種以上であり、
EはB、Al、Ga、Inから選択される1種または2種以上であり、
GはZr、Hf、Sn、Tiから選択される1種または2種以上であり、
JはNb、Ta、V、Biから選択される1種または2種以上であり、
LはMo、Wから選択される1種または2種である、請求項1に記載の非晶質複合金属酸化物。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の非晶質複合金属酸化物を製造する方法であって、
前記非晶質複合金属酸化物中の金属元素に対応する成分を含む前駆体を合成する工程と、
前記前駆体を熱処理する熱処理工程とを含む複合金属酸化物の製造方法。
- [請求項4] 前記熱処理工程において、前記前駆体を800℃以下の温度で熱処理する、請求項3に記載の非晶質複合金属酸化物の製造方法。
- [請求項5] 請求項1または請求項2に記載の非晶質複合金属酸化物とリチウム塩との混合物を焼成する焼成工程を含むガーネット型リチウム複合金

属酸化物の製造方法。

[請求項6] 前記リチウム塩として、酸化リチウム、過酸化リチウム、水酸化リチウムから選択される1種または2種以上を用いる、請求項5に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法。

[請求項7] 前記焼成工程において、前記混合物を350℃以上700℃以下の温度で焼成する、請求項5または請求項6に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法。

[請求項8] 請求項5～請求項7のいずれか一項に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物の製造方法により製造され、

下記式(2)で表される化合物からなる、ガーネット型リチウム複合金属酸化物。

$$Li_{7-2x-3y-z-2q} A_x E_y L a_3 G_{2-z-q} J_z L_q O_{12} \cdots (2) \quad ($$

式(2)中において、Aは2価の陽イオンとなる元素である。Eは3価の陽イオンとなる元素である。Gは4価の陽イオンとなる元素である。Jは5価の陽イオンとなる元素である。Lは6価の陽イオンとなる元素である。xは0～0.3であり、yは0～0.3であり、zは0～1.0であり、qは0～0.5である。)

[請求項9] AはMn、Fe、Co、Ni、Mgから選択される1種または2種以上であり、

EはB、Al、Ga、Inから選択される1種または2種以上であり、

GはZr、Hf、Sn、Tiから選択される1種または2種以上であり、

JはNb、Ta、V、Biから選択される1種または2種以上であり、

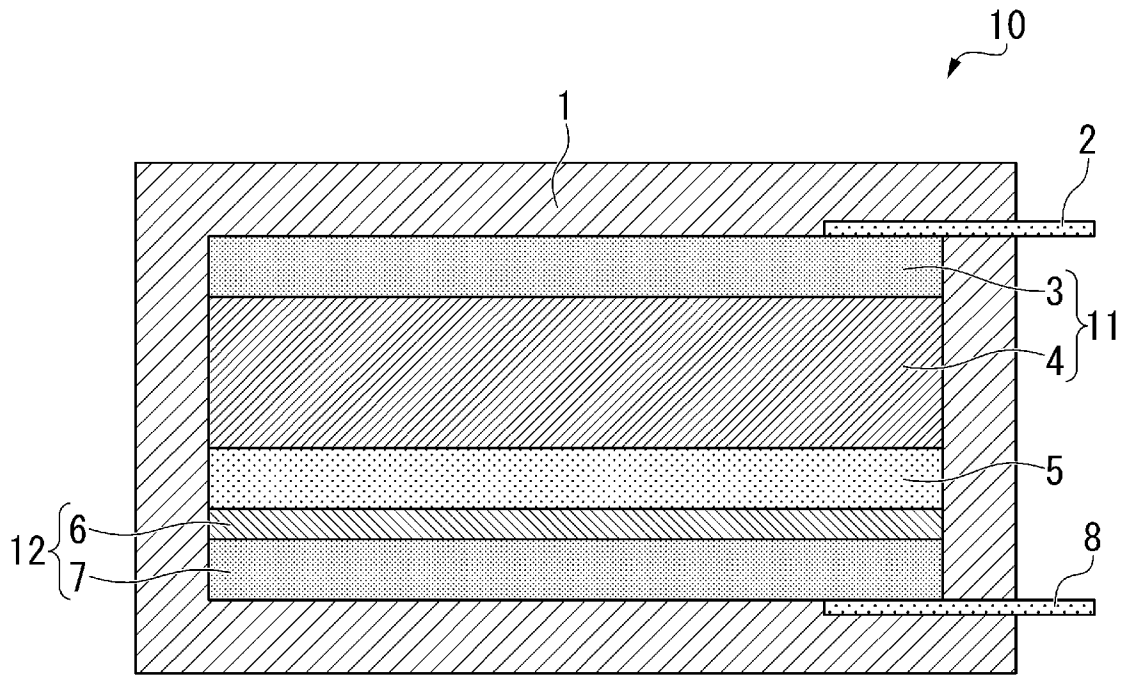
LはMo、Wから選択される1種または2種である、請求項8に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物。

[請求項10] 請求項8または請求項9に記載のガーネット型リチウム複合金属酸

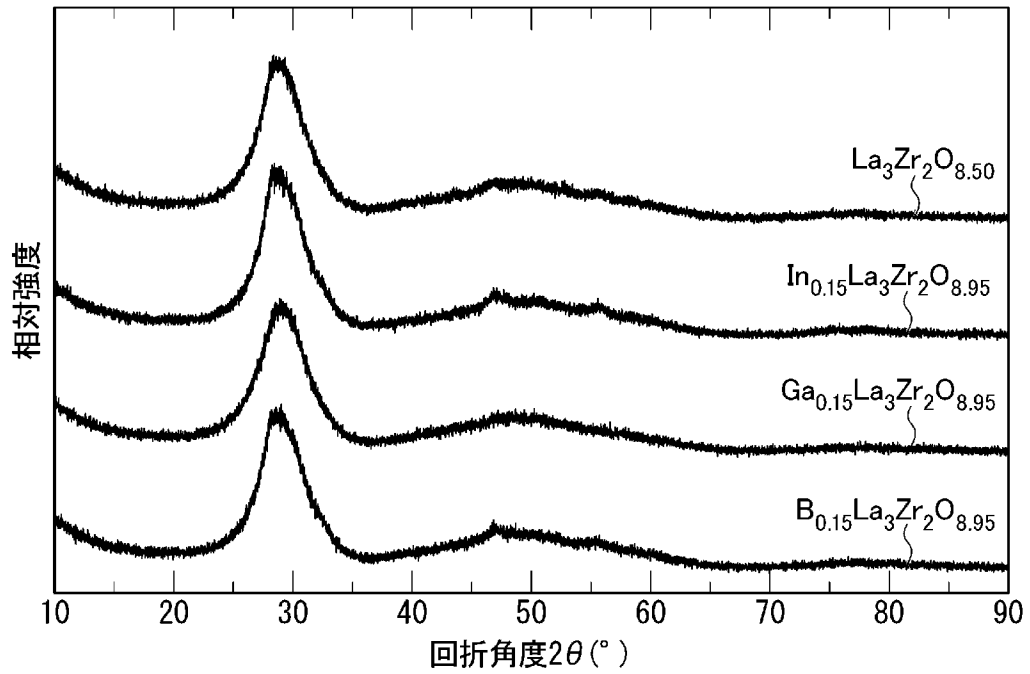
化物を含む焼結体。

- [請求項11] 請求項8または請求項9に記載のガーネット型リチウム複合金属酸化物を含む原料を焼結する焼結工程を含む焼結体の製造方法。
- [請求項12] 前記焼結工程において、300℃以上700℃以下の温度で前記原料のホットプレスを行う、請求項11に記載の焼結体の製造方法。
- [請求項13] 100MPa以上2000MPa以下の圧力でホットプレスを行う、請求項12に記載の焼結体の製造方法。
- [請求項14] 請求項8または請求項9に記載のガーネット型のリチウム複合金属酸化物を含む焼結体からなる固体電解質層。
- [請求項15] 請求項8または請求項9に記載のガーネット型のリチウム複合金属酸化物と活物質とを含む焼結体からなる電気化学デバイス用電極。
- [請求項16] 正極と、固体電解質層と、負極とを含み、
前記正極と前記固体電解質層と前記負極から選択されるいずれか1つまたは2つ以上が、請求項8または請求項9に記載のガーネット型のリチウム複合金属酸化物を含む焼結体からなる電気化学デバイス。

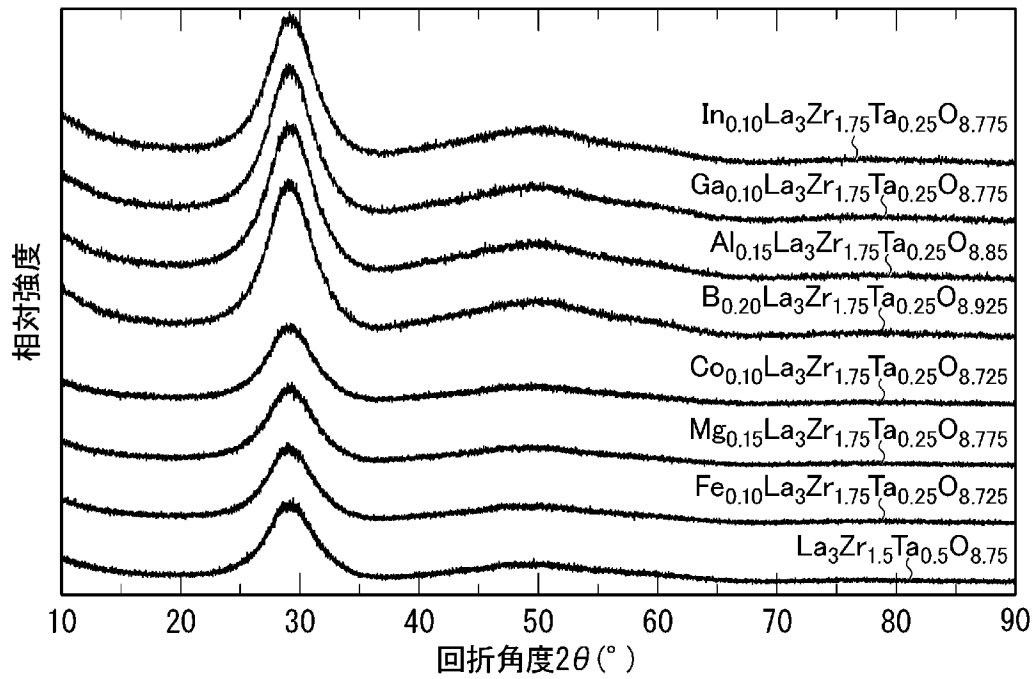
[図1]



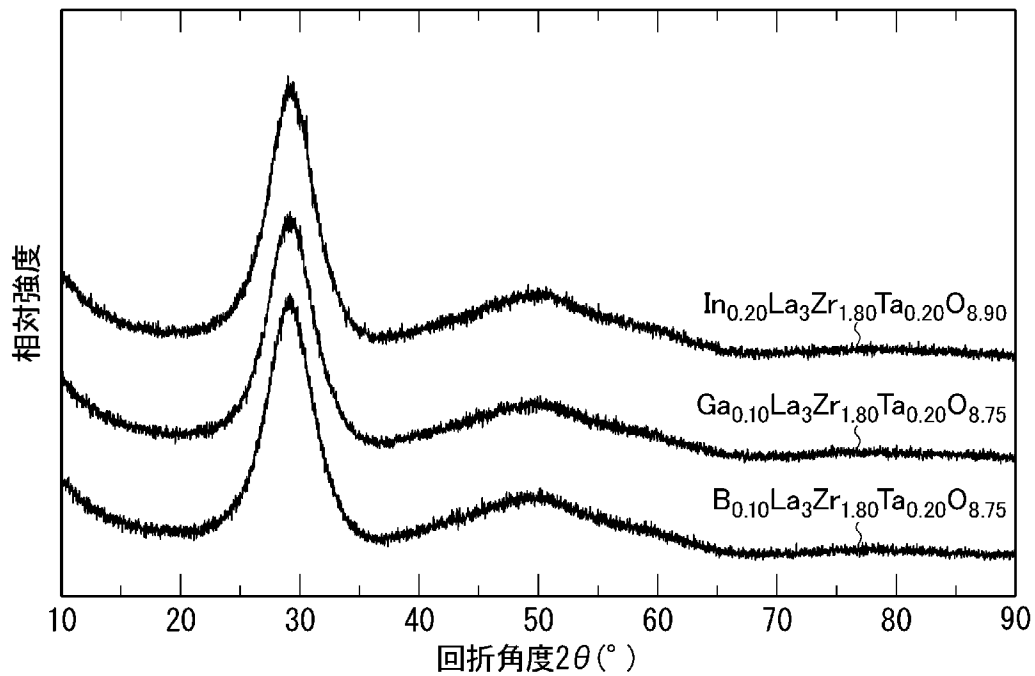
[図2]



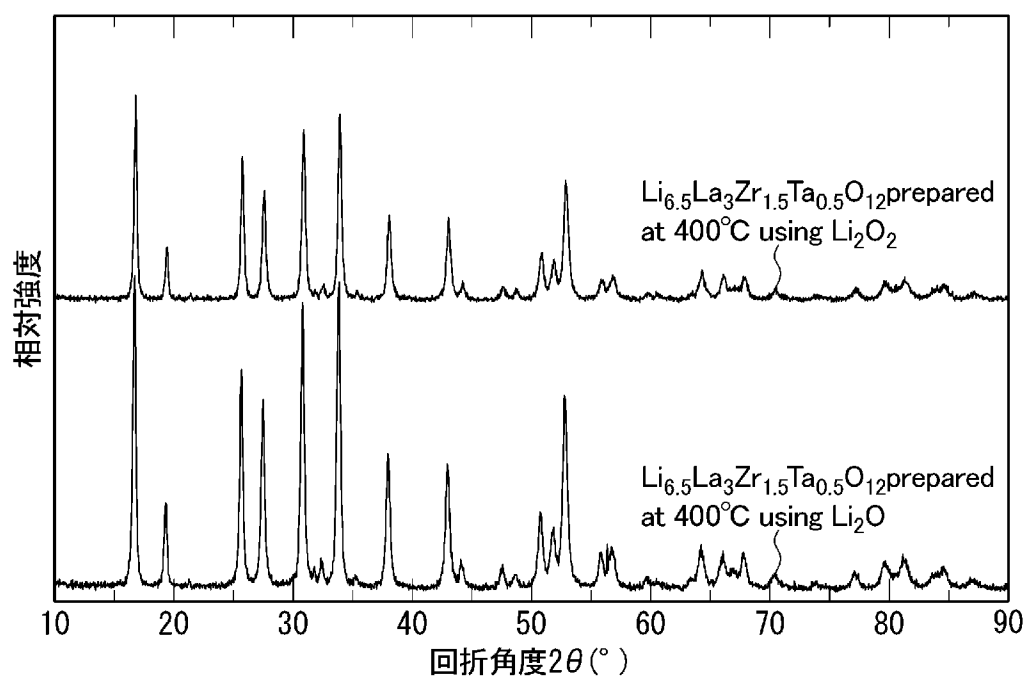
[図3]



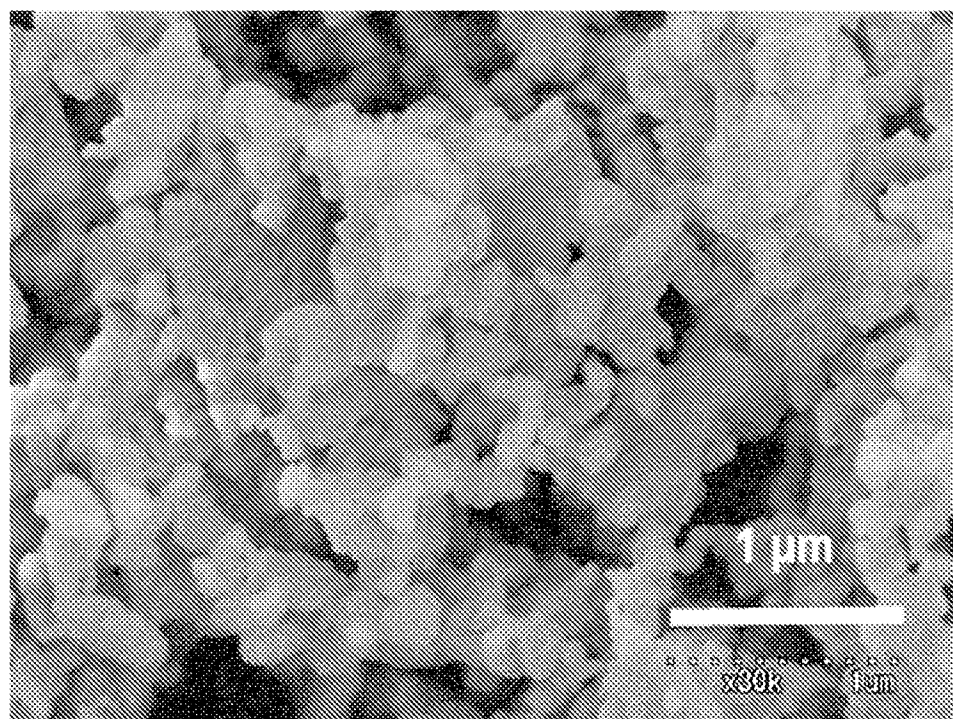
[図4]



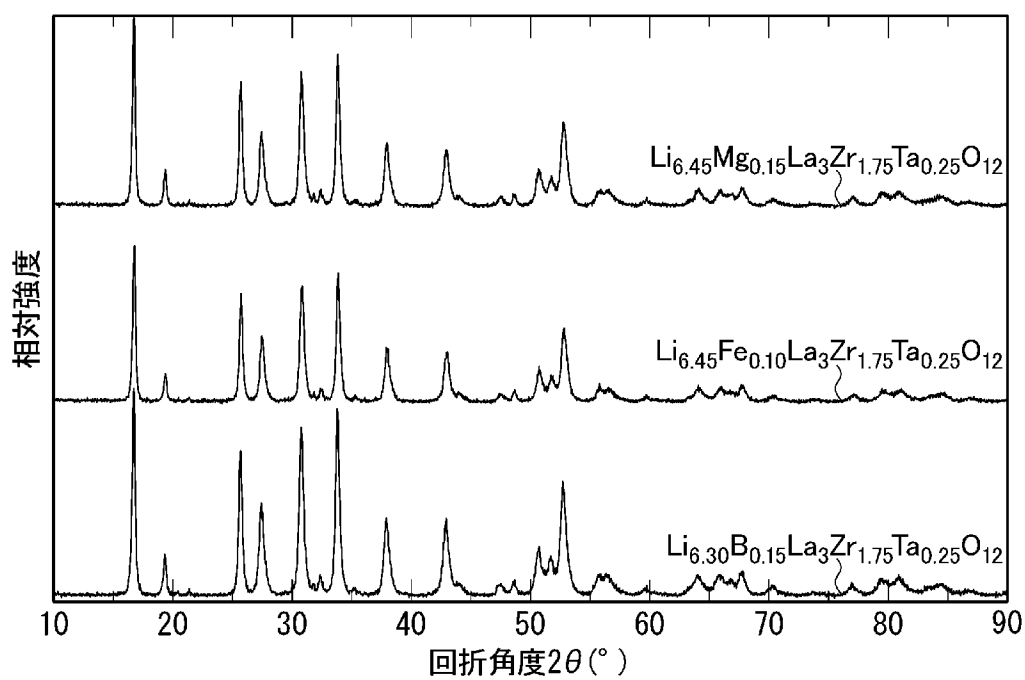
[図5]



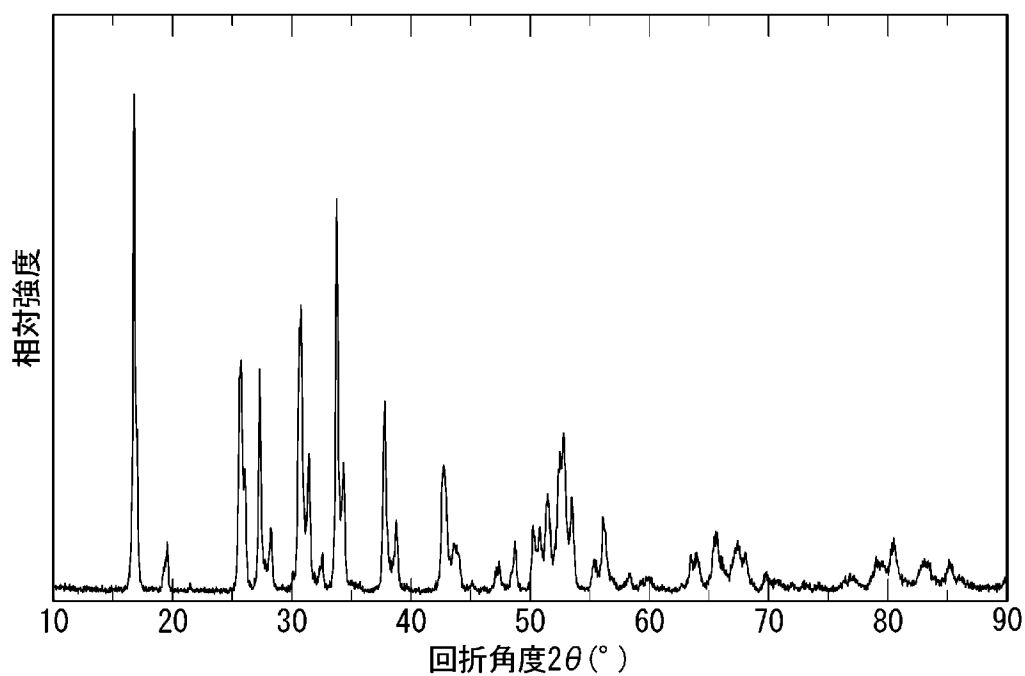
[図6]



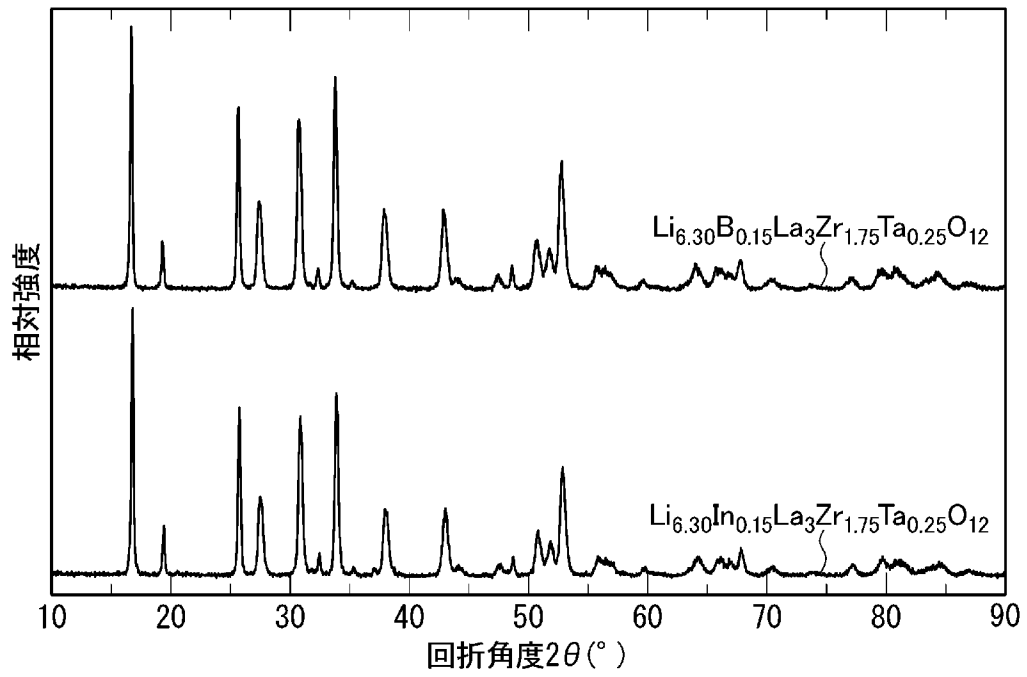
[图7]



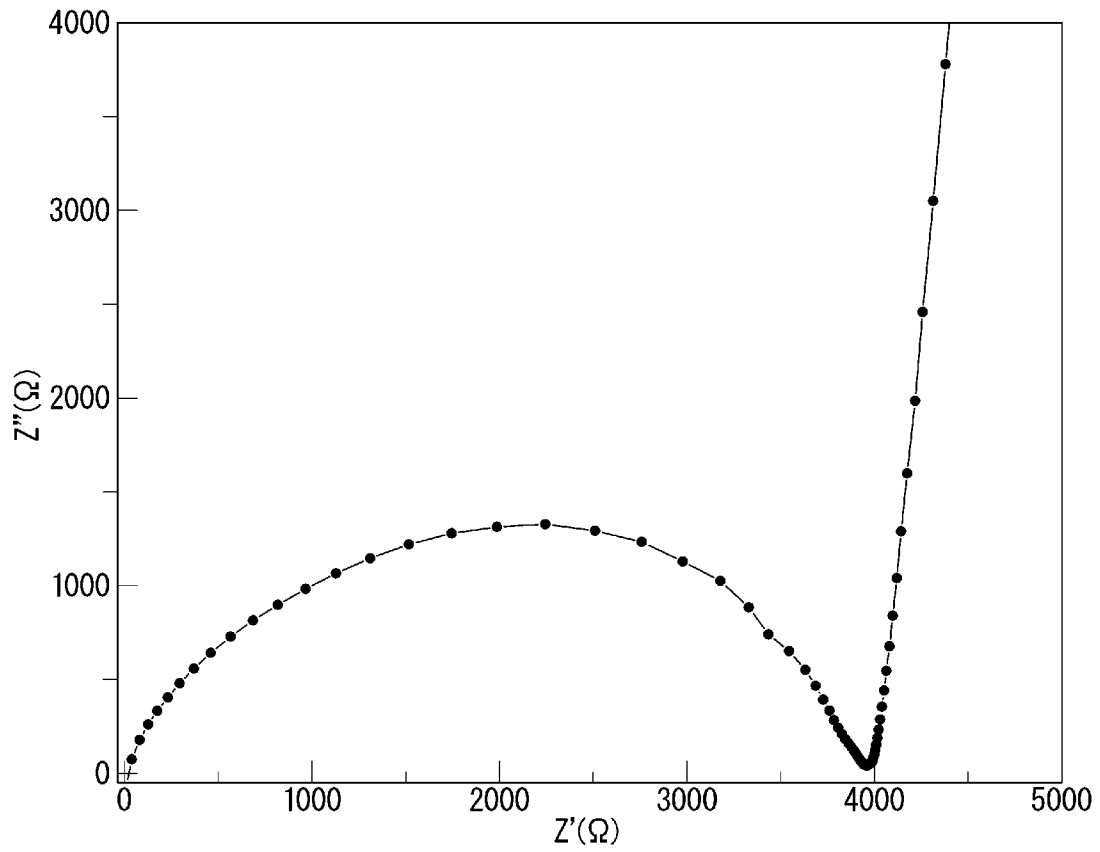
[图8]



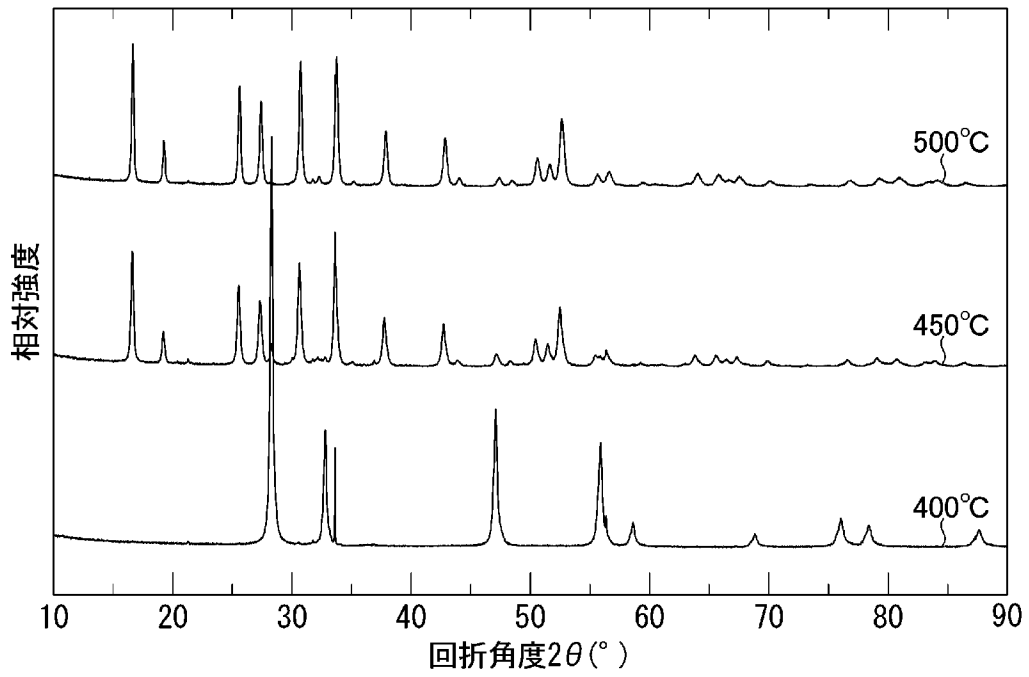
[图9]



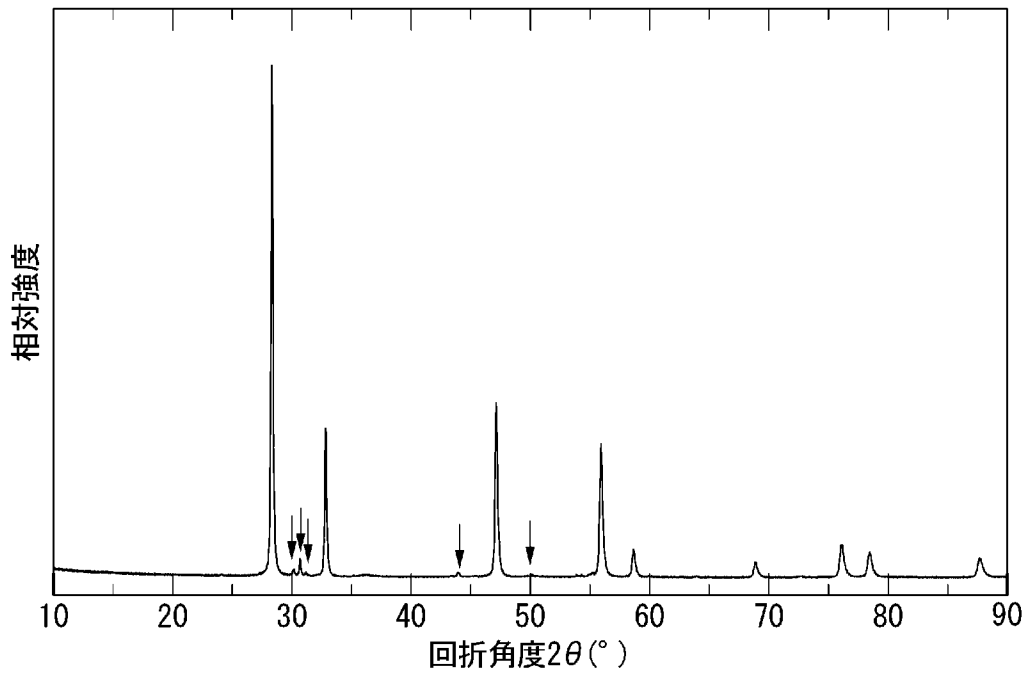
[图10]



[图11]



[图12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01F17/229(2020.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i
 FI: C01F17/229, H01M10/0562, H01M4/62Z, H01M4/13, H01M10/052, H01B1/06A
 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. C01F17/229, H01B1/06, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2019-121463 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 22 July 2019 (2019-07-22), paragraphs [0115]-[0118], [0123]	8-16 1-7
A	JP 2010-534383 A (BASF SE) 04 November 2010 (2010-11-04), entire text	1-16
A	JP 2017-214247 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 07 December 2017 (2017-12-07), entire text	1-16

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 April 2021

Date of mailing of the international search report
 13 April 2021

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/006601

JP 2019-121463 A	22 July 2019	US 2019/0207249 A1 paragraphs [0310]-[0317], [0334], [0335] CN 109980160 A
JP 2010-534383 A	04 November 2010	US 2010/0203383 A1 entire text WO 2009/003695 A2 KR 10-2010-0053543 A CN 101952223 A
JP 2017-214247 A	07 December 2017	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01F 17/229(2020.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: C01F17/229; H01M10/0562; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/052; H01B1/06 A</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01F17/229; H01B1/06; H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562</p> <p>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</p> <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-121463 A (トヨタ自動車株式会社) 22.07.2019 (2019 - 07 - 22) [0115] - [0118]、[0123]</td> <td>8-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>[0115] - [0118]、[0123]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-534383 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 04.11.2010 (2010 - 11 - 04) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-214247 A (旭化成株式会社) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 2019-121463 A (トヨタ自動車株式会社) 22.07.2019 (2019 - 07 - 22) [0115] - [0118]、[0123]	8-16	A	[0115] - [0118]、[0123]	1-7	A	JP 2010-534383 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 04.11.2010 (2010 - 11 - 04) 全文	1-16	A	JP 2017-214247 A (旭化成株式会社) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 全文	1-16
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 2019-121463 A (トヨタ自動車株式会社) 22.07.2019 (2019 - 07 - 22) [0115] - [0118]、[0123]	8-16															
A	[0115] - [0118]、[0123]	1-7															
A	JP 2010-534383 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 04.11.2010 (2010 - 11 - 04) 全文	1-16															
A	JP 2017-214247 A (旭化成株式会社) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 全文	1-16															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献				
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																
"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	"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																
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																	
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.04.2021</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>手島 理 4G 5083</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>																

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/006601

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-121463 A	22.07.2019	US 2019/0207249 A1 [0310] - [0317]、[0334] - [0335] CN 109980160 A	
JP 2010-534383 A	04.11.2010	US 2010/0203383 A1 全文 WO 2009/003695 A2 KR 10-2010-0053543 A CN 101952223 A	
JP 2017-214247 A	07.12.2017	(ファミリーなし)	