

(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2011-73962  
(P2011-73962A)

(43) 公開日 平成23年4月14日(2011.4.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 35/50 (2006.01)</b>	CO4B 35/50	4G030
<b>HO1M 10/052 (2010.01)</b>	HO1M 10/00 1O2	5G301
<b>HO1M 10/0562 (2010.01)</b>	HO1M 10/00 1O7	5H029
<b>HO1M 12/08 (2006.01)</b>	HO1M 12/08 Z	5H032
<b>HO1B 1/06 (2006.01)</b>	HO1B 1/06 A	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-194666 (P2010-194666)  
 (22) 出願日 平成22年8月31日 (2010. 8. 31)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-203760 (P2009-203760)  
 (32) 優先日 平成21年9月3日 (2009. 9. 3)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004064  
 日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 (74) 代理人 110000110  
 特許業務法人快友国際特許事務所  
 (72) 発明者 山村 嘉彦  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72) 発明者 服部 達哉  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72) 発明者 吉田 俊広  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内

最終頁に続く

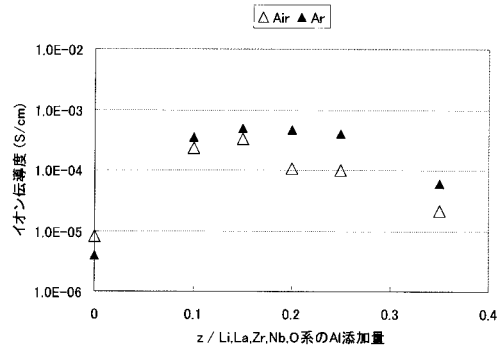
(54) 【発明の名称】 セラミックス材料及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】リチウム二次電池の固体電解質材料等として使用可能な程度の緻密度やLiイオン伝導度を示すことのできるセラミックス材料を提供する。

【解決手段】Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含有し、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する、セラミックス材料を用いる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Li、La、Zr、Nb及び/又はTa並びにOを含有し、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する、セラミックス材料。

## 【請求項 2】

以下の(a)～(c)のいずれかに記載の組み合わせを有する、請求項 1 に記載のセラミックス材料。

(a) Li, La, Zr, Nb, Oの組合せ

(b) Li, La, Zr, Ta, Oの組合せ

(c) Li, La, Zr, Nb, Ta, Oの組合せ

10

## 【請求項 3】

前記セラミックス材料は、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造が得られるモル比のLi成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含み、(Nb+Ta)/Laのモル比が0.03以上0.20以下である、請求項 1 又は 2 に記載のセラミックス材料。

## 【請求項 4】

さらに、Alを含有する、請求項 1～3のいずれかに記載のセラミックス材料。

## 【請求項 5】

Al/Laのモル比が0.008以上0.12以下である、請求項 4 に記載のセラミックス材料。

20

## 【請求項 6】

前記セラミックス材料は、焼結体である、請求項 1～5のいずれかに記載のセラミックス材料。

## 【請求項 7】

Liイオン伝導性を有する、固体電解質材料である、請求項 1～6のいずれかに記載のセラミックス材料。

## 【請求項 8】

請求項 1～7のいずれかに記載のセラミックス材料を用いた、全固体二次電池。

## 【請求項 9】

請求項 1～7のいずれかに記載のセラミックス材料を用いた、空気二次電池。

30

## 【請求項 10】

請求項 1～7のいずれかに記載のセラミックス材料を用いた、リチウムイオン二次電池

。

## 【請求項 11】

(Al含む)

セラミックス材料の製造方法であって、

Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分、並びにAl成分を含む原料を焼成して、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al並びにOを含み、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックス材料を合成する工程、を備える、製造方法。

40

## 【請求項 12】

セラミックス材料の製造方法であって、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含む原料を焼成して、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含み、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックス材料を合成する工程、を備える、製造方法。

## 【請求項 13】

前記セラミックス材料を合成する工程により得られた一次焼成粉末の成形体を焼成して焼結する工程と、を備える、請求項 11 に記載の製造方法。

50

## 【請求項 14】

前記セラミックス材料を合成する工程により得られた一次焼成粉末に A 1 成分を加えた成形体を焼成して焼結する工程と、を備える、請求項 12 に記載の製造方法。

## 【請求項 15】

前記セラミックス材料の合成を、不活性ガス雰囲気中で実施する、請求項 11 ~ 14 のいずれかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、セラミックス材料及びその製造方法に関し、特に、リチウムイオン二次電池や空気二次電池など各種の二次電池に適用できる固体電解質用のセラミックス材料及びその製造方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての二次電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる二次電池においては、イオンを移動させる媒体として有機溶媒等の液状の電解質（電解液）が汎用されている。このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏洩等、発火、爆発等の問題を生ずる可能性がある。

## 【0003】

そこで、本質的な安全性確保の観点から、液状電解質に替えて固体電解質を使用するとともに、他の電池要素を全て固体で構成した全固体二次電池の開発が進められている。このような全固体二次電池は、電解質が焼結したセラミックスであるため、発火や漏液の恐れもないうえ、腐食により電池性能の劣化等の問題も生じにくいという利点がある。なかでも、電極にリチウム金属を用いる全固体リチウム二次電池は、容易に高エネルギー密度とすることが可能な二次電池と考えられる。

20

## 【0004】

また、二次電池の電池特性の向上には、正極及び負極に用いる材料間の電位差拡大と、正負極に用いる各材料の容量密度の向上がポイントとなる。特に負極材料について、Li 金属や Li 合金類を用いることが、特性向上に寄与が大きいことがわかっている。しかしながら、Li 金属を負極に用いると、充放電に伴い負極にデンドライト（ひげ状の結晶）が析出し、最悪の場合はセパレータを突き破り、正極と負極が短絡する不具合を引き起こすため、安全性の問題から使用できなかった。電解質部分が固体電解質で形成される全固体電池においては、析出物が固体電解質を突き破ることはできないため、安全に使用することができると期待されている。しかしながら、この Li 金属は電位が最も卑であるとともに反応性も高いため適用できるセラミックス材料からなる固体電解質は無かった。

30

## 【0005】

近年、ガーネット型のセラミックス材料である  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ （以下、LLZ という。）が耐リチウム性に優れており、全固体 Li 二次電池の固体電解質として利用できる可能性が報告された（非特許文献 1）。

40

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献 1】Ramaswamy Murugan et al., Angew.Chem. Int. Ed.2007, 46, 1-5

## 【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、本発明者らが上記非特許文献に基づいて LLZ ペレットの作製を試みたところ、全固体リチウム二次電池の固体電解質として使用可能な LLZ ペレットを得ることができず、全固体リチウム二次電池の固体電解質材料として実用可能な材料とはいえない

50

かった。

【0008】

そこで、本発明は、二次電池の固体電解質材料等として使用可能な程度の緻密度や伝導度を示すことのできるセラミックス材料及びその製造方法を提供することを一つの目的とする。また、本発明は、こうしたセラミックス材料を用いた実用的な二次電池を提供することを他の一つの目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、LLZ系セラミックスの組成に関し、種々検討したところ、LLZ系セラミックスにおいて、Zrの一部をニオブ(Nb)及び/又はタンタル(Ta)で置換することで、良好なLiイオン伝導度が得られるという知見を得た。本発明によれば以下の手段が提供される。

10

【0010】

本発明によれば、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、及びOを含有し、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する、セラミックス材料が提供される。すなわち、本セラミックス材料は、以下の(a)~(c)のいずれかの組み合わせを有することができる。

(a) Li, La, Zr, Nb, O

(b) Li, La, Zr, Ta, O

(c) Li, La, Zr, Nb, Ta, O

20

【0011】

前記セラミックス材料は、焼結体であってもよい。また、焼結体は、Alを含んでいてもよい。また、前記セラミックス材料は、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造が得られるモル比のLi成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含み、(Nb+Ta)/Laのモル比が0.03以上0.20以下であることが好ましい。また、Alを含む場合には、Al/Laのモル比が0.008以上0.12以下であることが好ましい。さらに、(Zr+Nb+Ta)/Laのモル比が0.67であることも好ましい。

【0012】

本発明によれば、Liイオン伝導性を有する、固体電解質材料であるセラミックス材料も提供される。

30

【0013】

本発明によれば、セラミックス材料の製造方法であって、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分並びにAl成分を含む原料を焼成して、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al並びにOを含み、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックス材料を合成する工程、を備える、製造方法が提供される。

【0014】

本発明の製造方法において、前記合成工程は、少なくともLi、La、Zr、Nb及び/又はTa並びにOを含有する一次焼成粉末を得る第1の熱処理工程と、Al成分の存在下、前記一次焼成粉末を焼成して、前記セラミックス材料を得る第2の熱処理工程と、を備えることができる。また、前記第2の熱処理工程は、前記一次焼成粉末の成形体を焼成して焼結する工程とすることができる。さらに、前記セラミックス材料の合成を、不活性ガス雰囲気中で実施することもできる。

40

【0015】

本発明によれば、リチウム二次電池であって、正極と、負極と、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al並びにOを含み、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有するセラミックス材料を含む固体電解質と、を備える、二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】Li-La-Zr-Nb-Al系セラミックスにおけるAl添加量及び焼成雰囲気

50

気依存性の評価結果を示す図である。

【図2】Li-La-Zr-Nb-Al系セラミックスのX線回折スペクトルの一例を示す図である。

【図3】Li-La-Zr-Ta-Al系セラミックスにおけるAl添加量及び焼成雰囲気依存性の評価結果を示す図である。

【図4】Li-La-Zr-Ta-Al系セラミックスのX線回折スペクトルの一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、セラミックス材料及びその製造方法並びにその利用に関する。本発明のセラミックス材料は、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含有し、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する複合酸化物系セラミックス材料である。また、本発明のセラミックス材料は、上記成分に加えて、Alを含有し、前記結晶構造を有する複合酸化物系セラミックスの焼結体である。これらの材料によれば、焼結性(焼結体密度)やイオン伝導性が良好な焼結体を得ることができる。したがって、耐リチウム性に優れ、全固体リチウム二次電池をはじめ、液状電解質を用いたリチウム二次電池への適用他、空気二次電池、LiS電池などの各種二次電池に適した固体電解質にも用いることのできるセラミックス材料を得ることができる。

10

【0018】

Li-La-Nb複合酸化物及びLi-La-Taの複合酸化物はいずれも、 $10^{-6}$  S/cmオーダーの低いLiイオン伝導度を示す(Journal of the American Ceramic Society, Vol.86, No.3,437,(2003))。このような背景にあって、通常であればLLZにおいてZrの一部をNb及び/又はTaで置換することによるLiイオン伝導度向上は期待できないところ、本発明者らは、これらの元素でZrの一部を置換することで予想に反してイオン伝導度が改善することを見出したものである。

20

【0019】

さらに、本発明の製造方法によれば、かかるセラミックス材料を安定して製造することができる。さらに、本発明の全固体リチウム二次電池によれば、耐リチウム性に優れた全固体リチウム二次電池が提供される。

【0020】

以下、まず、本発明のセラミックス材料及びその製造方法について説明し、当該セラミックス材料を固体電解質材料として用いた全固体リチウム二次電池について説明する。

30

【0021】

(セラミックス材料)

本発明のセラミックス材料は、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含有する複合酸化物系セラミックス材料である。LLZのZrの一部をNb及びTaのいずれか一方又は双方で置換することにより、置換前に比べて伝導度を向上させることができる。

【0022】

Nb及び/又はTaによるZrの置換率(モル比)は、良好な焼結体密度及び伝導度が得られるように焼成条件等も考慮して適宜設定される。例えば、後述するように、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含む原料をガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造のセラミックス材料を得るために準備するとき、ZrのNb及び/又はTaによる置換量(モル比)は、 $(Nb + Ta) / La$ のモル比が0.03以上0.20以下であることが好ましい。この範囲であると、良好な焼結性とLiイオン導電率を得ることができる。なお、 $Nb + Ta$ は、NbとTaの総モルを表し、(この部分は不要かと思い削除しました確認下さい)Nbのみを含有する場合にはNbの総モルを表し、Taのみを含有する場合にはTaの総モルを表す。また、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を考慮すると、 $(Zr + Nb + Ta) / La$ のモル比が0.67であることが好ましい。なお、こうした比率の範囲は、原料及び焼結体のいずれにおいても適用

40

50

される。

【0023】

このような構成金属元素の組成（モル比）は、例えば、以下のようにして出発原料に適用できる。すなわち、LLZ系セラミックス組成（ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ）を本セラミックス材料に適用して、 $Li_aLa_bZr_xM_yO_c$ （ただし、Mは、NbとTaの総モル数を表す。）としたとき、Nb及びTaを含む構成金属元素のモル比を、 $a : b : x + y : y = 7 : 3 : 2 : 0.1$ 以上0.6以下とすることができる。

【0024】

本発明のセラミックス材料は、さらに、Alを含有することができる。本発明者らによれば、本セラミックス材料がAlを含有していることで、LLZ結晶構造を有するセラミックス材料を緻密な焼結体ペレットとして取得でき、結果として、Liイオン伝導度も向上することがわかった。

10

【0025】

本発明のセラミックス材料は、単相のLLZ結晶構造を確認できればよく、その形態を問わない。すなわち、粉末形態のほか成形体、焼結体が挙げられる。本セラミックス材料が粉末やその成形体の場合、Alを含んでいてもよいが、Alを必ずしも含んでいなくてもよい。本セラミックス材料が焼結体であるときには、単相のLLZ結晶構造を確認できるとともに、Alを含有していることが確認できることが好ましい。Alの存在形態は特に問わない。Alは焼結体の緻密化に寄与すると考えられる。Alは、少なくとも焼結体においてその結晶粒内に存在することがわかっている。本発明のセラミックス材料におけるAlは、例えば、ICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析やEPMA（電子線マイクロアナライザ）等により検出することができ、また、その含有量を決定することができる。

20

【0026】

本セラミックス材料におけるAlの含有量は、焼結性（焼結体の密度）及び/又はLiイオン伝導度が改善される範囲に含まれていることが好ましい。より好ましくは本セラミックス材料から焼結体を得るのに際してLLZ結晶構造を得ることができる範囲に含まれている。このような特性改善等が得られるアルミニウム含有量は、当業者であれば、例えば、LLZの理論量比及び当該理論量比に基づく適切なモル比で混合したLi成分、La成分、Zr成分並びにNb成分及び/又はTa成分に対して適量のAl成分の存在下で焼成工程を行って焼結体を取得し、その特性や結晶構造を測定することで、必要量のアルミニウム添加量又は含有量を容易に決定することができる。

30

【0027】

AlのAl以外の出発原料に対する添加量は、良好な焼結体密度及び伝導度が得られるように焼成条件等も考慮して適宜設定される。例えば、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含む原料をガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造のセラミックス材料を得るために準備するとき、Alの添加量は、原料において、Al/Laのモル比が0.008以上0.12以下であることが好ましい。こうした原料を焼成すると、改善された密度及びLiイオン伝導度が得られることがわかっている。より好ましくは、Al/Laは、0.10以下である。なお、これらの比率範囲は、得られる焼結体においても適用される。

40

【0028】

このような構成金属元素の組成（モル比）は、例えば、以下のようにして出発原料に適用できる。すなわち、LLZ系セラミックス（ $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ）組成を本セラミックス材料に適用して、 $Li_aLa_bZr_xM_yO_c - zAl$ （ただし、Mは、NbとTaの総モル数を表す。）としたとき、構成金属元素のモル比を、 $a : b : x + y : z = 7 : 3 : 2 : 0.025$ 以上0.35以下とすることができる。好ましくは、 $a : b : x + y : z = 7 : 3 : 2 : 0.025$ 以上0.30以下とすることができる。

【0029】

本セラミックス材料の焼結体の密度は、例えば、焼結体ペレットの重量と体積を測定し

50

算出する。例えば円柱状のペレットの場合、重量を測定した後、マイクロメーターにてペレットの直径を数箇所を測定して平均値とし、厚みも同様にマイクロメーターにて複数箇所測定して平均値として、これらの数値から体積を算出して、それぞれの値から密度を測定する方法又はそれと同等の精度と正確性が得られる方法で測定することが好ましい。また、Liイオン伝導度は、例えば、交流インピーダンス法又はそれと同等の精度と正確性が得られる方法で測定することが好ましい。

#### 【0030】

本セラミックス材料は、LLZ結晶構造を有することができる。本発明のセラミックス材料が有するLLZ結晶構造は、実質的に、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOからなってもよい。Alは結晶格子にあってもよいが、結晶格子以外の粒内にあってもよい。また、本セラミックス材料の有することができるLLZ結晶構造の特徴としては、同じガーネット型結晶構造を有する材料の一例として以下に挙げるICDD(International Centre for Diffraction Data)の粉末回折ファイル、045-0109(Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>)に類似のXRD回折パターンを有する点が挙げられる。なお、045-0109と比較すると、構成元素が異なり、またセラミックス中のLi濃度などが異なる可能性があるため、回折角度や回折強度比が異なる場合もある。

10

#### 【0031】

本セラミックス材料は、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含有して、LLZ結晶構造を有する限り、粉末であってもよいし、焼結体(成形体)であってもよい。例えば、全固体リチウム二次電池等の固体電解質としては、Alを含む焼結体であることが好ましい。他物質を配合した固体電解質を得るためのセラミックス材料としては、粉末であることが好ましい。

20

#### 【0032】

アルミニウムを含有し、焼結体における焼結性(密度)及び/又はLiイオン伝導度が改善される本セラミックス材料は、固体電解質として利用できるリチウムイオン伝導性を有することができる。したがって、本発明のセラミックス材料は、広く固体電解質材料として好ましく、特に全固体リチウム二次電池用の固体電解質材料として好ましい。また、本発明のセラミックス材料は、伝導度を利用したNOxセンサ、SOxセンサ、炭酸ガスセンサ、酸素センサ等のガスセンサ材料に好ましく用いることができる。

30

#### 【0033】

本セラミックス材料は、そのLiイオン伝導度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。一層好ましくは、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらには $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、さらには $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。本発明のセラミックス材料は、その密度が4.0以上であることが好ましく、より好ましくは4.5以上であり、さらに好ましくは4.8以上である。

#### 【0034】

なお、以上説明したことから、本明細書の開示によれば、本セラミックス材料を含む固体電解質を得ることができる。本セラミックス材料を含む固体電解質は、各種用途の固体電解質として用いることができる。特に全固体リチウム二次電池の固体電解質として好ましい。さらに、本セラミックス材料を含む固体電解質は、例えば、電解液を用いる通常のリチウムイオン二次電池のセパレータ部分に重ねる若しくは置換することで、正極側と負極側の電解液を完全に分離することが出来る。

40

#### 【0035】

また、例えば、正極に硫黄を用いる電池(例えば負極Liの組合せによるLiS電池)においても、セパレータの少なくとも一部を本セラミックス材料で置換することもできる。液系のLiS電池は、電池動作において正極多硫化物が電解液に溶出し、それが負極側に達することにより電池容量が低下することが知られている。そのため、正負極の電解液を完全にセパレートすることはこのような電池容量低下の原因を解決する手段となる。

#### 【0036】

50

さらに、本セラミックス材料を含む固体電解質を、空気二次電池に適用することもできる。すなわち、空気二次電池の液状電解質の少なくとも一部を本セラミックス材料を含む固体電解質で置換することができる。こうした形態によれば、有機電解液の使用を回避又は抑制できる構造の実現が期待でき、電池構造を簡素化すると同時に有機電解液に起因する副反応を抑制することが可能となる。

**【0037】**

(セラミックス材料の製造方法)

本明細書に開示されるセラミックス材料の製造方法(以下、本製造方法という。)は、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分並びにAl成分を含む原料を焼成して、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al並びにOを含みLLZ結晶構造を有するセラミックス材料を合成する工程を備える、製造方法が提供される。本製造方法によれば、ハンドリング可能な焼結性(密度)及び良好なLiイオン伝導性を備える焼結体を得ることができるセラミックス粉末又は焼結体を容易に得ることができる。

10

**【0038】**

(原料の準備)

本製造方法に用いる本セラミックス材料の原料としては、Li成分、La成分、Zr成分並びにNb成分及び/又はTa成分、さらにAl成分が挙げられる。また、O成分が挙げられる。なお、O成分は、これらの構成金属元素の酸化物、水酸化物、各種塩等の構成元素として含まれる。本発明の1つの実施形態では、原料はさらに、O成分を含んでもよい。より具体的には、リチウム(Li)成分、ランタン(La)成分、ジルコニウム(Zr)成分のいずれかを含む少なくとも1つの成分が酸素(O)成分を含んでもよい。さらに別の実施形態では、原料は酸素(O)成分を含んでいなくてもよい。いずれの場合であっても、合成工程において、例えば適切な焼成雰囲気を設定する等の適切な方法により、原料を焼成して、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al、並びにOを含んだ本セラミックス材料を得ることができる。

20

**【0039】**

(Li成分、La成分、Zr成分並びにNb成分及び/又はTa成分)

これらの各種成分は、特に限定されないで、それぞれの金属成分を含む、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩など各種金属塩を適宜選択して用いることができる。例えば、Li成分としては $Li_2CO_3$ 又は $LiOH$ を用い、La成分としては $La(OH)_3$ 又は $La_2O_3$ を用い、Zr成分としては $ZrO_2$ を用いることができる。Nb成分としては、 $Nb_2O_5$ 、 $NbCl_5$ 、Nb、プロポキシニオブ等を含んだニオブアルコキシド等を用いることができる。Ta成分としては、 $Ta_2O_5$ 、 $TaCl_5$ 、Ta、タンタルエトキシド等を含んだタンタルアルコキシド等を用いることができる。

30

**【0040】**

本セラミックス材料を得るための原料におけるこれらの成分は、例えば、非特許文献1に記載の $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ)においてZrの一部をNb及び/又はTaが置換するような理論量比となるようにLi成分、La成分、Zr成分、並びにNb成分及び/又はTa成分、を調合することができる。すなわち、Li成分、La成分、Zr成分並びにNb成分及び/又はTa成分は、LLZの化学量論組成に従えば、Li成分:La成分:Zr成分並びにNb成分及びTa成分=7:3:2又は当該組成に近似した組成で用いることができる。各成分の調合にあたり、熱処理時のLiの揮発を考慮してLi成分は10%程度まで増量してもよい。また、本セラミックス材料においては、合成粉末の粉砕、回収時のロス等が生じるため、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOの各元素とも非特許文献1の化学式の組成からずれる場合があることがわかっている。なお、本明細書において、本セラミックス材料の原料組成等をLLZ系セラミックスの組成に基づいて説明する場合には、構成元素比に関しては、上記のとおり、Li成分:La成分:Zr成分並びにNb成分及びTa成分=7:3:2又は当該組成に近似した組成を用いることもできるし、また、各成分の調合にあたり、熱処理時のLiの揮発を考慮してLi成分は10%程度まで増量してもよい。

40

50



## 【0041】

例えば、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分を含む原料を準備するとき、ZrのNb及び/又はTaによる置換量は、すでに説明したようにして決定できる。すなわち、ZrのNb及び/又はTaによる置換量は、原料において、 $(Nb + Ta) / La$ のモル比が0.03以上0.20以下となるようにすることが好ましい。Laは本発明のセラミックス材料の合成プロセスにおいて損失しにくい元素であるため、Nb及び/又はTaの添加量を、Laに対するモル比で設定することで、最終生成物である本セラミックス材料を特徴付ける良い指標として用いることができる。また、LLZ系セラミックス組成( $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ )を本セラミックス材料に適用して、 $Li_aLa_bZr_xM_yO_c - zAl$ (ただし、Mは、NbとTaの総モル数を表す。)としたとき、構成金属元素のモル比を、 $a : b : x + y : y = 7 : 3 : 2 : 0.1$ 以上0.6以下とすることができる。また、ガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を考慮すると、 $(Zr + Nb + Ta) / La$ のモル比が0.67であることが好ましい。

10

## 【0042】

(Al成分)

Al成分は、特に限定されないで、Alを含む金属酸化物、金属水酸化物、金属硝酸塩、金属有機物、金属単体など各種金属塩を適宜選択して用いることができる。例えば、 $Al_2O_3$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Al(OH)_3$ 、Al、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムメトキシド、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム六水和物、塩化ジエチルアルミニウム、オレイン酸アルミニウム、酢酸アルミニウムn水和物、シュウ酸アルミニウム、臭化アルミニウム六水和物、ステアリン酸アルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、硫酸アルミニウム、ヨウ化アルミニウムなどを用いることができる。Al成分はAlが含まれていることにより焼結性や伝導度に改善が得られる範囲でLi成分、La成分及びZr成分に対して存在される。また、好ましくは、本発明のセラミックス材料においてLLZ結晶構造を得ることができる範囲で調合される。

20

## 【0043】

すでに説明したように、当業者であれば、このようなAl成分の量を、本発明のセラミックス材料の構成成分に対して各種量のAl成分の存在下で合成工程を実施して焼結体を得て伝導度等を測定することで取得できる。例えば、Alの添加量は、原料において、 $Al / La$ のモル比が0.008以上0.12以下であることが好ましく、より好ましくは、 $Al / La$ のモル比は、0.10以下である。Laは本発明のセラミックス材料の合成プロセスにおいて損失しにくい元素であるため、Alの添加量を、Laに対するモル比で設定することで、最終生成物である本セラミックス材料を特徴付ける指標として用いることができる。より具体的には、LLZ系セラミックス組成( $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ )を本セラミックス材料に適用して、 $Li_aLa_bZr_xM_yO_c - zAl$ (ただし、Mは、NbとTaの総モル数を表す。)としたとき、Alを含む構成金属元素のモル比を、 $a : b : x + y : z = 7 : 3 : 2 : 0.025$ 以上0.35以下としてもよい。より好ましくは、 $a : b : x + y : z = 7 : 3 : 2 : 0.025$ 以上0.30以下としてもよい。なお、原料における元素のモル比が最終的に得られるセラミックス材料において得られる場合のほか、合成粉末の粉碎、回収時のロス、焼成時の特定の元素の揮発等が生じる場合には、最終的に得られるセラミックス材料において維持されないこともありうる。なお、焼成原料の一成分としてのAl成分及びその供給形態については後段で詳細に説明する。

30

40

## 【0044】

これらのそれぞれの成分は、工業的に生産されて入手可能なものであれば特に限定されないで使用できる。好ましくは純度が95%以上であり、より好ましくは、98%以上である。また、水分が1%以下であることが好ましく、必要に応じて乾燥してもよい。

## 【0045】

また、原料の調製にあたっては、公知のセラミックス粉末の合成における原料粉末調製

50

方法を適宜採用することができる。例えば、ライカイ機等や適当なボールミル等に投入して均一に混合することができる。

【0046】

(合成工程)

本製造方法は、Li成分、La成分、Zr成分、Nb成分及び/又はTa成分、並びにAl成分を含む原料を焼成して、本セラミックス材料を合成する工程を備えることができる。この合成工程は、これらの成分を含む原料から本セラミックス材料を一挙に合成してもよいし、複数のステップを経て合成してもよい。合成方法は、公知の各種のセラミックス合成方法を採用することができる。合成のための焼成温度は、特に限定しないが、800以上であることが好ましく、より好ましくは850以上1250以下の温度で熱処理することが好ましい。焼成雰囲気は特に限定しないが、酸素を含む酸化性雰囲気又はArなどの不活性ガスからなる不活性雰囲気であってもよい。

10

【0047】

合成工程は、2以上の熱処理工程を組み合わせたものであってもよい。すなわち、合成工程は、少なくともLi、La、Zr、Nb及び/又はTa、並びにOを含有する一次焼成粉末を得る第1の熱処理工程と、Al成分の存在下、前記一次焼成粉末を焼成して、前記セラミックス材料を得る第2の熱処理工程と、を備えることができる。このような熱処理工程の組み合わせにより、LLZ結晶構造が得られやすくなる。

【0048】

本発明のセラミックス材料の合成工程を、不活性ガス雰囲気中で実施してもよい。本発明のセラミックス材料の合成に際しては、不活性ガス雰囲気中で熱処理することでより高い密度とLiイオン伝導度が得られる。不活性ガス雰囲気中で熱処理する場合には、原料が酸化物等の粉末となっていることが好ましい。したがって、後述する第1の熱処理工程と第2の熱処理工程とでは、第2の熱処理工程を不活性ガス中で行うことが好ましい。不活性ガス種としては、例えば、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、窒素(N)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)及びラドン(Rn)から選択される1種又は2種以上を含むことができる。好ましくはArである。

20

【0049】

(第1の熱処理工程)

第1の熱処理工程は、少なくともLi成分やLa成分等の熱分解を行い第2の熱処理工程でセラミックス材料を合成しやすくするための一次焼成粉末を得る工程である。焼成温度は、好ましくは、700以上1150以下の温度である。第1の熱処理工程は、上記温度範囲内において、より低い加熱温度で加熱するステップとより高い加熱温度で加熱するステップとを備えていてもよい。こうした加熱ステップを備えることで、より均一な状態なセラミックス粉末を得ることができ、第2の熱処理工程によって良質な焼結体を得ることができる。このような複数ステップで第1の熱処理工程を実施するときには、各加熱ステップ終了後、ライカイ機、ボールミル、および振動ミルなどを用いて混練・粉砕することが好ましい。また粉砕手法は乾式で行うことが望ましい。こうすることで、第2の熱処理工程により一層均一なLLZ相を得られやすくなる。なお、第1の熱処理工程の条件によっては、一次焼成粉末は、LLZ結晶構造をすでに有している場合もある。

30

40

【0050】

第1の熱処理工程は、大気など酸化性の雰囲気中で実施してもよいし、不活性雰囲気中で実施してもよい。原料によっても好ましい雰囲気が相違する。熱分解を考慮すると、酸化性雰囲気が好ましい。

【0051】

第1の熱処理工程を構成する加熱ステップは、好ましくは850以上950以下の加熱ステップと1075以上1150以下の加熱ステップを実施することが好ましい。さらに好ましくは875以上925以下(約900であることがより好ましい)の加熱ステップと、1100以上1150以下(約1125であることがより好ましい。)の加熱ステップとする。

50

## 【0052】

第1の熱処理工程は、全体で加熱温度として設定した最高温度での加熱時間の合計として15時間以下程度することが好ましい。第1の熱処理工程を2つの熱処理ステップで構成する場合には、それぞれ最高温度での加熱時間を5～6時間程度することが好ましい。

一方で、原料を変更することにより第1の熱処理工程を短縮化することができる。例えば、LiOHをLi成分に用いる場合、LLZ結晶構造を得るには、Li成分、La成分、Zr成分並びにNb成分及び/又はTa成分を含む原料を700以上950以下の熱処理にすることができる。これは、原料に用いたLiOHが低温で液相を形成するため、より低温で他の原料と反応しやすくなるからである。

## 【0053】

第1の熱処理工程で用いる原料中に、Al成分を含んでいてもよい。原料にAl成分を含有する場合には、Alを含む一次焼成粉末を得ることができる。このため、後段の第2の焼成工程において、別途Al成分を一次焼成粉末に添加しなくても、一次焼成粉末中にAl成分が内在することになる。したがって、第2の熱処理工程を実施するのに際して、Al成分を別途添加しなくても、一次焼成粉末を熱処理する第2の焼成工程を実施することで、Al成分の存在下で一次焼成粉末を熱処理することになる。

## 【0054】

(第2の熱処理工程)

第2の熱処理工程は、前記第1の熱処理工程で得られた一次焼成粉末を900以上1250以下の温度で加熱する工程とすることができる。第2の熱処理工程によれば、第1の熱処理工程で得た一次焼成粉末を焼成し最終的に本セラミックス材料を得ることができる。

## 【0055】

第2の熱処理工程は、一次焼成粉末を1125以上1250以下の温度で熱処理するようにすることが好ましい。こうすることでLLZ結晶構造が得られやすくなる。Li成分としてLiCO<sub>3</sub>を用いたときには、1125以上1250以下で熱処置することが好ましい。1125未満であるとLLZの単相が得られにくくLiイオン伝導度が小さく、1250を超えると、異相(La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>など)の形成が見られるようになりLiイオン伝導度が小さく、また結晶成長が著しくなるため、固体電解質としての強度を保つことが難しくなる傾向があるからである。より好ましくは、約1180から1230である。

一方、原料成分を変更することにより第2の熱処理工程を低温化することができる。例えば、Li成分としてLiOHを用いた場合、LLZ結晶構造を得るには、一次焼成粉末を900以上1125未満の温度でも熱処理することができる。これは、Li成分に用いたLiOHが低温で液相を形成するため、より低温で他の原料成分と反応しやすくなるからである。

## 【0056】

第2の熱処理工程における上記加熱温度での加熱時間は50時間以下程度であることが好ましい。時間が50時間よりも長い場合、埋め粉を介してセッターと反応しやすくなるほか、結晶成長が著しくサンプルとして強度を保てなくなるからである。

## 【0057】

第2の熱処理工程は、大気雰囲気中で実施することもできるが、不活性ガス雰囲気中で実施することが好ましい。不活性ガス雰囲気中で一次焼成粉末を加熱することで、高い密度とLiイオン伝導度を得ることができる。

## 【0058】

第2の熱処理工程は、一次焼成粉末を含む第2の熱処理工程に適した原料を周知のプレス手法を用いて加圧成形して所望の三次元形状(例えば、全固体二次電池の固体電解質として使用可能な形状及びサイズ)を付与した成形体とした上で実施することが好ましい。成形体とすることで固相反応が促進されるほか、緻密な焼結体を得られやすくなる。なお、第2の熱処理工程後に、第2の熱処理工程で得られたセラミックス粉末を成形体として

10

20

30

40

50

、第2の焼成工程における加熱温度と同様の温度で焼結工程を別途実施してもよい。

【0059】

第2の焼成工程で一次焼成粉末を含む成形体を焼成して焼結させる場合、成形体を同じ粉末内に埋没させるようにして実施することが好ましい。こうすることでLiの損失を抑制して第2の焼成工程前後における組成の変化を抑制できる。また、必要に応じて成形体を上下からセッターで押さえ込むことにより、焼結体の焼成時の反りを防止することができる。

一方、第2の熱処理工程を、Li成分としてLiOHを用いるなどして低温化した場合、一次焼成粉末の成形体を同じ粉末内に埋没させなくても焼結させることができる。これは、第2の熱処理工程が低温化したことで、Liの損失が比較的抑制されるからである。

10

【0060】

第2の熱処理工程をAl成分の存在下で実施するには、Al成分の存在下で第1の熱処理工程を実施して得られた一次焼成粉末をそのまま第2の熱処理工程で用いる形態のほか、Al成分の非存在下で第1の熱処理工程を実施して得られた一次焼成粉末にAl成分を添加し混合して第2の熱処理工程を実施する形態が挙げられる。Al成分の存在下に第2の熱処理工程を実施するには、これらの形態のいずれかであってもよいし、これらの形態を適宜組み合わせてもよい。好ましくは、Al成分は、第2の熱処理工程、特に焼結を伴う工程において存在するようにする。そうすることで、良好な焼結性とイオン伝導性とを得ることができる。

20

【0061】

以上の合成工程によれば、本セラミックス材料を得ることができる。また、本セラミックス材料としては、粉末又は焼結体等として得ることができる。本セラミックス材料の製造方法では、焼結性が向上するため、従来に比して加熱温度も低くなっており、全固体リチウム二次電池の固体電解質材料を得るためのエネルギーコストを低減できるものとなっている。さらに、第1の熱処理工程と第2の熱処理工程とを実施することで確実に本セラミックス材料を得ることができる。

【0062】

(全固体リチウム二次電池)

本明細書に開示される全固体リチウム二次電池(以下、単に本二次電池という。)は、正極と、負極と、Li、La、Zr、Nb及び/又はTa、Al及びOを含みLLZ結晶構造を有する固体電解質と、を備えることができる。本二次電池は、耐リチウム性に優れた固体電解質を備えており従来に比して実用的な二次電池となっている。

30

【0063】

本二次電池においては、好ましくは、本セラミックス材料の製造方法によって得られる焼結体をそのまま、あるいは粉碎することなく適宜加工して固体電解質として用いることが好ましい。なお、第2の焼成工程において粉末状態で焼成した粉末を用いて本セラミックス材料及び他の成分を含有する成形体を得て、この成形体を固体電解質としてもよい。成形体の製造方法は、従来公知のセラミックス成形体の製造方法を適用できる。例えば、プレス法、ドクターブレード法、ロールコーター法等の成形方法等が挙げられる。

40

【0064】

本二次電池の正極及び負極は、リチウム二次電池に使用されている従来公知の正極活物質及び負極活物質を含むことができ、常法により製造される。

【0065】

(正極活物質)

正極活物質としては特に制限はなく、従来公知の全固体二次電池に用いられる正極活物質を用いることができる。特に、正極活物質として金属酸化物が用いられる場合には、二次電池の焼結を酸素雰囲気下で行うことが可能となる。こうした正極活物質の具体例としては、二酸化マンガン( $MnO_2$ )、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物(例えば、 $Li_x Mn_2 O_4$ 又は $Li_x MnO_2$ )、リチウムニッケル複合酸化物(例えば、 $Li_x NiO_2$ )、リチウムコバルト複合酸化物(例えば、 $Li_x CoO$

50

2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物(例えば、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ )、リチウムマンガンコバルト複合酸化物(例えば、 $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ )、リチウムマンガンコバルトニッケル複合酸化物(例えば、 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ )、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物(例えば、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ )、オリビン構造を有するリチウムリン酸化合物(例えば、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ )、ナシコン構造を有するリチウムリン酸化合物(例えば、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ )、硫酸鉄( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、バナジウム酸化物(例えば、 $\text{V}_2\text{O}_5$ )などを挙げることができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。なお、これらの化学式中、 $x, y$ は $1 < x < 5, 0 < y < 1$ の範囲であることが好ましい。これらのなかでは、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ が好ましい。また、硫黄あるいはその化合物を正極活物質として用いることができ、 $\text{S}$ (硫黄)、 $\text{Li}_2\text{S}$ (硫化リチウム)、あるいは $\text{Li}_2\text{S}_n$ (多硫化リチウム)が挙げられる。

10

## 【0066】

(負極活物質)

負極活物質としては特に制限はなく、従来公知の全固体電池に用いられる負極活物質を用いることができる。例えば、カーボン、金属リチウム(Li)、金属化合物、金属酸化物、Li金属化合物、Li金属酸化物(リチウム-遷移金属複合酸化物を含む)、ホウ素添加炭素、グラファイト、ナシコン構造を有する化合物などを挙げることができる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。例えば、上記金属リチウム(Li)を用いた場合には、全固体電池の容量を拡大させることができる。上記カーボンとしては、例えば、グラファイトカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボンなど、従来公知のカーボン材料を挙げることができる。上記金属化合物としては、 $\text{LiAl}$ 、 $\text{LiZn}$ 、 $\text{Li}_3\text{Bi}$ 、 $\text{Li}_3\text{Cd}$ 、 $\text{Li}_3\text{Sd}$ 、 $\text{Li}_4\text{Si}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}(\text{LiC}_6)$ 等を挙げることができる。また金リチウム合金あるいはインジウムリチウム等の合金も挙げることができる。上記金属酸化物としては、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{FeO}$ 等を挙げることができる。Li金属化合物としては、 $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 等を挙げることができる。Li金属酸化物(リチウム-遷移金属複合酸化物)としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるリチウム-チタン複合酸化物等を挙げることができる。上記ホウ素添加炭素としては、ホウ素添加カーボン、ホウ素添加グラファイト等を挙げることができる。好ましくは、金属リチウムである。

20

30

## 【0067】

なお、正極及び負極を得るためには、上記した各活物質のほか、適宜電子伝導助剤やバインダを含んだ正極材料又は負極材料を予め調製してもよい。電子伝導助剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、種々炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、SBR、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、などが挙げられる。また、正極には、こうした各種活物質を1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

40

## 【0068】

本二次電池が備える正極及び負極は、二次電池として機能する限りどのような形態であってもよい。上記した正極活物質若しくは正極材料又は負極活物質若しくは負極材料をプレス法、ドクターブレード法、ロールコーター法等の公知の成形方法を用いて成形体とすることができる。プレス法では、正極活物質粉末又は負極活物質粉末を金型等に充填し、加圧することで成形体を得ることができる。一方、ドクターブレード法、ロールコーター法では、先ず、正極活物質又は負極活物質とポリビニルアルコール等のバインダを混合して混合物を得る。なお、混合物には、必要に応じて固体電解質を適量添加されていてもよい。次に、得られた混合物にトルエン等の有機溶剤を添加して正極スラリーを調製する

50

。調製した正極スラリーを、ドクターブレード法、ロールコーター法等の成形方法によって所定厚みの薄膜状又はシート状に成形する。乾燥後、必要に応じて切断等の加工を施し、焼成することにより、正極及び負極を作製することができる。また、正極及び負極として、上記各種活物質と本発明のセラミックス材料の粉末を適宜含めた成形体としてもよい。

#### 【0069】

本二次電池のセルは、以上のようにして準備された正極材料又は正極、負極材料又は負極に固体電解質を組み合わせるにより作製される。セルの作製は、最終的に得ようとする電池形態によっても異なるが、例えば、固体電解質の片面に対して正極材料を付与して正極とし、固体電解質の他方の面に負極材料を付与して負極等とすることができる。なお、本二次電池のセル構造は、特に限定されない。例えば、コイン型のほか、円筒型や箱型といった各種電池形態であってもよい。

10

#### 【0070】

なお、以上説明したことから、本明細書の開示は、上記原料粉末を熱処理してLLZ焼結体を得る工程と、前記焼結体を固体電解質として正極及び負極と組み合わせて前記全固体リチウム二次電池のセルを作製する工程と、を備える、全固体リチウム二次電池の製造方法としても実施することができる。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、本明細書の開示は、実施例を挙げて説明する。以下の実施例は本発明を説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。

20

#### 【実施例1】

#### 【0072】

(実施例試料の原料の調製)

出発原料として、水酸化リチウム、水酸化ランタン(信越化学工業株式会社)、酸化ジルコニウム(東ソー株式会社)、酸化ニオブ(関東化学株式会社)を用いた。これらの粉末をそれぞれモル比にて、 $LiOH : La(OH)_3 : ZrO_2 : Nb_2O_5 = 7 : 3 : 1.625 : 0.1875$ になるように秤量した。これらの粉末をライカイ機にて混合して原料粉末とした。この原料粉末におけるLi、La、Zr及びNbの調合を組成式で表すと、 $Li_7La_3Zr_{1.625}Nb_{0.375}O_{12}$ となる。

30

#### 【0073】

(比較例1の原料の調製)

出発原料として、水酸化リチウム、水酸化ランタン(信越化学工業株式会社)、酸化ジルコニウム(東ソー株式会社)を用いた。これらの粉末をそれぞれモル比にて、 $LiOH : La(OH)_3 : ZrO_2 = 7 : 3 : 2$ になるように秤量した。これらの粉末をライカイ機にて混合して比較例1の原料粉末とした。

#### 【0074】

(第1の熱処理工程)

実施例試料の原料粉末及び比較例1の原料粉末をそれぞれ大気中600 / hにて昇温し900にて6h保持した。

40

(第2の熱処理工程)

先の熱処理後、熱処理後の粉末と玉石を混合し振動ミルを用いて3h粉碎した。粉碎後、本粉末を篩通した後、本粉末に対し  $-Al_2O_3$  を0.6、0.9、1.2、1.5、2.1質量%の濃度で添加し混合した。なお、これらの各量の  $-Al_2O_3$  の添加量は、一次焼成粉末が仕込み組成通りの組成を有しているものと想定した組成式  $Li_7La_3Zr_{1.625}M_{0.375}O_{12}$  に対するモル比で0.1Al、同0.15Al、同0.2Al、同0.25Al、同0.35Alとなる量に相当している。また、  $-Al_2O_3$  を添加しない粉末を比較例2の粉末とした。なお、一次焼成粉末においては、Li及びOは、焼成時の欠損等により仕込み組成のモル数である7及び12からずれている可能性がある。

#### 【0075】

50

これらの各種粉末を、金型を用いてプレス成形した後、そのペレットをセッター上に乗せ、セッターごとサヤ内に入れて、200 / hで昇温し、大気雰囲気又はAr雰囲気にて1000 にて36h保持することにより焼結体ペレットを得た。焼結体ペレットにつき、その上下面を研磨した上で、以下のとおり、構造評価及び電気化学測定を行った。

【0076】

(構造評価)

各ペレットのX線回折測定を行った。また、ペレットの重量を測定した後、マイクロメーターを用いてペレットの直径を数箇所測定して平均値を算出した後、同様にペレットの厚みを測定してペレットの体積を算出し、密度を算出した。

(Liイオン伝導度の測定)

ペレットにAuスパッタを施し、更に110 以上で5時間以上真空乾燥させ、そのままAr雰囲気のグローブボックス内に導入し、CR2032コインセルに組み込んだ。本コインセルを大気中に取り出し、ソーラトロン社製電気化学測定システム(ポテンショ/ガルバノスタッド, 周波数応答アナライザ)を用い、周波数1MHz~0.1Hz、電圧10mVにて交流インピーダンス測定を行った。

(結晶構造)

原料出発組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Nb}_{0.375}\text{O}_{12}-0.25\text{Al}$ である焼成試料について、粉末X回折スペクトルを測定した。

【0077】

密度、Liイオン伝導度及の結果について図1及び表1に示す。また、粉末X線回折スペクトルを図2に示す。

【0078】

【表1】

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Nb}_{0.375}\text{O}_{12}-z\text{Al}$

大気 雰囲気	z / Al仕込み量	0	0.1	0.15	0.2	0.25	0.35
	焼成体密度	3.21	4.52	4.53	4.33	4.32	4.07
	イオン伝導度	8.26E-06	2.36E-04	3.24E-04	1.05E-04	1.01E-04	2.18E-05
Ar 雰囲気	z / Al仕込み量	0	0.1	0.15	0.2	0.25	0.35
	焼成体密度	3.55	4.57	4.58	4.6	4.56	4.31
	イオン伝導度	3.99E-06	3.49E-04	4.91E-04	4.67E-04	3.91E-04	6.08E-05

【0079】

図1及び表1に示すように、大気雰囲気中での焼成試料のほとんど及びAr雰囲気中での全ての焼成試料について、Nb及びAlを含まない比較例1の焼成試料(伝導度:  $2.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、密度:  $4.61 \text{ g/cm}^3$ )よりもLiイオン伝導度が向上した。いずれの実施例試料も、Nbを含みAlを含まない比較例2の焼成試料よりも高い密度であり、Liイオン伝導度も同等あるいはそれ以上であった。すなわち、Alを含んで焼成するとともにNbでZrの一部を置換することで、密度及びLiイオン伝導度が向上することがわかった。大気雰囲気での焼成によれば、LLZNb(又はLa3モル)に対して、0.1Al以上0.30Al以下であることが好ましく、0.1Al以上0.25Al以下であることがより好ましく、0.1Al以上0.20Al以下であることがさらに好ましく、一層好ましくは0.1Al以上0.15Al以下の範囲で良好な密度とLiイオン伝導度を得ることができることがわかった。また、Ar雰囲気での焼成によれば、LLZNb(又はLa3モル)に対して、0.1Al以上0.35Al以下であることが好ましく、0.1Al以上0.30Al以下であることがより好ましく、さらに好ましくは0.1Al以上0.25Al以下の範囲で良好な密度とLiイオン伝導度を得ることができることがわかった。

10

20

30

40

50

## 【0080】

さらに、大気雰囲気での焼成試料とAr雰囲気での焼成試料とを対比すると、Ar雰囲気での焼成試料の方が密度及びLiイオン伝導度が良好であった。また、Ar雰囲気での焼成試料の方がAlの添加量がより広い範囲で安定して高い密度及びLiイオン伝導度が得られることがわかった。特に、LLZNb（又はLa3モル）に対して、0.1Al以上0.35Al以下の範囲で良好な密度（4.0以上、好ましくは4.3以上）とLiイオン伝導度（ $7.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上（ $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下））を得ることができ、より好ましくは0.1Al以上0.25Al以下でさらに良好な密度（4.5以上）及びLiイオン伝導度（ $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上、さらに好ましくは $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上）を得ることができた。

10

## 【0081】

また、図2に示すように、原料出発組成がLi7La3Zr1.625Nb0.375O12-0.25AlでありAr雰囲気での焼成した焼成試料の粉末X線回折スペクトルは、ICDD粉末回折ファイルの045-0109に類似の回折パターンが得られたことから、実施例の焼成試料はLLZ結晶構造の特徴を有することがわかった。

## 【実施例2】

## 【0082】

(原料の調製)

出発原料として、水酸化リチウム、水酸化ランタン(信越化学工業株式会社)、酸化ジルコニウム(東ソー株式会社)、酸化タンタルを用いた。これらの粉末をそれぞれモル比にて、以下の3群に分けて調合し、ライカイ機にて混合して原料粉末とした。

20

## 【0083】

(組成A)

$\text{LiOH} : \text{La}(\text{OH})_3 : \text{ZrO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 7 : 3 : 1.890 : 0.055$  になるように秤量した。この原料粉末におけるLi、La、Zr及びTaの調合を組成式で表すと、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.89}\text{Ta}_{0.11}\text{O}_{12}$ となる。

(組成B)

$\text{LiOH} : \text{La}(\text{OH})_3 : \text{ZrO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 7 : 3 : 1.625 : 0.1875$  になるように秤量した。この原料粉末におけるLi、La、Zr及びTaの調合を組成式で表すと、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}$ となる。

30

(組成C)

$\text{LiOH} : \text{La}(\text{OH})_3 : \text{ZrO}_2 : \text{Ta}_2\text{O}_5 = 7 : 3 : 1.440 : 0.280$  になるように秤量した。この原料粉末におけるLi、La、Zr及びTaの調合を組成式で表すと、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.44}\text{Ta}_{0.56}\text{O}_{12}$ となる。

## 【0084】

(第1の熱処理工程)

各原料粉末を大気雰囲気中600 / hにて昇温し900 / hにて6 h保持した。

(第2の熱処理工程)

熱処理後の3種類の各粉末と玉石を混合し振動ミルを用いて3 h粉砕した。粉砕後、各粉末を篩通しした後、各粉末に以下の濃度で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加し混合した。

40

(組成Aの熱処理後の粉末)

0.6、1.2、1.8 質量%

(組成Bの熱処理後の粉末)

0.15、0.29、0.58、0.88、1.46、1.75 質量%

(組成Cの熱処理後の粉末)

0.57、1.15、1.72 質量%

## 【0085】

これらの各種粉末を、金型を用いてプレス成形した後、そのペレットをセッター上に乗せ、セッターごとサヤ内に入れて、200 / hで昇温し、大気雰囲気又はAr雰囲気にて1000 / hにて36 h保持することにより焼結体ペレットを得た。焼結体ペレットにつ

50



き、その上下面を研磨した上で、実施例 1 と同様に構造評価等を行った。各群から得た焼成試料の密度及び Li イオン伝導性について表 2 ~ 4 及び図 3 に示す。また、原料出発組成が  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12}-0.25\text{Al}$  であり Ar 雰囲気中で焼成した焼成試料の粉末 X 線回折スペクトルを図 4 に示す。

【 0 0 8 6 】

【 表 2 】

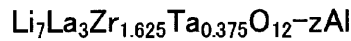


大気 雰囲気	z / Al仕込み量	0.1	0.2	0.3
	焼成体密度	4.28	4.33	4.21
	イオン伝導度	1.17E-05	1.90E-05	2.68E-06
Ar 雰囲気	z / Al仕込み量	0.1	0.2	0.3
	焼成体密度	4.88	4.6	4.63
	イオン伝導度	2.86E-04	2.42E-04	1.86E-04

10

【 0 0 8 7 】

【 表 3 】



大気 雰囲気	z / Al仕込み量	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25		
	焼成体密度	4.76	4.8	4.68	4.55	4.41		
	イオン伝導度	2.88E-04	3.02E-04	2.32E-04	1.20E-04	3.66E-05		
Ar 雰囲気	z / Al仕込み量	0	0.025	0.05	0.1	0.15	0.25	0.3
	焼成体密度	3.68	5.07	5.06	4.99	4.86	4.8	4.86
	イオン伝導度	6.16E-06	7.96E-04	6.36E-04	8.73E-04	7.87E-04	8.14E-04	8.39E-04

20

30

【 0 0 8 8 】

【 表 4 】



大気 雰囲気	z / Al仕込み量	0.1	0.2	0.3
	焼成体密度	4.88	4.76	4.65
	イオン伝導度	2.22E-04	2.32E-04	1.81E-04
Ar 雰囲気	z / Al仕込み量	0.1	0.2	0.3
	焼成体密度	5.06	4.99	4.94
	イオン伝導度	4.21E-04	4.94E-04	5.00E-04

40

【 0 0 8 9 】

表 2 ~ 表 4 及び図 3 に示すように、一部を除きほとんどの焼成体試料について密度及び Li イオン伝導度が向上した。また、ほとんど全ての実施例の焼成試料は、Nb 及び Al を含まない比較例 1 の焼成試料よりも Li イオン伝導度及び密度が向上した。特に、さらに、大気雰囲気での焼成試料と Ar 雰囲気での焼成試料とを対比すると、Ar 雰囲気での

50

焼成試料の方が密度及びLiイオン伝導度が良好であった。

【0090】

特に、大気雰囲気での焼成によれば、LLZTa（又はLa3モル）に対して、0.025Al以上0.30Al以下であることが好ましい。また、Ar雰囲気での焼成によれば、LLZTa（又はLa3モル）に対して、0.025Al以上0.30Al以下であることが好ましい。

【0091】

さらに、本実施例においても、大気雰囲気での焼成試料とAr雰囲気での焼成試料とを対比すると、Ar雰囲気での焼成試料の方が密度及びLiイオン伝導度が良好であった。また、Ar雰囲気での焼成試料の方がAl添加量につきより広い範囲で安定して高い密度及びLiイオン伝導度が得られることがわかった。特に、Ar雰囲気焼成によるB群の焼成試料について、LLZTa（又はLa3モル）に対して、0.025Al以上0.30Al以下の範囲で良好な密度（4.5以上）とLiイオン伝導度（ $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上）を得ることができた。また、Ar雰囲気焼成によるC群の焼成試料について、LLZTa（又はLa3モル）に対して、0.01Al以上0.30Al以下の範囲で良好な密度（4.5以上）とLiイオン伝導度（ $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上）を得ることができた。

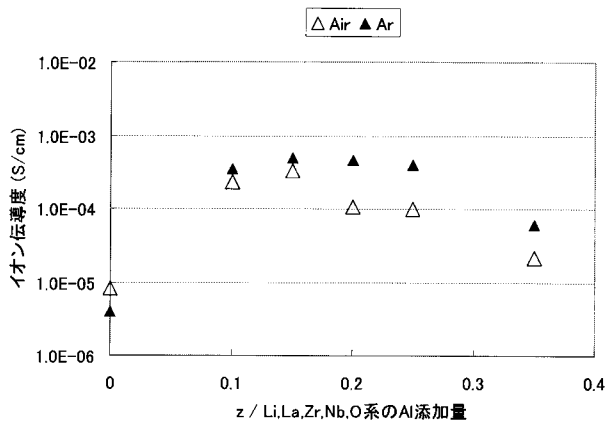
10

【0092】

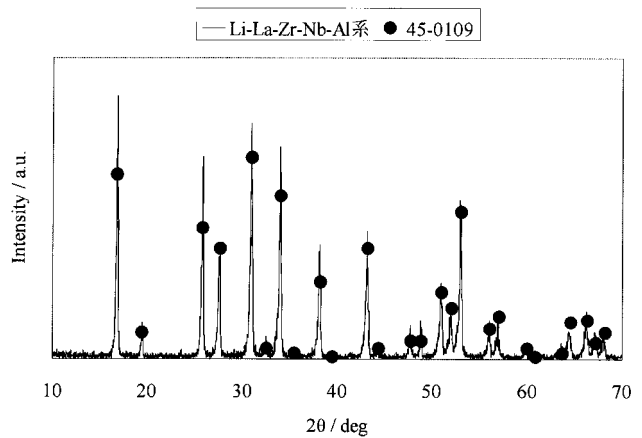
また、図4に示すように、原料出発組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.625}\text{Ta}_{0.375}\text{O}_{12} - 0.25\text{Al}$ でありAr雰囲気での焼成した焼成試料の粉末X線回折スペクトルは、ICDD粉末回折ファイルの045-0109に類似の回折パターンが得られたことから、実施例の焼成試料はLLZ結晶構造の特徴を有することがわかった。

20

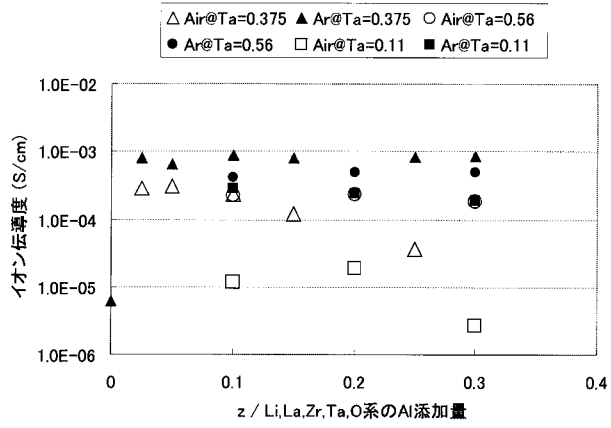
【図1】



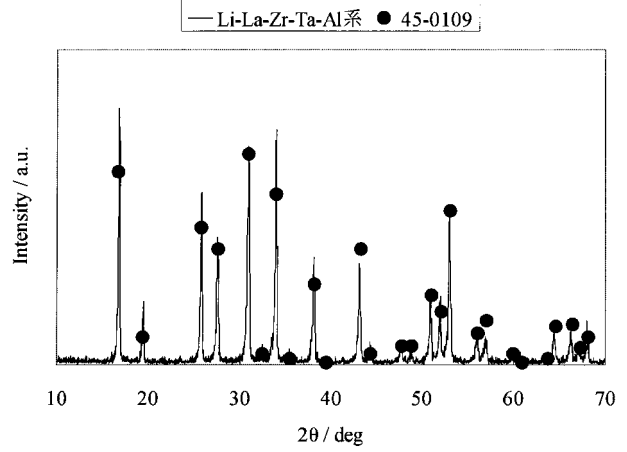
【図2】



【 図 3 】



【 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)
<b>C 0 4 B 35/00</b>	<b>(2006.01)</b>		C 0 4 B 35/00		J	
<b>H 0 1 B 1/08</b>	<b>(2006.01)</b>		H 0 1 B 1/08			

(72)発明者 本多 昭彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 佐藤 洋介

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA13 AA17 AA20 AA21 AA36 BA03 CA01 GA01 GA03  
 GA04 GA08 GA22 GA24 GA27  
 5G301 CA02 CA16 CA18 CA28 CD01 CE02  
 5H029 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK04 AL02 AL03 AL06 AL11 AL12  
 AM12 CJ02 CJ28 HJ02  
 5H032 AA02 BB02 CC17 HH01