

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



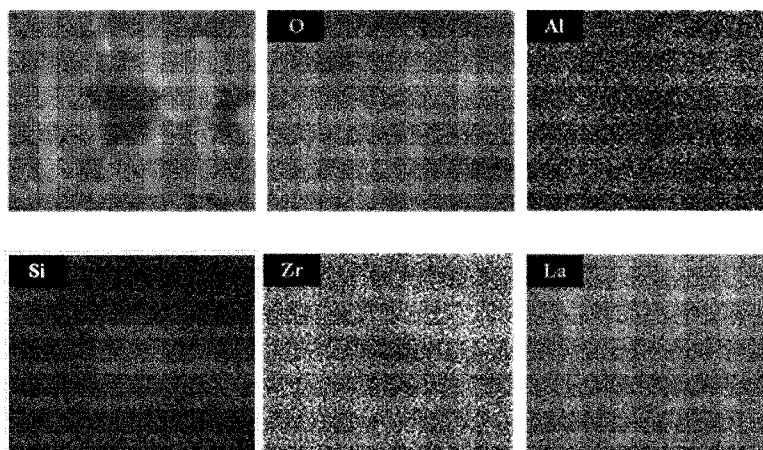
(10) 国際公開番号

WO 2017/018217 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/50 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01B 1/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070655
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 13 日(13.07.2016)
- (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 2015-149486 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 西▲崎▼ 努(NISHIZAKI, Tsutomu); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP). 江▲崎▼ 亮太(ESAKI, Ryota); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP). 田村 哲也(TAMURA, Tetsuya); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GARNET-TYPE OXIDE SINTERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ガーネット型酸化物焼結体及びその製造方法



(57) Abstract: This garnet-type oxide sintered body comprises: crystal particles of a garnet-type oxide that includes Li, La, and Zr; and a grain boundary composition which includes boron and silicon which fill in between the crystal particles. The sintered body has a feature of being dense and having high ionic conduction. This method for producing the sintered body includes: a step of mixing a garnet-type oxide powder that includes Li, La, and Zr and a sintering aid to obtain a precursor; a step of molding the precursor to obtain a molded body; and a sintering step of sintering the molded body. The sintering aid includes oxygen, boron, silicon, and lithium, and the oxygen and boron or the oxygen and silicon included in the sintering aid form a compound.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/018217 A1



本発明のガーネット型酸化物焼結体は、LiとLaとZrを含むガーネット型酸化物の結晶粒子と、前記結晶粒子と前記結晶粒子の間を埋める、ホウ素及びケイ素を含む粒界組成物と、を含む。この焼結体は緻密でイオン伝導性が高いという特性を有する。該焼結体の製造方法は、LiとLaとZrを含むガーネット型酸化物粉末と、焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、前記前駆体を成型して成型体を得る工程と、前記成型体を焼結する焼結工程と、を含む。前記焼結助剤は、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含み、前記焼結助剤に含まれる、酸素とホウ素又は酸素とケイ素は化合物を形成している。

明 細 書

発明の名称： ガーネット型酸化物焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガーネット型酸化物焼結体及びその製造方法、特に、全固体型リチウムイオン二次電池等の固体電解質として使用されるイオン伝導性ガーネット型酸化物の焼結体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 二次電池は携帯電話やノートパソコン等の携帯機器、自動車や航空機等の輸送用機械、電力平準化用等の電力貯蔵装置に利用されており、いずれの用途でもエネルギー密度の向上が求められている。現在最もエネルギー密度の高い実用二次電池はリチウムイオン電池であり、安全性を保ちながら更なる高エネルギー密度化を試みる研究が進められている。その一環として、リチウムイオン電池の改良技術である全固体電池（電解液の代わりに固体電解質を用いる電池）の研究が行われている。

[0003] 全固体電池は、電池を構成する負極と電解質と正極がすべて固体であるため、負極層と固体電解質層と正極層を繰り返し積層することで、銅線などを用いずに直列構造を持つ電池を製造できるため、自動車用や電力貯蔵用に適していると考えられている。さらに、負極活物質と固体電解質と正極活物質がそれぞれ酸化物である全酸化物系全固体電池は、エネルギー密度向上に加えて、安全性と高温耐久性にも効果が期待できる。

[0004] 固体電解質層を構成する酸化物系の材料として、ガーネット型酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （以下、 LLZ とする場合もある）が提案されている（特許文献1）。また、ガーネット型構造を備える複合金属酸化物を製造する際に、 Li 化合物と La 化合物と Zr 化合物と、 Y 等の化合物との混合原料に、 Al 化合物と Si 化合物、又は Al 化合物と Ge 化合物からなる焼結助剤を添加して $1000\sim1200^\circ\text{C}$ で焼成してリチウムイオン伝導性材料を得ることが提案されている（特許文献2）。

- [0005] しかしながら、LLZの緻密な焼結体を得るには、1100℃～1200℃ほどの焼成温度が必要であり、焼成中のリチウム成分の揮発による焼結体組成の変動が生じる品質上の問題や、高温まで加熱可能な高価な炉を必要とする経済的な問題を有していた。さらに、正極活物質や負極活物質と一緒に固体電解質を焼結する際には、前述の温度では、正極活物質や負極活物質が分解してしまうという問題もあった。
- [0006] そのため、焼結温度を低温にしても良好なガーネット型酸化物の焼結体を得るために、仮焼体にホウ素含有化合物を添加して本焼成することが行われている。
- [0007] 例えば、特許文献3では、いわゆるゾルゲル法でリチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物を含む液状反応物を調製し、乾燥した後、仮焼体ペレットをホウ素化合物及びアルミニウム化合物の存在下で1000℃未満で本焼成を行うことで、リチウムイオン伝導性酸化物を製造している。
- [0008] また、特許文献4では、結晶質のリチウムイオン伝導性物質にフラックスを加え、650～800℃で加熱することで固体電解質を製造している。フラックスの体積割合は50～67%程度であり、フラックスとしては、ホウ酸リチウムや、ホウ素を別の元素で一部置換したホウ酸リチウムが挙げられている。
- [0009] さらに、特許文献5では、ガーネット型イオン伝導性酸化物に、ホウ酸リチウム及び酸化アルミニウムを添加して900℃以下で焼成することで、Li、La、Zr、Al、元素A（AはCa、Srのうち1種以上）、元素T（TはNb、Taのうち1種以上）を少なくとも含む複合酸化物を主成分とする母材と、Bと前記元素Aとを少なくとも含む粒界生成物と、を含むガーネット型イオン伝導性酸化物を得ている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特表2010-534383号公報（特許第5634865号公報）

特許文献2：特開 2 0 1 3 － 1 3 4 8 5 2 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 3 － 1 8 4 8 4 8 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 3 － 3 7 9 9 2 号公報

特許文献5：特開 2 0 1 5 － 4 1 5 7 3 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] ガーネット型酸化物を焼結する際に焼結助剤を用いることが行われているが、焼結助剤を用いても焼結温度を低温に下げた緻密な焼結体を得ることは容易ではない。特許文献5では、添加されたAは、LLZ中に取り込まれ、焼結体の粒界組成物にはほとんど含まれないため、粒界組成物には、Bと、Aにより母材から追い出された元素A（Caなど）が含まれる。同様に、ホウ素化合物とアルミニウム化合物の存在下で焼成する特許文献3でも、アルミニウムはLLZに取り込まれ、LLZの結晶粒子間の粒界組成物には、ホウ素化合物のみが残存すると思われる。つまり、特許文献3と5は、ホウ素化合物、特にホウ酸リチウムのみが、焼結後に焼結体の粒界組成物として介在することになる焼結助剤として機能していた。

[0012] しかしながら、粒界組成物はイオン伝導性に影響を及ぼすため、従来のホウ素系の焼結助剤に比べて、低温焼結を可能とするとともに高いイオン伝導性が得られる焼結助剤が求められる。

[0013] すなわち、本発明は、焼結助剤を用いるガーネット型酸化物焼結体の製造方法において、緻密でイオン伝導性も高いガーネット型酸化物の焼結体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

[0014] 本発明者らは、鋭意検討の結果、ガーネット型酸化物を焼結する際に、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含む焼結助剤を用いると、緻密な焼結体を得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0015] 具体的には、本発明は以下のものを提供する。

(1) LiとLaとZrを含むガーネット型酸化物の結晶粒子と、前記結

晶粒子と前記結晶粒子の間を埋める、ホウ素及びケイ素を含む粒界組成物と、を含むことを特徴とするガーネット型酸化物焼結体。

(2) 前記焼結体中の前記粒界組成物の体積割合が、2～50体積%であることを特徴とする(1)に記載のガーネット型酸化物焼結体。

(3) 前記焼結体の密度が 3.6 g/cm^3 以上であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のガーネット型酸化物焼結体。

(4) 前記粒界組成物に含まれるホウ素原子とケイ素原子の比が、 $0.2:1 \sim 19.2:1$ であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体。

(5) 前記ガーネット型酸化物は、基本組成 $(\text{Li}_{7-3X}, \text{Al}_X) \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ (式中Xは $0 \leq X < 0.4$)で表されるガーネット型酸化物であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のガーネット型酸化物焼結体。

(6) リチウムイオン伝導性固体電解質層と、リチウムを吸蔵放出する活物質層とを積層したリチウム二次電池であって、前記固体電解質層として、(1)～(3)のいずれかに記載のガーネット型酸化物焼結体を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

(7) (1)に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法であって、LiとLaとZrを含むガーネット型酸化物粉末と、焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、前記前駆体を成型して成型体を得る工程と、前記成型体を焼結する焼結工程と、を含み、前記焼結助剤は、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含み、前記焼結助剤に含まれる、酸素とホウ素又は酸素とケイ素は化合物を形成していることを特徴とするガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

(8) 前記焼結助剤が、 B_2O_3 、 LiBO_2 、 LiB_3O_5 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ からなる群より選ばれる化合物を含むことを特徴とする(7)に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

(9) 前記焼結助剤が、 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2Si_3

O_7 、 Li_4SiO_4 、 $Li_6Si_2O_7$ 及び Li_8SiO_6 からなる群より選ばれる化合物を含むことを特徴とする（７）に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１０）前記焼結助剤が、 $Li_2B_4O_7$ 及び Li_2SiO_3 の混合物であることを特徴とする（７）に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１１）前記焼結助剤が、 $Li_2B_4O_7$ 及び SiO_2 の混合物であることを特徴とする（７）に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１２）前記焼結助剤に含まれるホウ素原子とケイ素原子の比が、 $0.2 : 1 \sim 19.2 : 1$ であることを特徴とする（７）～（１１）のいずれかに記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１３）前記焼結工程では、 $600^{\circ}C \sim 950^{\circ}C$ の焼結温度で焼結することを特徴とする（７）～（１２）のいずれか１項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１４）前記ガーネット型酸化物粉末が Li と La と Zr と Al を含むことを特徴とする（７）～（１３）のいずれか１項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１５） La と Zr を含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、前記水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、前記沈殿物とリチウム化合物と混合した後に加熱し、 Li と La と Zr を含むガーネット型酸化物粉末を得る仮焼工程と、前記ガーネット型酸化物粉末と、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含む焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、前記前駆体を成型して、成型体を得る工程と、前記成型体を、焼結する焼結工程と、を含むガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１６）前記水溶液調製工程において、 La と Zr と Al を含む水溶液を調製し、前記ガーネット型酸化物粉末が Li と La と Zr と Al を含むことを特徴とする（１５）に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

（１７） Li と La と Zr を含む前記ガーネット型酸化物粉末のリチウム

含有量が、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも多いことを特徴とする（
7）～（16）のいずれかに記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[0016] 本発明により、比較的低い焼結温度でも良好な焼結が可能となるとともに、焼結助剤が反応して生成する粒界生成物によって緻密でイオン伝導性も高いガーネット型酸化物の焼結体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例1の沈殿体の粉末X線回折図形。

[図2]実施例1の仮焼体の粉末X線回折図形。

[図3]実施例1の焼結体の粉末X線回折図形。

[図4]（a）、（b）実施例1の焼結体の断面の走査型電子顕微鏡写真。

[図5]実施例1の焼結体の元素マッピング。

[図6]実施例1、実施例2の焼結体のナイキストプロット。

[図7]比較例1、比較例2の焼結体のナイキストプロット。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のガーネット型酸化物の焼結体の製造方法などについて、詳細に説明する。

[0019] <焼結体の製造方法>

本発明のガーネット型酸化物の焼結体の製造方法は、LiとLaとZrを含むガーネット型酸化物粉末と、焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、前駆体を成型して成型体を得る工程と、成型体を焼結する焼結工程とを含む。焼結助剤は、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含み、焼結助剤に含まれる酸素とホウ素又は酸素とケイ素は化合物を形成している。

[0020] 焼結助剤に含まれる酸素とホウ素の化合物又は酸素とホウ素とリチウムの化合物としては、ホウ素酸化物又はリチウムホウ酸塩のいずれかのホウ酸化合物が好ましい。ホウ素酸化物としては B_2O_3 が挙げられ、リチウムホウ酸塩としては、 $LiBO_2$ 、 LiB_3O_5 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_2O_4$ 、 $Li_2B_6O_{10}$ 、 $Li_2B_8O_{13}$ 、 Li_3BO_3 、 $Li_4B_2O_5$ 、 $Li_6B_4O_9$ が挙げられる。

[0021] また、焼結助剤に含まれる酸素とケイ素の化合物又は酸素とケイ素とリチ

ウムの化合物としては、ケイ素酸化物又はリチウムケイ酸塩のいずれかのケイ酸化合物が好ましい。ケイ素酸化物としては SiO_2 が挙げられ、リチウムケイ酸塩としては、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Li_8SiO_6 が挙げられる。

[0022] 焼結助剤を得る方法としては、リチウム化合物とホウ素酸化物とケイ素酸化物を混合して得る方法、リチウムホウ酸塩とリチウムケイ酸塩を混合して得る方法、リチウムホウ酸塩とケイ素酸化物を混合して得る方法、ホウ素酸化物とリチウムケイ酸塩を混合して得る方法のいずれも用いることができる。焼結助剤が融点 1000°C 以下の化合物を形成するため、焼結助剤中のホウ素原子とケイ素原子のモル比が、 $0.2:1 \sim 19.2:1$ であることが好ましく、焼結助剤が融点 900°C 以下の化合物を形成するため、 $0.6:1 \sim 19.2:1$ であることがより好ましく、焼結助剤が融点 850°C 以下の化合物を形成するため、 $0.9:1 \sim 7.1:1$ であることが特に好ましい。

[0023] また、焼結助剤中のリチウムの含有量は、 $1 \sim 20$ 質量％に相当することが好ましく、 $5 \sim 15$ 質量％に相当することがより好ましい。また、焼結助剤中のケイ素の含有量は、 $1 \sim 35$ 質量％に相当することが好ましく、 $5 \sim 20$ 質量％に相当することがより好ましい。これらの組成範囲で、焼結助剤が融点 1000°C 以下の化合物を形成するため、焼結工程中に焼結助剤がガーネット型酸化物結晶の結晶粒子と結晶粒子の間に入り込み、粒界組成物を形成することができる。

[0024] ガーネット型酸化物粉末と焼結助剤との混合方法、又は焼結助剤を作製する際のリチウムホウ酸塩とリチウムケイ酸塩の混合方法は、特に限定されないが、一般的な乳鉢、ボールミル、ジェットミルなどを使用することができ、湿式でも乾式でもよい。また、焼結助剤は、粉末等の固体で添加されても、水溶液で添加されてもよく、特に限定されない。

[0025] ガーネット型酸化物粉末と焼結助剤とを混合した前駆体の成型工程では、前駆体の粉末に圧力をかけて所定の形状に成型することが好ましい。前駆体

の粉末は、金型に入れて、ペレット状などの所定形状に成型されるか、シート状に成型される。成型圧力は、金型では例えば、 $100 \sim 1000 \text{ MPa}$ の範囲とすることができる。

[0026] シート状に成型する場合、例えば粉末を溶媒に分散させ、塗布し、溶媒を乾燥させ、ロールプレスなどを用いて圧力をかける方法が考えられる。例えば、溶媒とバインダーと前駆体粉末のスラリーを、樹脂シート上に塗布し、乾燥後に樹脂シートを剥離した後に、加熱によりバインダーを除去して、シート状に成型することが好ましい。成型圧力は、シート状では例えば、線圧 $20 \sim 2000 \text{ N/mm}$ の範囲とすることができる。シート状に成型する場合、成型工程で全固体型リチウム二次電池の正極層や負極層、あるいはそれらの前駆体と共に積層構造を形成しても良い。

[0027] 焼結工程における、成型後の加熱方法は特に限定されず、例えば、抵抗加熱、マイクロ波加熱などを適用することができる。また、成型工程と焼結工程を同時に行う、通電焼結法や放電プラズマ焼結法等の公知の焼結方法を適用することもできる。焼結工程では、焼結温度が高い方が緻密な焼結体が得られる。焼結温度は 1100°C 以下、好ましくは 1000°C 以下である。さらに、リチウムの揮発を抑えるため、 950°C 以下で焼結することが好ましい。特に、焼結時にリチウムイオン二次電池の正極層や負極層と共に積層構造を形成する場合は、正極活物質や負極活物質が分解してしまうことを防ぐために、 850°C 以下で焼結することがより好ましい。なお、焼結温度は、焼結助剤の流動性を高め、ガーネット型酸化物の粒子の間を埋めるため、 600°C 以上であることが好ましく、 700°C 以上であることがより好ましい。また、焼結中の雰囲気は、空気雰囲気、窒素などの不活性雰囲気、酸素などの高酸化性雰囲気、水素などの還元性雰囲気のいずれも使用することができる。

[0028] Li と La と Zr を含む前記ガーネット型酸化物粉末のリチウム含有量が、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも多いことが好ましい。ここでのガーネット型酸化物に必要な当量とは、基本組成 $(\text{Li}_{7-3x}, \text{Al}_x) \text{La}_3\text{Zr}_2$

O_{12} （式中 X は $0 \leq X < 0.4$ ）で表されるガーネット型酸化物に必要なリチウムの量のことである。仮焼工程や焼結工程では、加熱により融点の低いリチウム成分が揮発してしまう。また、焼結の際にガーネット型酸化物と焼結助剤の反応が起こることで、 $La_2Zr_2O_7$ や La_2O_3 などのリチウム不足に起因する不純物相が生成する場合がある。一方で、 $LiOH$ などのリチウムの単塩は、加熱により容易に揮発してしまうため、焼結に使用するガーネット型酸化物粉末が、リチウム成分を多く含むことが好ましい。このようにすれば、リチウム成分の加熱中の揮発を抑えながら、揮発する分と、焼結助剤と反応して失われる分を補償することができる。リチウムの添加量は、ガーネット型酸化物に必要な当量に比べて、 $1 \sim 50$ モル%ほど多いことが好ましく、 $5 \sim 40$ モル%ほど多いことがより好ましい。また、ガーネット型酸化物粉末に、リチウム成分を多く加えることで、比較的安定で製造しやすいリチウム含有量の低い化合物を焼結助剤として使用することができる。

[0029] また、焼結時間は、焼結温度などに応じて適宜変更することができるが、現実的には $1 \sim 24$ 時間程度が好ましい。冷却方法も特に限定されないが、通常は自然放冷（炉内放冷）又は徐冷とすればよい。

[0030] <焼結体の構造>

本発明の焼結体は、 Li と La と Zr を含むガーネット型酸化物の結晶粒子が複数集まって構成されており、結晶粒子と結晶粒子の間を埋めるようにホウ素及びケイ素を含む粒界組成物を有する。粒界組成物は、ガーネット型酸化物の粒子と粒子の間のリチウムイオン伝導を担い、焼結体全体のリチウムイオン伝導性を向上させる。

[0031] Li と La と Zr を含むガーネット型酸化物としては、基本組成（ Li_{7-3X} 、 Al_X ） $La_3Zr_2O_{12}$ （式中 X は $0 \leq X < 0.4$ ）で表されるガーネット型酸化物を用いることができる。これらのガーネット型酸化物は、リチウムイオン伝導性を持つため、リチウムイオン二次電池の固体電解質として使用できる。また、ガーネット型酸化物は、 Nb などの元素がドーピングされていてもよく、結晶格子にゆがみが生じていてもよい。また、ガーネット型酸化物に

A l を含むと、リチウムイオン伝導性がより高い結晶相である立方晶系の結晶構造が安定化するため好ましい。また、焼結体の製造方法で使用されるガーネット型酸化物は、ガーネット型酸化物が生成されていれば良く、仮焼工程後の仮焼体でも、本焼成後の焼成体のいずれも用いることができる。

[0032] 焼結体中の粒界組成物の体積割合が、2～50体積%であることが好ましく、3～30体積%であることがより好ましく、5～20体積%であることが更に好ましい。すなわち、焼結体の製造時に、ガーネット型酸化物と焼結助剤とを上記の割合で混合することが好ましい。焼結助剤は、ガーネット型酸化物よりもリチウムイオン伝導性に劣るため、焼結体中の粒界組成物（焼結助剤）の量があまりに多すぎると、得られた焼結体のリチウムイオン伝導性が悪くなる。なお、焼結体中の粒界組成物の体積割合は、焼結体を電子顕微鏡で観察し、所定の範囲内の粒界組成物の割合を求めることで評価することができる。

[0033] 焼結体中の粒界組成物に含まれるホウ素原子とケイ素原子のモル比が、0.2：1～19.2：1であることが好ましく、0.6：1～19.2：1であることがより好ましく、0.9：1～7.1：1であることが特に好ましい。また、粒界組成物中のケイ素の含有量は、1～35質量%に相当することが好ましく、5～20質量%に相当することがより好ましい。

[0034] また、焼結体の密度が3.6 g/cm³以上、望ましくは4.2 g/cm³以上であることが好ましい。なお、焼結体の実密度3.6 g/cm³以上および4.2 g/cm³以上とは、ガーネット型酸化物の理論密度（5.115 g/cm³）に対する相対密度に換算するとそれぞれ約70%以上および約82%以上となる。緻密になればなるほど、焼結体のリチウムイオン伝導度が高くなるからである。

[0035] <ガーネット型酸化物の製造方法>

Li とLa とZrを含むガーネット型酸化物を製造する方法は、特に限定されないが、以下に記載の固相法、ゾルゲル法、同時沈殿法（共沈法）などを用いることができる。本発明では特に、安価な原料を用いて微細な粉体を得

られるため、同時沈殿法を用いることが好ましい。

[0036] 固相法では、リチウム、ランタン、ジルコニウムのそれぞれの酸化物や水酸化物や塩類を化学量論比程度で混合し、焼成して、ガーネット型酸化物粉末を得る。

[0037] ゾルゲル法では、有機配位子を用いてジルコニウムの溶解状態を安定化してリチウムとランタンとジルコニウムを含むゾル溶液を構成し、触媒添加や加熱濃縮することによりゾルをゲル化することで固体状態の前駆体を形成し、前駆体を焼成することでガーネット型酸化物粉末を得る。

[0038] 同時沈殿法は、ランタンとジルコニウムを含む溶液から、ランタンとジルコニウムを含む沈殿を生じさせて、さらにリチウムを加えて前駆体を得て、前駆体を焼成することで、ガーネット型酸化物粉末を得る。

[0039] (同時沈殿法)

同時沈殿法は、沈殿に微細な粉体が生成するため、同時沈殿法を経て得られたガーネット型酸化物粉末を焼結すると、固相法に比べて緻密な焼結体得られる。本発明で好適に使用することができる同時沈殿法について、以下詳しく説明する。

[0040] 本発明に係る、ガーネット型酸化物の製造方法は、ランタンと、ジルコニウムとを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、水溶液調製工程で得た上記水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、ランタンの酸化物及び／又は水酸化物と、ジルコニウムの酸化物及び／又は水酸化物とを沈殿させて沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、同時沈殿処理工程で得た沈殿物と、リチウム化合物とを混合して前駆体を得て、前駆体を焼成する仮焼工程とを含むものである。

[0041] [水溶液調製工程]

水溶液調製工程では、ランタンとジルコニウムとを含む水溶液を調製する。水溶液中には、例えば、 La^{3+} と Zr^{4+} が含まれる。また、ランタンやジルコニウムは、水、アンモニア、酸化物イオン、水酸化物イオンや後述の対アニオン等を配位子として、錯体を形成していてもよい。

[0042] 上記水溶液において、ランタンやジルコニウムの対アニオンとしては、酸化物イオン及び水酸化物イオン以外に、例えば、塩化物イオン等の塩素含有アニオンや、硝酸アニオン等が挙げられる。上記の対アニオンは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0043] 上記水溶液は、例えば、溶解によりランタン含有カチオンを生成するランタン化合物と、溶解によりジルコニウム含有カチオンを生成するジルコニウム化合物を水や酸性の水溶液に溶解させることにより調製される。これらのランタン化合物、ジルコニウム化合物としては、例えば、塩化物、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩が挙げられ、入手が容易である点や安価である点から、塩化物又はオキシ塩化物が好ましい。また、溶解が容易である点からは硝酸塩が好ましい。上記のランタン化合物及びジルコニウム化合物の形態としては、特に限定されず、例えば、粉末等の固体、水溶液等が挙げられる。上記のランタン化合物、ジルコニウム化合物の各々は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0044] 水溶液調製工程で得た水溶液は、pHが7未満、即ち、酸性であることが好ましい。 La^{3+} は強酸性から弱酸性までの領域で高い水溶性を示すが、 Zr^{4+} は強酸性領域のみで高い水溶性を示す。よって、水溶液調製工程で調製される水溶液は、安定性の観点から、強酸性（例えば、pH3以下）であることが好ましい。

[0045] なお、ガーネット型酸化物にAlを含ませる場合、水溶液調製工程において、水溶液にアルミニウム化合物を添加することができる。加えるアルミニウム化合物としては、塩化物、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩が挙げられる。

[0046] [同時沈殿処理工程]

同時沈殿処理工程では、水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、ランタン酸化物及び／又は水酸化物と、ジルコニウムの酸化物及び／又は水酸化物とを沈殿させて沈殿物を得る。水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合する方法としては、特に限定されず、

例えば、水溶液調製工程で得た水溶液を塩基性水溶液に滴下又は噴霧する方法が挙げられる。

[0047] 塩基性水溶液のpHは、沈殿速度の観点から、8以上であることが好ましい。塩基性水溶液としては、特に限定されず、例えば、アンモニア水、水酸化リチウム水溶液が挙げられる。入手が容易である点や安価である点からは、アンモニア水が好ましい。また、固体電解質へのコンタミネーションを防ぐ観点からは、アルカリカチオンがリチウムイオン、即ち、固体電解質を構成するカチオンである水酸化リチウム水溶液が好ましい。

[0048] 同時沈殿処理工程で用いる塩基性水溶液の塩基のモル当量は、水溶液調製工程で得た水溶液中のランタン含有カチオン、ジルコニウム含有カチオンの対アニオン（但し、酸化物イオン及び水酸化物イオンを除く）のモル当量と比較して、より多いことが好ましく、大過剰（例えば、2倍程度以上）であることがより好ましい。塩基性水溶液の塩基のモル当量が上記対アニオンのモル当量より多いと、水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合した後でも、混合溶液の塩基性を十分に維持しやすい。

[0049] 同時沈殿処理工程で得た沈殿物は、適宜、分離及び洗浄される。分離方法としては、特に限定されず、例えば、遠心分離、デカンテーション、ろ過が挙げられる。また、洗浄に用いられる溶媒としては、特に限定されず、入手が容易である点や安価である点から、水が好ましく例示できる。

[0050] [仮焼工程]

仮焼工程では、同時沈殿処理工程で得た沈殿物と、リチウム化合物とを混合して固体電解質前駆体を得て、焼成する。

[0051] 上記リチウム化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。リチウム化合物としては、特に限定されず、例えば、炭酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウムが挙げられる。また、リチウム化合物の形態は、例えば、粉末等の固体であっても、水溶液であってもよく、特に限定されない。

[0052] また、上記リチウム化合物にはリチウムとリチウム以外の固体電解質前駆

体構成元素との複合体を用いることもできる。このような複合酸化物としては、例えば、リチウム－ジルコニウム複合酸化物 (Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 等)、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、タンタル酸リチウム (LiTaO_3) 等が挙げられる。

[0053] 沈殿物とリチウム化合物の混合方法は、特に限定されないが、一般的な乳鉢、ボールミル、ジェットミルなどを使用することができ、湿式でも乾式でもよい。

[0054] 沈殿物とリチウム化合物を混合して得られた前駆体を、 1000°C 以下の温度で焼成することにより、リチウムとランタンとジルコニウムとを含むガーネット型酸化物（仮焼体）を合成することができる。焼成温度は、通常、 1000°C 以下、好ましくは $600\sim 800^\circ\text{C}$ である。また、焼成中の雰囲気は不活性雰囲気、空気雰囲気、酸素などの高酸化性雰囲気、水素などの還元性雰囲気のいずれも使用することができる。

[0055] <リチウム二次電池>

本発明のリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出する正極活物質を有する正極と、リチウムを吸蔵・放出する負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在しリチウムイオンを伝導する固体電解質と、を備えており、この固体電解質にガーネット酸化物焼結体を用いる。このリチウム二次電池は、全固体型リチウム二次電池としてもよい。本発明のリチウム二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型などが挙げられる。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0057] [実施例1]

<ガーネット型酸化物の製造・同時沈殿法>

[同時沈殿工程]

硝酸ランタン六水和物を水に溶解して得た溶液と、オキシ硝酸ジルコニウ

ムニ水和物を2 M硝酸に溶解し得た溶液、硝酸アルミニウム九水和物を水に溶解し得た溶液を混合し、 La 濃度 0.319 mmol/g 、 Zr 濃度 0.213 mmol/g 、 Al 濃度 0.021 mmol/g の水溶液を調製した。この水溶液は透明であり、室温で放置しても沈殿を生成しなかった。この溶液 540 g を28質量%アンモニア水 300 g 中に噴霧すると沈殿が生成した。沈殿を分離し、水で洗浄し、 200°C で乾燥し、機械的に解砕した。 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて粉末X線回折測定を行ったところ、図1に示すように、 $\text{La}(\text{OH})_3$ のブロードなピークが観測された。

[0058] [仮焼工程]

上記沈殿を蒸発皿にいれ、 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Al}=6.85:3:2:0.2$ となるように4 N水酸化リチウム水溶液を添加混合し、懸濁液を得た。なお、ガーネット型酸化物を構成する元素比は $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Al}=6.4:3:2:0.2$ であるため、懸濁液に含まれる Li の量は、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも、7モル%ほど多く添加されている。この懸濁液を 120°C で乾燥し粉末を得た。この粉末をイソプロピルアルコール中にて遊星ボールミル(300 rpm /ジルコニアボール)で3時間、混合・粉砕を行った。粉末をボールとイソプロピルアルコールから分離し、乾燥させた後、アルミナ製の焼成ボートにいれ、 700°C 5時間窒素雰囲気中で焼成し、仮焼体を得た。 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて粉末X線回折測定を行ったところ、図2に示すように、ガーネット酸化物である $\text{LLZ}(\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12})$ のピークのみが観測されたことから、仮焼体は単相のガーネット型酸化物であった。

[0059] [焼結助剤の調製]

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Li_2SiO_3 を60:40(質量比)で混合し、焼結助剤を得た。

[0060] [焼結工程]

仮焼体に対して、焼結助剤を5質量%(体積換算では約9.4体積%)に加え、イソプロピルアルコール中にて遊星ボールミル(300 rpm /ジルコ

ニアボール)で12時間、混合・粉碎を行った。仮焼体と焼結助剤を混合した後の組成比(モル比)は $Li : La : Zr : Al : B : Si = 7.5 : 3 : 2 : 0.2 : 0.6 : 0.19$ であった。得られた粉末をボールとイソプロピルアルコールから分離し、 200°C にて乾燥し、焼結前駆体を得た。得られた前駆体を直径13mmの金型成形により、 740MPa にて加圧成形した。この成形体を空气中で 850°C 、12時間焼結し、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。

[0061] [実施例2]

焼結助剤として、 $Li_2B_4O_7$ と SiO_2 を $68.5 : 31.5$ (質量比)で混合した助剤を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。仮焼体と焼結助剤を混合した後の組成比(モル比)は $Li : La : Zr : Al : B : Si = 7.2 : 3 : 2 : 0.2 : 0.68 : 0.22$ であった。

[0062] [実施例3]

焼結助剤を添加する際に、4N水酸化リチウムの水溶液も添加し、焼結助剤添加後の組成が、 $Li : La = 8.5 : 3$ になるようにする以外は実施例1と同様にして、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。

[0063] [実施例4]

焼結助剤を添加する際に、4N水酸化リチウムの水溶液も添加し、焼結助剤添加後の組成が、 $Li : La = 7.85 : 3$ になるようにする以外は実施例1と同様にして、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。

[0064] [実施例5]

仮焼工程時に、同時沈殿工程で得られた沈殿を蒸発皿にいれ、 $Li : La : Zr : Al = 7.7 : 3 : 2 : 0.2$ となるように4N水酸化リチウム水溶液を添加混合する以外は、実施例1と同様にして、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。すなわち、仮焼工程での懸濁液に含

まれるLiの量は、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも、20モル%ほど多く添加されている。

[0065] [実施例6]

仮焼工程時に、同時沈殿工程で得られた沈殿を蒸発皿にいれ、 $Li : La : Zr : Al = 8.75 : 3 : 2 : 0.2$ となるように4N水酸化リチウム水溶液を添加混合し、焼結工程における焼結温度を $1000^{\circ}C$ にする以外は実施例1と同様にして、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。すなわち、仮焼工程での懸濁液に含まれるLiの量は、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも、37モル%ほど多く添加されている。これは、 $1000^{\circ}C$ での焼結工程において、 $850^{\circ}C$ での焼結工程に比べて、リチウム成分がより大量に揮発するため、リチウムをより大量に加えるためである。

[0066] [比較例1]

焼結助剤として、 Li_3BO_3 を、モル比で $B/La = 0.2$ （重量換算で5.7質量%程度に相当し、体積換算で12.0体積%程度に相当する）となるように加えて、焼結体を得ること以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。

[0067] [比較例2]

焼結助剤を加えない点以外は、実施例1と同様にして焼結体を得た。

[0068] [実施例7]

<ガーネット型酸化物の製造・固相法>

$Li : La : Zr : Al = 7 : 3 : 2 : 0.2$ となるように、4N水酸化リチウム水溶液に La_2O_3 と、 ZrO_2 と、 Al_2O_3 を混合し、遊星ボールミル（ 300 rpm ／ジルコニアボール）で12時間、混合・粉砕を行った。粉末をボールと水から分離し、水で洗浄し、乾燥させた後、アルミナ製の焼成ボートにいれ、 $1000^{\circ}C$ 5時間窒素雰囲気中で焼成し、仮焼体を得た。CuK α 線を用いて粉末X線回折測定を行ったところ、ガーネット酸化物である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ のピークのみが観測されたことから、仮焼体は単

相のガーネット酸化物であった。

[0069] [焼結助剤の調製]

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Li_2SiO_3 を60:40（質量比）で混合し、焼結助剤を得た。

[0070] [焼結工程]

仮焼体に対して、焼結助剤を5質量%（体積換算では約9.4体積%）に加え、イソプロピルアルコール中にて遊星ボールミル（300rpm／ジルコニアボール）で12時間、混合・粉砕を行った。仮焼体と焼結助剤を混合した後の組成比（モル比）は $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Al}:\text{B}:\text{Si}=7.7:3:2:0.2:0.6:0.19$ であった。得られた粉末をボールとイソプロピルアルコールから分離し、200℃にて乾燥し、焼結前駆体を得た。得られた前駆体を直径13mmの金型成形により、740MPaにて加圧成形した。この成形体を空气中で850℃、12時間焼結し、立方晶系ガーネット型酸化物の結晶粒子を含む焼結体を得た。

[0071] [比較例3]

焼結助剤として、 Li_3BO_3 を、モル比で $\text{B}/\text{La}=0.2$ （重量換算で5.7質量%程度に相当し、体積換算で12.0体積%程度に相当する）となるように加えて、焼結体を得ること以外は、実施例7と同様にして焼結体を得た。

[0072] <評価方法>

[相対密度の評価]

得られた焼結体について、乾燥重量を実寸から求めた体積で除することにより実密度を求めた。得られた実密度をLLZの理論密度の $5.115\text{ g}/\text{cm}^3$ で除することで、相対密度を求めた。

[0073] [リチウムイオン伝導率の評価]

ペレット状の焼結体の両面に金を真空蒸着で付け測定した。測定にはインピーダンスアナライザを用い（周波数1Hz～32MHz、振幅電圧100mV）、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値からリチ

ウムイオン伝導率を算出した。なお、実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 のナイキストプロットを図 6、図 7 に示した。

[0074] それぞれの評価を表 1、表 2 にまとめた。

[表1]

	仮焼体の組成(モル比)					焼結助剤		焼結助剤添加後の組成(モル比)							焼結工程		焼結体	
	Li	La	Zr	Al	原料	焼結助剤中の Liの割合 [質量%]		Li	La	Zr	Al	B	Si		温度 [°C]	時間 [H]	相対 密度	焼結体 リチウムイオン 伝導率(室温) [S/cm]
実施例1	6.85	3	2	0.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + Li_2SiO_3	11.1		7.5	3	2	0.2	0.6	0.19		850	12	88%	1.3×10^{-5}
実施例2	6.85	3	2	0.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + SiO_2	5.6		7.2	3	2	0.2	0.68	0.22		850	12	85%	1.9×10^{-5}
実施例3	6.85	3	2	0.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + Li_2SiO_3	11.1		8.5	3	2	0.2	0.6	0.19		850	12	71%	4.4×10^{-7}
実施例4	6.85	3	2	0.2	※同時にLiOH aqも添加した	11.1		7.85	3	2	0.2	0.6	0.19		850	12	75%	6.5×10^{-7}
実施例5	7.7	3	2	0.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + Li_2SiO_3	11.1		8.4	3	2	0.2	0.6	0.19		850	12	88%	1.4×10^{-5}
実施例6	8.75	3	2	0.2		11.1		9.4	3	2	0.2	0.6	0.19		1000	12	90%	1.3×10^{-4}
比較例1	6.85	3	2	0.2	Li_3BO_3	26.2		8.65	3	2	0.2	0.6	0		850	12	68%	1.9×10^{-7}
比較例2	6.85	3	2	0.2	—	—		6.85	3	2	0.2	0	0		850	12	62%	3.5×10^{-9}

[表2]

	仮焼体の組成(モル比)				原料	焼結助剤中の Liの割合 [質量%]	焼結助剤添加後の組成(モル比)						焼結工程		相対 密度	リチウムイオン 伝導率(室温) [S/cm]
	Li	La	Zr	Al			Li	La	Zr	Al	B	Si	温度 [°C]	時間 [H]		
実施例7	7	3	2	0.2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + Li_2SiO_3	11.1	7.7	3	2	0.2	0.6	0.19	850	12	75%	2.6×10^{-6}
比較例3	7	3	2	0.2	Li_3BO_3	26.2	8.8	3	2	0.2	0.6	0	850	12	64%	1.0×10^{-7}

[0075] 表1に示すとおり、焼結助剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Li_2SiO_3 の混合物を使用した実施例1及び焼結助剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と SiO_2 の混合物を使用した実施例2は、 Li_3BO_3 のみを焼結助剤として用いた比較例1、焼結助剤を加えなかった比較例2に比べて、相対密度とリチウムイオン伝導率に優れた焼結体を得られた。このような高いリチウムイオン伝導率を持つガーネット型酸化物焼結体は、固体電解質として使用できる。

[0076] 実施例1に係る焼結体の一部を粉砕して $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行ったところ、図3に示すように、ガーネット型酸化物のLLZに帰属されるピークが検出された。

[0077] また、実施例1に係る焼結体の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図4(a)、(b)に示すように、直径 $100\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ の粒子が集まっていることが確認された。実施例1に係る焼結体の断面について、エネルギー分散型X線分析法(EDX)を用いて元素のマッピングを行ったところ、図5に示す分布が得られた。図5のSEM像で白く見える粒子に、LaとZrを多く含み、これら粒子で囲まれた中心部の黒色の領域にSiが多く含まれることが分かった。すなわち、白く見える粒子はLLZの粒子で、黒色の領域が焼結助剤に由来する粒界組成物であり、LLZの粒子の間を、粒界組成物で埋める構造が観察された。なお、Bは軽元素であるため、検出が困難であるが、Siと同様に粒界組成物に含まれていると考えられる。

[0078] 一方、実施例1と、実施例3、4と、実施例5を比較すると、焼結助剤と同時に LiOH 水溶液を添加して、Liの量を増やしても、リチウムの単塩は揮発しやすいため、得られた焼結体の密度は高くなり、仮焼体を形成する際にLiを過剰に加えると、高い密度とリチウムイオン伝導率を有する焼結体を得られることが判明した。

[0079] また、実施例6においては、 1000°C で焼結することで、 850°C で焼結する実施例1よりもリチウムイオン伝導率が向上した。ただし、正極活物質や負極活物質と一緒に焼結をする際には、これらの活物質に悪影響を与えないように、より低温で焼結することが好ましい。

[0080] また、表 2 に示すように、固相法で得られたガーネット型酸化物を用いた場合でも、焼結助剤として $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Li_2SiO_3 の混合物を使用した実施例 7 は、 Li_3BO_3 のみを焼結助剤として用いた比較例 3 に比べて、相対密度とリチウムイオン伝導率に優れた焼結体を得られた。なお、同時沈殿法を経た実施例 1 は、固相法を経た実施例 7 に比べて、より緻密な焼結体を得られた。

請求の範囲

- [請求項1] Li と La と Zr を含むガーネット型酸化物の結晶粒子と、
前記結晶粒子と前記結晶粒子の間を埋める、ホウ素及びケイ素を含む粒界組成物と、
を含むことを特徴とするガーネット型酸化物焼結体。
- [請求項2] 前記焼結体中の前記粒界組成物の体積割合が、2～50体積%であることを特徴とする請求項1に記載のガーネット型酸化物焼結体。
- [請求項3] 前記焼結体の密度が 3.6 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のガーネット型酸化物焼結体。
- [請求項4] 前記粒界組成物に含まれるホウ素原子とケイ素原子の比が、0.2：1～19.2：1であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体。
- [請求項5] 前記ガーネット型酸化物は、基本組成 $(\text{Li}_{7-3X}, \text{Al}_X) \text{La}_3 \text{Zr}_2 \text{O}_{12}$ （式中 X は $0 \leq X < 0.4$ ）で表されるガーネット型酸化物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体。
- [請求項6] リチウムイオン伝導性固体電解質層と、リチウムを吸蔵放出する活物質層とを積層したリチウム二次電池であって、
前記固体電解質層として、請求項1～3のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。
- [請求項7] 請求項1に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法であって、
 Li と La と Zr を含むガーネット型酸化物粉末と、焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、
前記前駆体を成型して成型体を得る工程と、
前記成型体を焼結する焼結工程と、を含み、
前記焼結助剤は、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含み、
前記焼結助剤に含まれる、酸素とホウ素又は酸素とケイ素は化合物

を形成していることを特徴とするガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項8] 前記焼結助剤が、 B_2O_3 、 $LiBO_2$ 、 LiB_3O_5 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_2O_4$ 、 $Li_2B_6O_{10}$ 、 $Li_2B_8O_{13}$ 、 Li_3BO_3 、 $Li_4B_2O_5$ 及び $Li_6B_4O_9$ からなる群より選ばれる化合物を含むことを特徴とする請求項7に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項9] 前記焼結助剤が、 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_2Si_3O_7$ 、 Li_4SiO_4 、 $Li_6Si_2O_7$ 及び Li_8SiO_6 からなる群より選ばれる化合物を含むことを特徴とする請求項7に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項10] 前記焼結助剤が、 $Li_2B_4O_7$ 及び Li_2SiO_3 の混合物であることを特徴とする請求項7に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項11] 前記焼結助剤が、 $Li_2B_4O_7$ 及び SiO_2 の混合物であることを特徴とする請求項7に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項12] 前記焼結助剤に含まれるホウ素原子とケイ素原子の比が、 $0.2 : 1 \sim 19.2 : 1$ であることを特徴とする請求項7～11のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記焼結工程では、 $600^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ の焼結温度で焼結することを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項14] 前記ガーネット型酸化物粉末が Li と La と Zr と Al を含むことを特徴とする請求項7～13のいずれか1項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項15] La と Zr を含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、
前記水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、

前記沈殿物とリチウム化合物とを混合した後に加熱し、 Li と La

と Z r を含むガーネット型酸化物粉末を得る仮焼工程と、

前記ガーネット型酸化物粉末と、酸素、ホウ素、ケイ素及びリチウムを含む焼結助剤とを混合して、前駆体を得る工程と、

前記前駆体を成型して、成型体を得る工程と、

前記成型体を、焼結する焼結工程と、

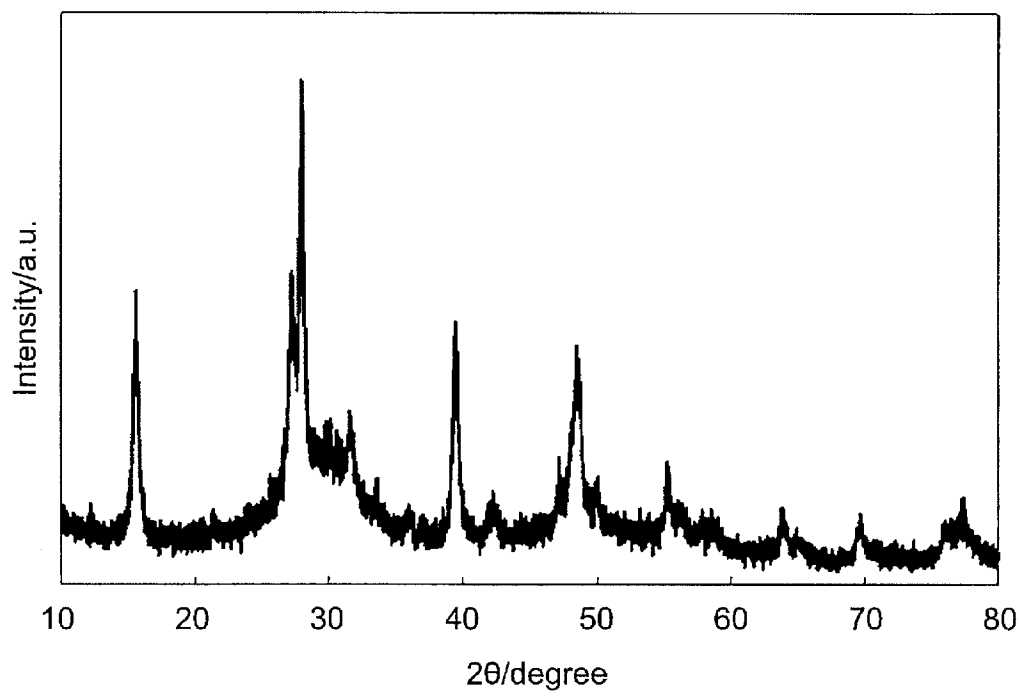
を含むガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項16] 前記水溶液調製工程において、L a と Z r と A l を含む水溶液を調製し、

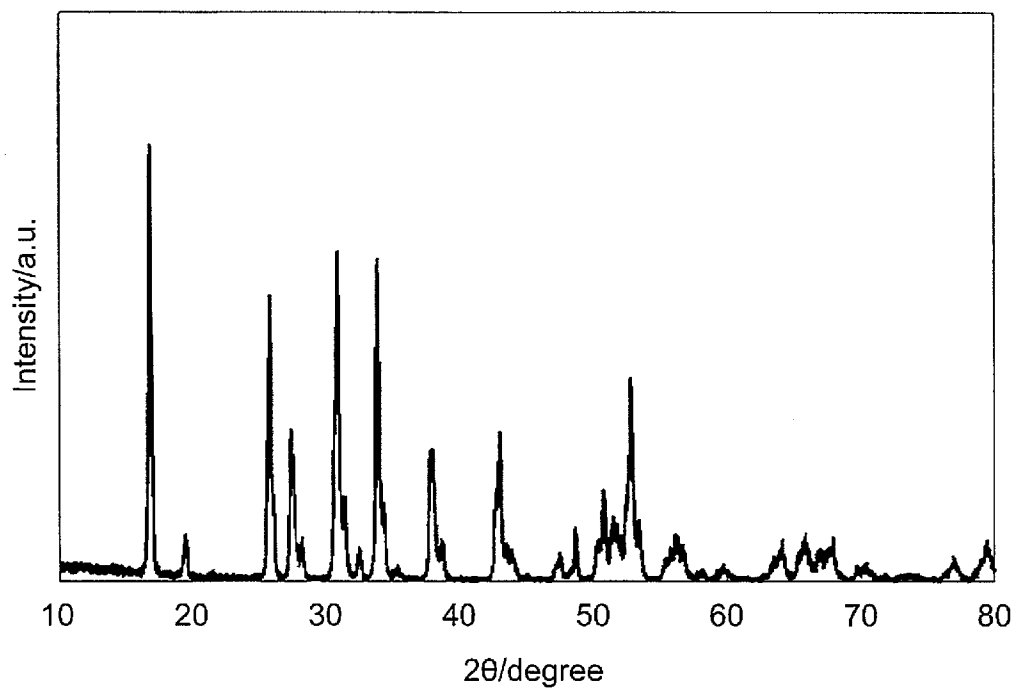
前記ガーネット型酸化物粉末が L i と L a と Z r と A l を含むことを特徴とする請求項 15 に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

[請求項17] 前記ガーネット型酸化物粉末のリチウム含有量が、ガーネット型酸化物に必要な当量よりも多いことを特徴とする請求項 7 ～ 16 のいずれか 1 項に記載のガーネット型酸化物焼結体の製造方法。

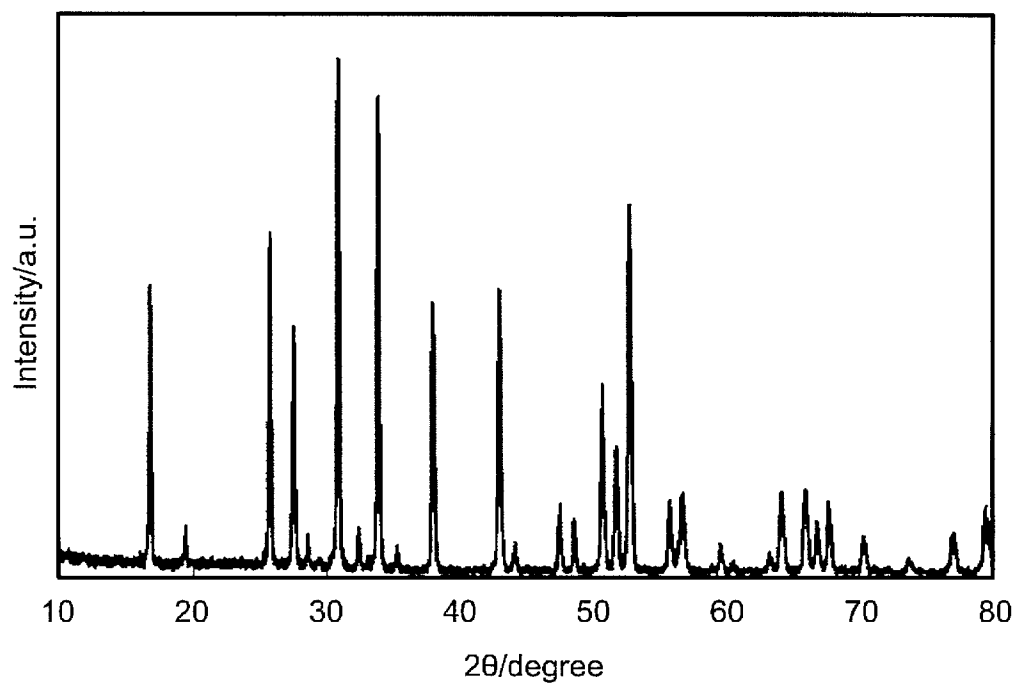
[図1]



[図2]

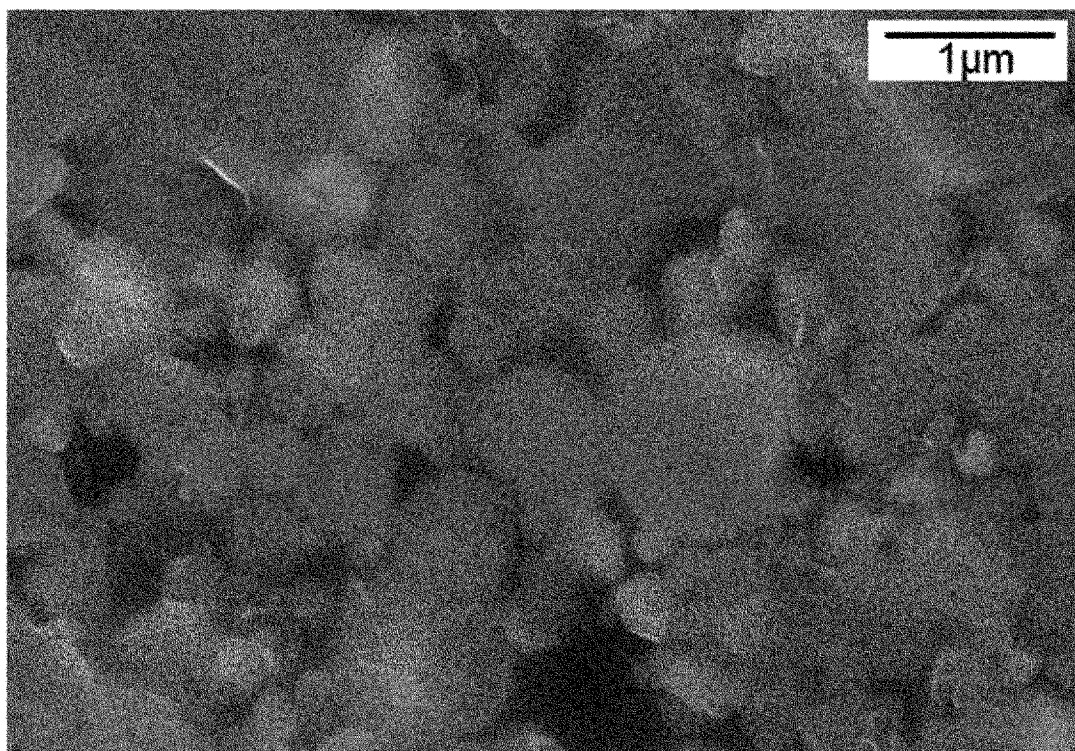


[図3]

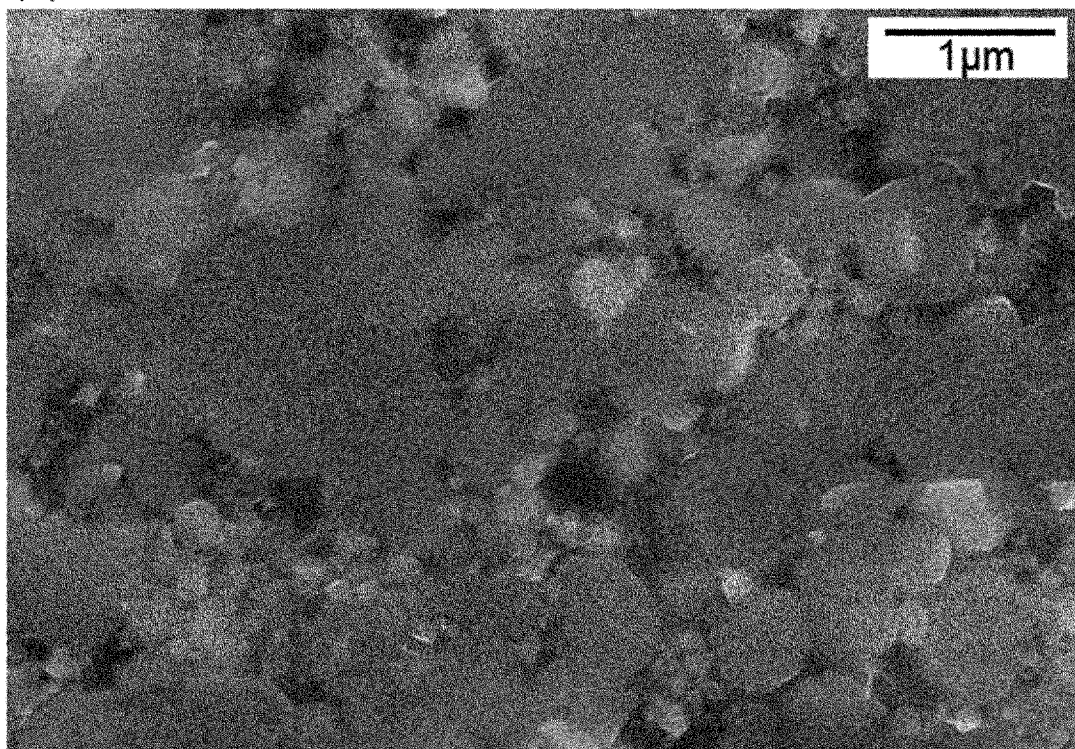


[図4]

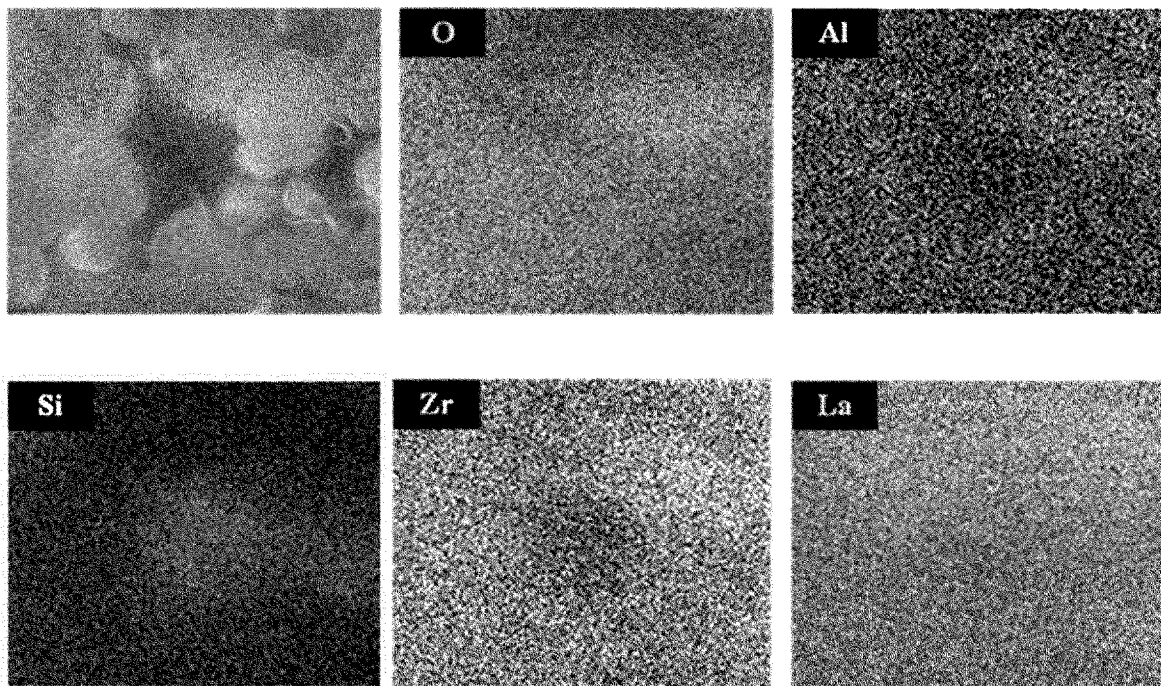
(a)



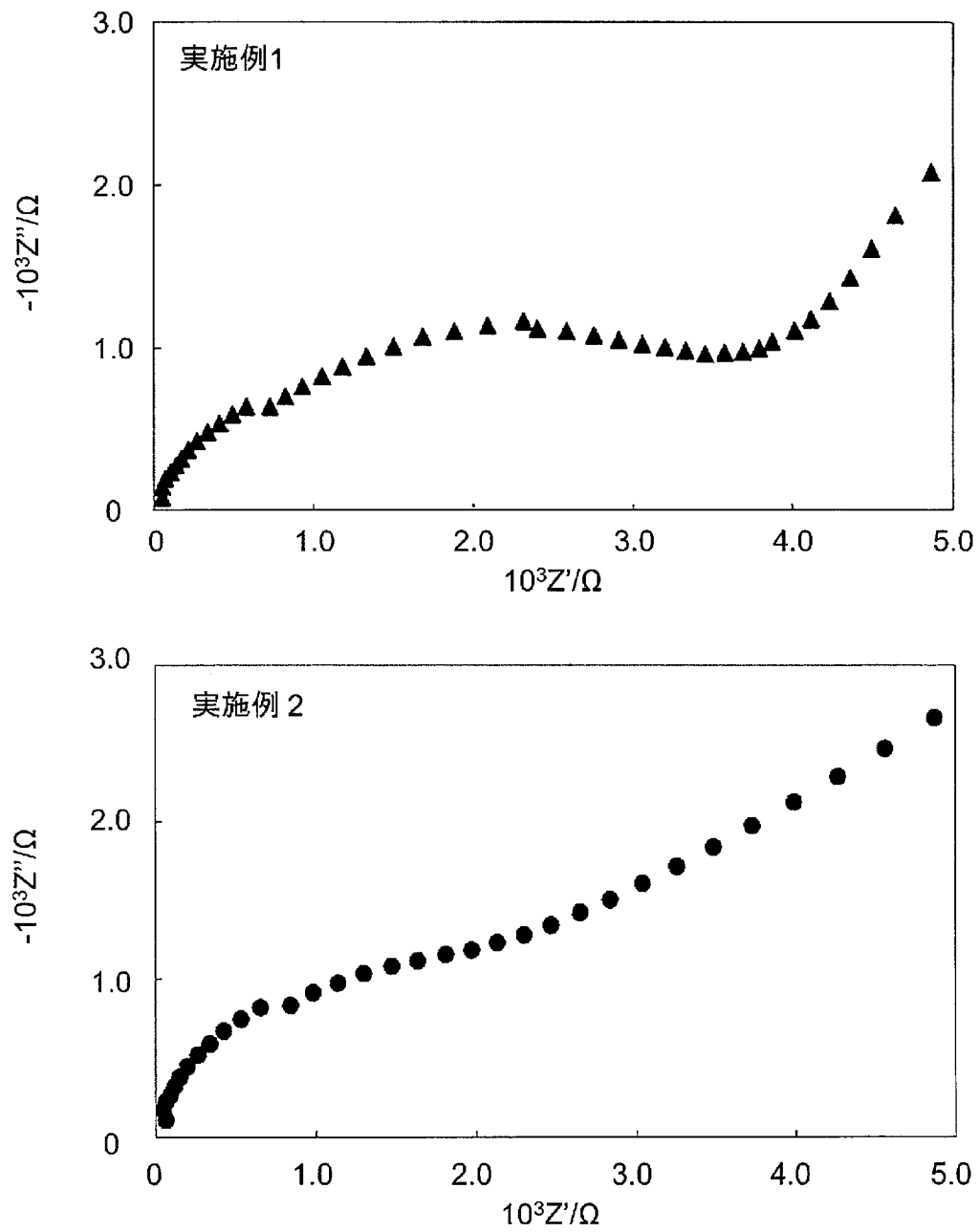
(b)



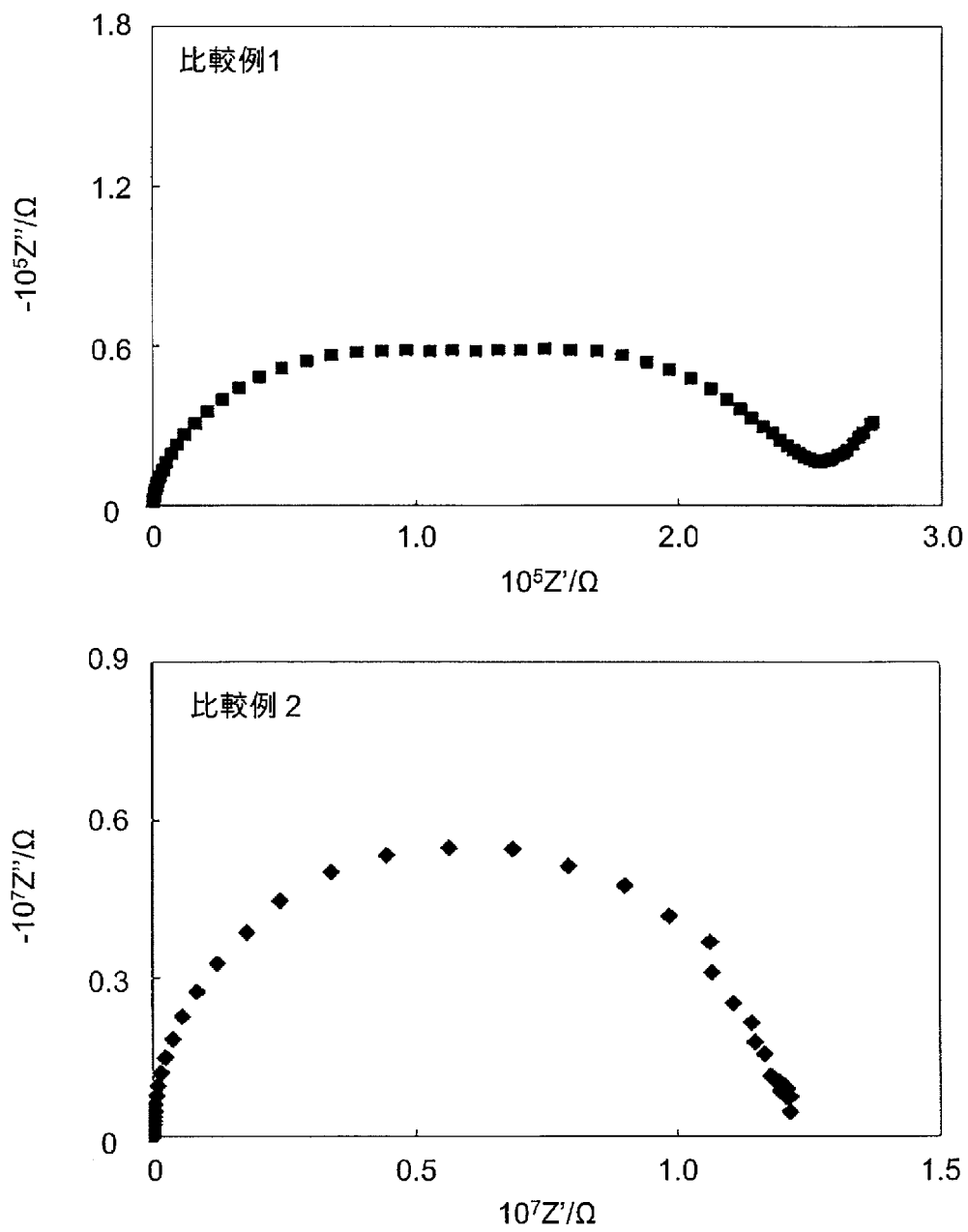
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/50(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/50, C01G25/00, H01B1/06, H01B13/00, H01M10/0562

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

Science Direct, JSTPlus(JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/175993 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims (Family: none)	1-17
A	JP 2012-018792 A (National University Corporation Shizuoka University), 26 January 2012 (26.01.2012), claims & US 2013/0084505 A1 & WO 2012/005296 A & EP 2592683 A1 & CN 102971903 A & KR 10-2013-0008623 A	1-17

☒ 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
04 August 2016 (04.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-032259 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims (Family: none)	1-17
A	K.TADANAGA et al., Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{-Li}_3\text{BO}_3$ composites., Electrochemistry Communications, 2013, PP.51-54	1-17
A	JP 2013-107779 A (Honda Motor Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/50(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M10/0562(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/50, C01G25/00, H01B1/06, H01B13/00, H01M10/0562

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, JSTPlus (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/175993 A1 (株式会社 村田製作所) 2013. 11. 28, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2012-018792 A (国立大学法人静岡大学) 2012. 01. 26, 特許請求の範囲 & US 2013/0084505 A1 & WO 2012/005296 A & EP 2592683 A1 & CN 102971903 A & KR 10-2013-0008623 A	1-17

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 08. 2016

国際調査報告の発送日

16. 08. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐溝 茂良

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

5 2 7 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-032259 A (株式会社豊田中央研究所) 2013.02.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17
A	K.TADANAGA et al., Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}\text{-Li}_3\text{BO}_3$ composites., Electrochemistry Communications, 2013, PP.51-54	1-17
A	JP 2013-107779 A (本田技研工業株式会社) 2013.06.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-17