

(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
2019年3月7日(07.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/044901 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/0562 (2010.01) *C01G 35/00* (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01) *H01B 1/06* (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01G 33/00 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031938

(22) 国際出願日: 2018年8月29日(29.08.2018)

(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 2017-165458 2017年8月30日(30.08.2017) JP
特願 2017-218078 2017年11月13日(13.11.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 高野 良平 (**TAKANO, Ryohei**);
〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10
番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 吉
岡 充(**YOSHIOKA Makoto**); 〒6178555 京都府
長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会
社村田製作所内 Kyoto (JP). 伊藤 彰佑(**ITO,**

Akisuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto
(JP). 石倉 武郎(**ISHIKURA, Takeo**); 〒6178555
京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

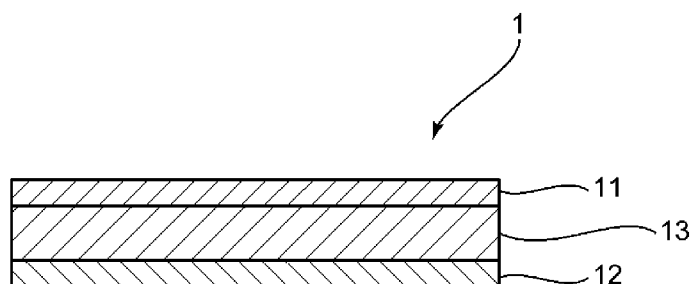
(74) 代理人: 小谷 悦司, 外(**KOTANI, Etsuji et al.**);
〒5300005 大阪府大阪市北区中之島 2 丁目 2
番 2 号大阪中之島ビル 2 階 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, 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,

(54) **Title:** SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質及び全固体電池



(57) **Abstract:** Provided is an all-solid battery and a fixed electrolyte for which high ionic conductance can be realized even during low temperature firing. A solid electrolyte contains: a lithium ion conductive material having a garnet type structure; a lithium ion conductive material having an LISICON type structure; and a compound containing Li and B.

(57) 要約: 低温焼成した際にも、高いイオン伝導度を実現できる固定電解質及び全固体電池を提供する。固体電解質が、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、LISICON型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、Li及びBを含有する化合物とを含む。



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)）

明 細 書

発明の名称： 固体電解質及び全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質及び全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、信頼性及び安全性に優れる電池として、全固体電池が知られている。例えば、特許文献1には、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質と Li_3BO_3 とを母材として含む低温で焼結可能な固体電解質が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-37992号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、鋭意研究した結果、特許文献1に記載された固体電解質では、低温で焼成した場合にイオン伝導度を十分に高くすることができないことを見出した。

[0005] 本発明の主な目的は、低温焼成した際にも、高いイオン伝導度が実現できる固体電解質及び全固体電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係る固体電解質は、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、 LiSiCON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、 Li 及び B を含有する化合物とを含む。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、低温焼成した際にも、高いイオン伝導度が実現できる固体電解質及び全固体電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る全固体電池の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[0010] 図1は、本実施形態に係る共焼成型全固体電池1の模式的断面図である。図1に示されるように、正極11と、負極12と、固体電解質層13とを備えている。固体電解質層13は、負極12の上に設けられている。固体電解質層13は、負極12と接触している。正極11は、固体電解質層13の上に設けられている。正極11は、固体電解質層13と接触している。すなわち、固体電解質層13が正極11と負極12とにより挟持されている。正極11及び負極12のそれぞれは、固体電解質層13と焼結によって接合されている。すなわち、正極11、固体電解質層13及び負極12は、一体焼結体である。

[0011] (正極11)

正極11は、正極活物質粒子を含んでいる。好ましく用いられる正極活物質粒子としては、例えば、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、リチウム含有層状酸化物粒子、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物粒子等が挙げられる。好ましく用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。好ましく用いられるオリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム含有層状酸化物粒子の具体例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。好ましく用いられるスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の具体例としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。なかでも、下記の負極活物質及びガーネット型リチウムイオン伝導性物質を用いる本実施形態において

は、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等のリチウム含有層状酸化物がより好ましく用いられる。これらの正極活物質粒子のうちの1種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0012] 正極11は、固体電解質をさらに含んでもよい。正極11に含まれる固体電解質の種類は特に限定されないが、後述の固体電解質層13に含まれる固体電解質と同種の固体電解質を含むことが好ましい。

[0013] 正極11は、正極活物質に加え、例えば、導電助剤や焼結助剤等をさらに含んでもよい。

[0014] 好ましく用いられる導電助剤としては、例えば、 Ag 、 Au 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Sn などの金属材料や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、 Super P 、 VGCF （登録商標）等のカーボンナノチューブなどの炭素材料等が挙げられる。

[0015] 好ましく用いられる焼結助剤としては、 Li 、 M 及び O （ M は、 Li 及び O を除く少なくとも1種元素である。）を含んでいること、すなわち、 Li 、 M （ M は、 Li 及び O を除く少なくとも1種元素である。）複合酸化物であることが好ましい。焼結助剤は、 Li 、 B 及び O を含んでいること、すなわち、 Li 及び B を含む複合酸化物であることがより好ましい。たとえば、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 、 LiBO_2 、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ （ $0 < x < 1$ ）などが挙げられる。

[0016] （負極12）

負極12は、負極活物質粒子を含んでいる。好ましく用いられる負極活物質としては、好ましく用いられる負極活物質の具体例としては、例えば、 Li と V とを含み、 Li の含有量のモル比（ Li/V ）が2.0以上の複合酸化物、黒鉛ーリチウム化合物粒子、リチウム金属、リチウム合金粒子等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム合金の具体例としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金等が挙げられる。好ましく用いられる Li および V を含む複合酸化物としては、例えば、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.1}\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_{2.4}\text{A}$

$\text{Li}_{0.2}\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Ga}_{0.1}\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_{2.8}\text{Zn}_{0.1}\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_{2.0}\text{Zn}_{0.5}\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_{3.0}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.0}\text{V}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{O}_4$ 等が挙げられる。これらの負極活物質粒子のうちの1種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0017] 負極12は、固体電解質をさらに含んでもよい。負極12に含まれる固体電解質の種類は特に限定されないが、後述の固体電解質層13に含まれる固体電解質と同種の固体電解質を含むことが好ましい。

[0018] 負極12は、負極活物質に加え、例えば、導電助剤や焼結助剤等をさらに含んでもよい。

[0019] 好ましく用いられる導電助剤としては、例えば、Ag、Au、Pd、Pt、Cu、Snなどの金属材料や、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、Super P、VGCF（登録商標）等のカーボンナノチューブなどの炭素材料等が挙げられる。

[0020] 好ましく用いられる焼結助剤としては、Li、M及びO（Mは、Li及びOを除く少なくとも1種元素である。）を含んでいること、すなわち、Li、M（Mは、Li及びOを除く少なくとも1種元素である。）複合酸化物であることが好ましい。焼結助剤は、Li、B及びOを含んでいること、すなわち、Li及びBを含む複合酸化物であることがより好ましい。Li及びBを含む複合酸化物の具体例としては、例えば、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 、 LiBO_2 、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ （ $0 < x < 1$ ）などが挙げられる。

[0021] （固体電解質層13）

固体電解質層13は、固体電解質を含む層である。固体電解質層13に含まれる固体電解質は、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、LISICON型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、Li及びBを含有する化合物とを含む。

[0022] LISICON型構造を有するリチウムイオン伝導性物質としては、例えば、組成式 $(\text{Li}_{[3-ax+(5-b)]}\text{A}_x)\text{MO}_4$ （Aは、Mg、Al、Ga及びZnからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Mは、Zn、A

l、Ga、Si、Ge、Ti、P及びVからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、0、aはAの平均価数であり、bはMの平均価数である。)で表されるものが挙げられる。

[0023] 好ましく用いられるL I S I C O N型のリチウムイオン伝導性物質としては、例えば、 $\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}(\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}(\text{V}_{0.8}\text{Ge}_{0.4})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.5}(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.5}(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_4$ 、 $(\text{Li}_{3.3}\text{Al}_{0.03})(\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0024] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質としては、例えば、組成式 $(\text{Li}_{[7-ax-(b-4)y]} \text{A}_x) \text{La}_3 \text{Zr}_{(2-y)} \text{B}_y \text{O}_{12}$ (Aは、Ga、Al、Mg、Zn及びScからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Bは、Nb、Ta、W、Te、Mo及びBiからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、0、aはAの平均価数であり、bはBの平均価数である。)で表されるものが挙げられる。

[0025] 好ましく用いられるガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質としては、例えば、 $(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.15}\text{Sc}_{0.05})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{11}$ 、 $(\text{Li}_{6.45}\text{Al}_{0.1})\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Li}_{6.175}\text{Al}_{0.1})\text{La}_3(\text{Zr}_{1.475}\text{Ta}_{0.105}\text{Bi}_{0.42})\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

[0026] Li及びBを含有する化合物は、Li及びBを含有する酸化物であることが好ましい。好ましく用いられるLi及びBを含有する酸化物としては、例えば、 Li_3BO_3 、 $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.1}\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{B}_{0.8}\text{C}_{0.2}\text{O}_3$ 等が挙げられる。

[0027] Li及びBを含有する化合物において、Bに対するLiのモル比(Li/B)が、2.0以上であることが好ましい。但し、モル比(Li/B)が高

すぎると Li_2CO_3 、 LiOH 等のリチウムイオン伝導性が低い Li 塩が遊離しやすくなる虞がある。従って、 B に対する Li のモル比(Li/B)は、 6.5 以下であることが好ましい。

[0028] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率を X とし、 LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率を Y とし、 Li 及び B を含有する酸化物の体積比率を Z としたときに、 $10\% \leq X \leq 89.5\%$ 、 $10\% \leq Y \leq 89.5\%$ 、 $0.5\% \leq Z \leq 30\%$ 、 $X + Y + Z \leq 100\%$ であることが好ましく、 $37\% \leq X \leq 70\%$ 、 $20\% \leq Y \leq 60\%$ 、 $3.0\% \leq Z \leq 20\%$ 、 $80\% \leq X + Y + Z \leq 100\%$ であることがより好ましい。

[0029] 固体電解質層13は、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質、 LISICON 型リチウムイオン伝導性物質、 Li 及び B を含有する化合物以外のその他の成分をさらに含んでもよい。その他の成分は特に限定されないが、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質、 LISICON 型リチウムイオン伝導性物質、 Li 及び B を含有する化合物のそれぞれと共焼成時に副反応しないものであることが好ましい。好ましく用いられるその他の成分としては、例えば、 Li_2ZrO_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等が挙げられる。

[0030] 以上説明したように、本実施形態に係る固体電解質は、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、 LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、 Li 及び B を含有する化合物とを含む。このため、下記の実施例及び比較例からも分かるように、本実施形態に係る固体電解質によれば、低温焼成した際にも、高いイオン伝導度が実現できる。この理由は定かではないが、以下の理由が考えられる。すなわち、 LISICON 型リチウムイオン伝導性物質が、 Li 及び B を含有する化合物及びガーネット型リチウムイオン伝導性物質の両方と高い濡れ性を有しているため、液相焼結が促進され、より低温で緻密化が促進されるためであると考えられる。また、低温焼成した際に高いイオン伝導度が実現される理由としては、以下

の理由も考えられる。L I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質とガーネット型リチウムイオン伝導性物質との間で固相反応が進行しにくい。このため、イオン伝導を阻害する異相が形成され難い。よって、L I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質とガーネット型リチウムイオン伝導性物質との間のL i イオン伝導抵抗が低くなるためであると考えられる。つまり、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質とL I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質を共存させることで、それぞれの副反応が生じ難く、結晶構造が保持されるためであると考えられる。

[0031] (全固体電池1の製造方法)

次に、全固体電池1の製造方法の一例について説明する。

[0032] まず、活物質粒子と固体電解質とに対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストをシートの上に塗布し、乾燥させることにより正極11を構成するための第1のグリーンシートを形成する。同様に、負極12を構成するための第2のグリーンシートを形成する。

[0033] 尚、第1及び第2のグリーンシートに、導電助剤や焼結助剤等を含ませてもよい。

[0034] 固体電解質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、固体電解質層13を構成するための第3のグリーンシートを作製する。

[0035] 次に、第1～第3のグリーンシートを適宜積層することにより積層体を作製する。作製した積層体をプレスしてもよい。好ましいプレス方法としては、静水圧プレス法等が挙げられる。

[0036] その後、積層体を焼結することにより全固体電池1を得ることができる。

[0037] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0038] (比較例1)

〔ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製〕

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 1 に示す組成となるように秤量した。次に、水を添加し、100 ml のポリエチレン製ポリポットに封入して、ポット架上で 150 rpm、16 時間回転させ、原料を混合した。なお、また、Li 源である水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) は焼結時の Li 欠損を考慮し、狙い組成に対し、3 質量%過剰に仕込んだ。

[0039] 次に、得られたスラリーを乾燥させた後に、1000℃で5時間仮焼成した。次に、得られた仮焼成物にトルエンーアセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて12時間粉碎し、表 1 に示す組成のガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0040] 得られたリチウムイオン伝導性物質粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察したところ、リチウムイオン伝導性物質粉末の粒子径は0.5 μm程度であった。

[0041] 〔Li 及び B を含有する化合物粉末の作製〕

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ホウ素 (B_2O_3) を含む原料を、組成が下記の表 1 に示す組成となるように秤量した。秤量した原料を、メノウ乳鉢を用いて混合した。

[0042] 次に、混合した原料を600℃で5時間仮焼成した。次に、得られた仮焼成物にトルエンーアセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて12時間粉碎し、Li 及び B を含有する化合物粉末を得た。

[0043] 〔固体電解質タブレットの作製〕

上記の手順で作製したガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li 及び B を含有する化合物粉末を表 1 に示す体積比率となるように秤量した。

[0044] 秤量した原料を、乳鉢を用いて混合し、混合物を得た。

[0045] 次に、得られた混合物と、ブチラル樹脂と、アルコールとを、200 :

15 : 140の重量比率で混合した後、80℃のホットプレート上でアルコールを除去し、バインダーとなるブチラル樹脂で被覆された混合粉末を得た。

[0046] 次に、ブチラル樹脂で被覆された混合粉末を錠剤成型機を用いて90 MPaでプレスしてタブレット状に成型した。得られたタブレットを、酸素雰囲気下で、500℃の温度で加熱することにより、ブチラル樹脂を除去した。その後、空気雰囲気下で750℃で10時間焼成した。その後、室温まで降温することで、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0047] (比較例2)

[L I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製]

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ケイ素 (SiO_2)を含む原料を、リチウムイオン伝導性物質の組成が下記の表1に示す組成となるように秤量した。次に、水を添加し、100 mlのポリエチレン製ポリポットに封入して、ポット架上で150 rpm、16時間回転させ、原料を混合した。なお、また、Li源である水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)は焼結時のLi欠損を考慮し、狙い組成に対し、3質量%過剰に仕込んだ。

[0048] 次に、得られたスラリーを乾燥させた後に、800℃～1000℃で5時間仮焼成した。次に、得られた仮焼成物にトルエン-アセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて12時間粉碎し、表1に示す組成のL I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0049] [Li及びBを含有する化合物粉末の作製]

比較例1と同様にして、Li及びBを含有する化合物粉末を得た。

[0050] [固体電解質タブレットの作製]

上記の手順で作製したL I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表1に示す体積比率となるように秤量した。秤量した原料を、乳鉢を用いて混合し、混合物を得た。

[0051] 次に、得られた混合物と、ブチラル樹脂と、アルコールとを、200 :

15 : 140の重量比率で混合した後、80℃のホットプレート上でアルコールを除去し、バインダーとなるブチラル樹脂で被覆された混合粉末を得た。

[0052] 次に、ブチラル樹脂で被覆された混合粉末を錠剤成型機を用いて90 MPaでプレスしてタブレット状に成型した。得られたタブレットを、酸素雰囲気下で、500℃の温度で加熱することにより、ブチラル樹脂を除去した。その後、空気雰囲気下で750℃で10時間焼成した。その後、室温まで降温することで、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0053] (比較例3)

〔ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製〕

比較例1と同様にして、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0054] 〔LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製〕

比較例2と同様にして、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0055] 〔固体電解質タブレットの作製〕

上記の手順で作製したガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末を表1に示す体積比率となるように秤量した。秤量した原料を、乳鉢を用いて混合し、混合物を得た。

[0056] 次に、得られた混合物と、ブチラル樹脂と、アルコールとを、200 : 15 : 140の重量比率で混合した後、80℃のホットプレート上でアルコールを除去し、バインダーとなるブチラル樹脂で被覆された混合粉末を得た。

[0057] 次に、ブチラル樹脂で被覆された混合粉末を錠剤成型機を用いて90 MPaでプレスしてタブレット状に成型した。得られたタブレットを、酸素雰囲気下で、500℃の加熱で焼成することにより、ブチラル樹脂を除去した。その後、空気雰囲気下で750℃で10時間焼成した。その後、室温まで降温することで、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0058] (実施例1)

〔ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製〕

比較例1と同様にして、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0059] 〔L i S i C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製〕

比較例2と同様にして、L i S i C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末を得た。

[0060] 〔L i 及びBを含有する化合物粉末の作製〕

比較例1と同様にして、L i 及びBを含有する化合物粉末を得た。

[0061] 〔固体電解質タブレットの作製〕

上記の手順で作製したガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、L i S i C O N型リチウムイオン伝導性物質粉末、L i 及びBを含有する化合物粉末を表1に示す体積比率となるように秤量した。秤量した原料を、乳鉢を用いて混合し、混合物を得た。

[0062] 次に、得られた混合物と、ブチラル樹脂と、アルコールとを、200 : 15 : 140の重量比率で混合した後、80℃のホットプレート上でアルコールを除去し、バインダーとなるブチラル樹脂で被覆された混合粉末を得た。

[0063] 次に、ブチラル樹脂で被覆された混合粉末を錠剤成型機を用いて90 MPaでプレスしてタブレット状に成型した。得られたタブレットを、酸素雰囲気下で、500℃の温度で加熱することにより、ブチラル樹脂を除去した。その後、空気雰囲気下で750℃で10時間焼成した。その後、室温まで降温することで、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0064] (実施例2)

タブレットの焼成温度を700℃としたこと以外は、実施例と同様にして固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0065] (実施例3)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、L i S i C O N型リチウム

イオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表2に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0066] (実施例4)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表2に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0067] (実施例5)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表2に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0068] (実施例6)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表2に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0069] (実施例7)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表3に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0070] (実施例8)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、LISICON型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li及びBを含有する化合物粉末を表3に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0071] (実施例 9)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、 LiSiCON 型リチウムイオン伝導性物質粉末、 Li 及び B を含有する化合物粉末を表 3 に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0072] (実施例 10)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、 LiSiCON 型リチウムイオン伝導性物質粉末、 Li 及び B を含有する化合物粉末を表 3 に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0073] (実施例 11)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0074] (実施例 12)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0075] (実施例 13)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0076] (実施例 14)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0077] (実施例 15)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0078] (実施例 16)

ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5) を含む原料を表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0079] (実施例 17)

Li 及び B を含有する化合物粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ホウ素 (B_2O_3) を含む原料を、組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0080] (実施例 18)

Li 及び B を含有する化合物粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含む原料を、組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと

以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0081] (実施例 1 9)

L i 及び B を含有する化合物粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、炭酸リチウム (Li_2CO_3) を含む原料を、組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0082] (実施例 2 0)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ケイ素 (SiO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したことと、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末、L i 及び B を含有する化合物粉末を表 4 に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0083] (実施例 2 1)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ケイ素 (SiO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0084] (実施例 2 2)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ゲルマニウム (GeO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0085] (実施例 2 3)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化

リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ゲルマニウム (GeO_2)、酸化リン (P_2O_5) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0086] (実施例 24)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化リン (P_2O_5)、酸化ケイ素 (SiO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと

と、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質粉末、L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末、Li 及び B を含有する化合物粉末を表 4 に示す体積比率となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0087] (実施例 25)

L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質粉末の作製において、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化ケイ素 (SiO_2) を含む原料を、固体電解質の組成が下記の表 4 に示す組成となるように秤量したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固体電解質の焼結タブレットを得た。

[0088] [相対密度の測定]

実施例 1 ～ 25 及び比較例 1 ～ 3 のそれぞれにおいて作製した固体電解質の焼結タブレットの重量を電子天秤を用いて測定した。次に、マイクロメーターを用いて焼結タブレットの実寸から体積を測定した。

[0089] 測定した重量を体積で除することにより、焼結タブレットの密度を算出し、固体電解質の密度の理論値と測定値との割合から相対密度 (%) を求めた。結果を表 1 ～ 表 4 に示す。尚、固体電解質の密度の理論値は、固体電解質を構成する、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質、L I S I C O N 型リチウムイオン伝導性物質、Li 及び B を含有する化合物の格子体積とモル質

量から計算される理論密度と体積比率によって算出した。

[0090] 〔イオン伝導度の測定〕

実施例 1 ～ 2 5 及び比較例 1 ～ 3 のそれぞれにおいて作製した固体電解質の焼結タブレットの両面に、スパッタリング法によって集電体層となる白金 (Pt) 層を形成した。その後、白金層が形成された焼結タブレットを SUS 集電体で挟持することにより、固定した。

[0091] 次に、各固体電解質の焼結タブレットを、0.1 MHz 以上 1 MHz 以下 (± 50 mV) の範囲で室温 (25℃) で、交流インピーダンスを測定し、ナイキストプロットを得た。

[0092] 得られたナイキストプロットから、粒内・粒界を含む電解質全体の抵抗を測定しイオン伝導度を算出した。結果を表 1 ～ 表 4 に示す。

[0093]

[表1]

	ガーネット型 リチウムイオン 伝導性物質	LISICON型 リチウムイオン 伝導性物質	Li及びBを 含有する 化合物	体積比率			焼成 温度 (°C)	相対 密度 (%)	イオン 伝導度 (S/cm)
				X (%)	Y (%)	Z (%)			
比較例1	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	—	Li_3BO_3	85	0	15	750	64	8.0×10^{-6}
比較例2	—	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	0	85	15	750	97	9.0×10^{-6}
比較例3	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	—	50	50	0	750	58	8.7×10^{-7}
実施例1	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	3.2×10^{-5}
実施例2	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	700	93	2.6×10^{-5}

[0094] 実施例1の結果から、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質、LISICON型リチウムイオン伝導性物質及びLi及びBを含有する化合物を含む固体電解質は、750℃という低い焼成温度であっても、高い相対密度が得られ、高いイオン伝導度が得られることが分かった。また、実施例2の結果から、焼成温度が700℃であっても、高い相対密度が得られ、高いイオン伝導度が得られることが分かった。

[0095] 一方、比較例1～3の結果から、焼成温度が750℃である場合、固体電解質が、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質、LISICON型リチウムイオン伝導性物質及びLi及びBを含有する化合物の全てを含んでいない場合には、相対密度が低く、イオン伝導度が低くなることが分かった。

[0096]

[表2]

	ガーネット型固体電解質	LISICON型 固体電解質	Li及びBを 含有する 化合物	体積比率			焼成 温度 (°C)	相対 密度 (%)	イオン 伝導度 (S/cm)
				X (%)	Y (%)	Z (%)			
比較例1	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	—	Li_3BO_3	85	0	15	750	64	8.0×10^{-6}
実施例3	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	74.75	10.25	15	750	78	1.6×10^{-5}
実施例4	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	63.75	21.25	15	750	86	4.0×10^{-5}
実施例5	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	56.2	28.8	15	750	95	6.2×10^{-5}
実施例1	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	3.2×10^{-5}
実施例6	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	21.25	63.75	15	750	97	1.8×10^{-5}
比較例2	—	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	0	85	15	750	97	9.0×10^{-6}

[0097] 表2に示す結果から、L I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質の体積比率を10%以上とすると、相対密度が高くなり、高いイオン伝導度が得られることが分かった。特に、ガーネット型リチウムイオン伝導性物質の体積比率(X(%))とL I S I C O N型リチウムイオン伝導性物質の体積比率(Y(%))が、それぞれ、 $37\% \leq X \leq 70\%$ 、 $20\% \leq Y \leq 60\%$ であるときに、高いイオン伝導度が得られることが分かった。

[0098]

[表3]

	ガーネット型固体電解質	LISICON型 固体電解質	Li及びBを 含有する 化合物	体積比率			焼成 温度 (°C)	相対 密度 (%)	イオン 伝導度 (S/cm)
				X (%)	Y (%)	Z (%)			
比較例3	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	—	50	50	0	750	58	8.7×10^{-7}
実施例7	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	48.5	48.5	3	750	92	2.8×10^{-5}
実施例8	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	47.5	47.5	5	750	98	7.3×10^{-5}
実施例9	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	45	45	10	750	98	3.4×10^{-5}
実施例1	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	3.2×10^{-5}
実施例10	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	37.5	37.5	25	750	97	1.0×10^{-5}

[0099] 表3に示す結果から、Li及びBを含有する化合物の体積比率（Z（%））を $3\% \leq Z \leq 20\%$ としたときに特に高いイオン伝導度が得られることが分かった。

[0100]

[表4]

	ガーネット型固体電解質	LISICON型 固体電解質	Li及びBを 含有する 化合物	体積比率			焼成 温度 (°C)	相対 密度 (%)	イオン 伝導度 (S/cm)
				X (%)	Y (%)	Z (%)			
実施例11	$(\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	1.3×10^{-5}
実施例12	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.15}\text{Sc}_{0.05})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	96	3.4×10^{-5}
実施例13	$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{11}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	2.0×10^{-5}
実施例14	$(\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.1})\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	94	1.8×10^{-5}
実施例15	$(\text{Li}_{6.175}\text{Al}_{0.1})\text{La}_3(\text{Zr}_{1.475}\text{Ta}_{0.105}\text{Bi}_{0.42})\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	97	2.5×10^{-5}
実施例16	$\text{Li}_{6.4}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	94	3.4×10^{-5}
実施例17	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	$\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	42.5	42.5	15	750	92	1.8×10^{-5}
実施例18	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	$\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.1}\text{BO}_3$	42.5	42.5	15	750	94	4.2×10^{-5}
実施例19	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$	$\text{Li}_{2.2}\text{B}_{0.8}\text{C}_{0.2}\text{O}_3$	42.5	42.5	15	750	96	3.2×10^{-5}
実施例20	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.4}(\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$	Li_3BO_3	47.5	47.5	5	750	98	1.0×10^{-4}
実施例21	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.4}(\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	97	5.3×10^{-5}
実施例22	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	95	3.4×10^{-5}
実施例23	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.5}(\text{Ge}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	93	3.7×10^{-5}
実施例24	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{3.5}(\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_4$	Li_3BO_3	47.5	47.5	5	750	90	1.1×10^{-5}
実施例25	$(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$(\text{Li}_{3.3}\text{Al}_{0.03})(\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}_4$	Li_3BO_3	42.5	42.5	15	750	94	2.8×10^{-5}

[0101] 実施例11～16の結果から、種々の組成を有するガーネット型リチウム

イオン伝導性物質を用いても、高い相対密度が得られ、高いイオン伝導度を実現できることが分かった。

[0102] 実施例 17、18 の結果から、種々の Li 及び B を含有する化合物を用いても、高いイオン伝導度を実現できることが分かった。また、Li 及び B を含有する化合物において、B に対する Li のモル比 (Li/B) が、2.0 以上の場合、高いイオン伝導度が得られることが分かった。

[0103] 実施例 20～25 の結果から、種々の LISICON 型リチウムイオン伝導性物質を用いても、高い相対密度と高いイオン伝導度を実現できることが分かった。

[0104] 本発明に係る固体電解質は、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、Li 及び B を含有する化合物とを含む。このため、本発明に係る固体電解質は、低温焼成した際にも、高いイオン伝導度を有する。この理由は定かではないが、LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質は、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、Li 及び B を含有する化合物との両方に対して高い濡れ性を有しているため、液相焼結が促進され、その結果、緻密化が進行するためであると考えられる。また、LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質との間で固相反応が生じにくいいため、イオン伝導度を低下させる異相が形成され難いことも高いイオン伝導度を實現できる一因であると考えられる。

[0105] LISICON 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質が、組成式 ($\text{Li}_{[3-a \times + (5-b)]} \text{A}_x) \text{MO}_4$ (A は、Mg、Al、Ga 及び Zn からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、M は、Zn、Al、Ga、Si、Ge、Ti、P 及び V からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、a は A の平均価数であり、b は M の平均価数である。) で表されることが好ましい。

[0106] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質が、組成式 ($\text{Li}_{[7-}$

$a_{x-(b-4)y} A_x) L a_3 Z r_{(2-y)} B_y O_{12}$ (Aは、Ga、Al、Mg、Zn及びScからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Bは、Nb、Ta、W、Te、Mo及びBiからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 2.0$ 、aはAの平均価数であり、bはBの平均価数である。)で表されることが好ましい。

[0107] Li及びBを含有する化合物が、Li及びBを含有する酸化物であることが好ましい。

[0108] Li及びBを含有する化合物において、Bに対するLiのモル比(Li/B)が2.0以上であることが好ましい。この場合、固体電解質のイオン伝導度を高めることができる。

[0109] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をXとし、LISICON型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をYとし、Li及びBを含有する酸化物の体積比率をZとしたときに、 $10\% \leq X \leq 89.5\%$ 、 $10\% \leq Y \leq 89.5\%$ 、 $0.5\% \leq Z \leq 30\%$ 、 $X + Y + Z \leq 100\%$ であることが好ましい。

[0110] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をXとし、LISICON型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をYとし、Li及びBを含有する酸化物の体積比率をZとしたときに、 $37\% \leq X \leq 70\%$ 、 $20\% \leq Y \leq 60\%$ 、 $3.0\% \leq Z \leq 20\%$ 、 $80\% \leq X + Y + Z \leq 100\%$ であることが好ましい。

[0111] 本発明に係る全固体電池は、本発明に係る固体電解質を含む固体電解質層を備える。

符号の説明

- [0112] 1 全固体電池
 1 1 正極
 1 2 負極
 1 3 固体電解質層

請求の範囲

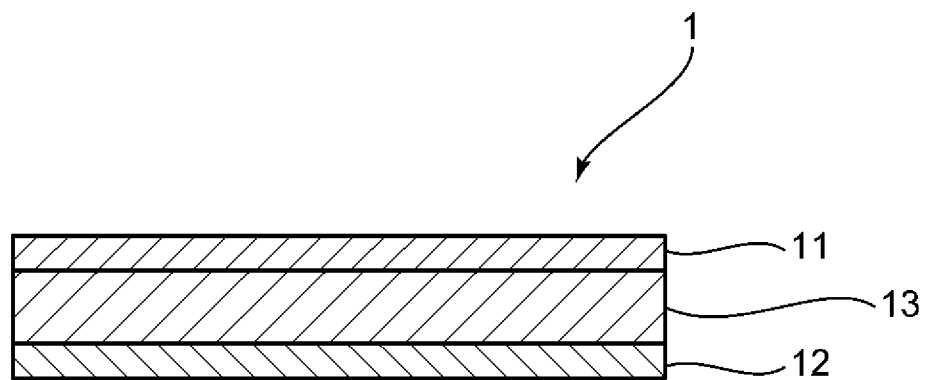
- [請求項1] ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、L I S I C O N型構造を有するリチウムイオン伝導性物質と、L i 及びBを含有する化合物とを含む固体電解質。
- [請求項2] 前記L I S I C O N型構造を有するリチウムイオン伝導性物質が、組成式 $(L i_{[3-ax+(5-b)]} A_x) M O_4$ (Aは、M g、A l、G a 及びZ nからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Mは、Z n、A l、G a、S i、G e、T i、P及びVからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、aはAの平均価数であり、bはMの平均価数である。) で表される、請求項1に記載の固体電解質。
- [請求項3] 前記ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質が、組成式 $(L i_{[7-ax-(b-4)y]} A_x) L a_3 Z r_{(2-y)} B_y O_{12}$ (Aは、G a、A l、M g、Z n及びS cからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、Bは、N b、T a、W、T e、M o及びB iからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 2.0$ 、aはAの平均価数であり、bはBの平均価数である。) で表される、請求項1又は2に記載の固体電解質。
- [請求項4] 前記L i 及びBを含有する化合物が、L i 及びBを含有する酸化物である、請求項1～3のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項5] 前記L i 及びBを含有する化合物において、Bに対するL i のモル比 $(L i / B)$ が2.0以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の固体電解質。
- [請求項6] 前記ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をXとし、前記L I S I C O N型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率をYとし、前記L i 及びBを含有する酸化物の体積比率をZとしたときに、 $10\% \leq X \leq 89.5\%$ 、 $10\% \leq Y \leq 89.5\%$ 、 $0.5\% \leq Z \leq 30\%$ 、 $X + Y + Z \leq 100\%$ である、請求

項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の固体電解質。

[請求項7] 前記ガーネット型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率を X とし、前記 $LISICON$ 型構造を有するリチウムイオン伝導性物質の体積比率を Y とし、前記 Li 及び B を含有する酸化物の体積比率を Z としたときに、 $37\% \leq X \leq 70\%$ 、 $20\% \leq Y \leq 60\%$ 、 $3.0\% \leq Z \leq 20\%$ 、 $80\% \leq X + Y + Z \leq 100\%$ である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の固体電解質。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の固体電解質を含む固体電解質層を備える、全固体電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, C01B33/12 (2006.01) i,
C01G25/00 (2006.01) i, C01G33/00 (2006.01) i, C01G35/00 (2006.01) i,
H01B1/06 (2006.01) i, H01M10/052 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M10/0562, C01B33/12, C01G25/00, C01G33/00, C01G35/00,
H01B1/06, H01M10/052, H01M4/62

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2016-110792 A (SHINSHU UNIVERSITY) 20 June 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2017-33926 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 09 February 2017, entire text, all drawings & US 2018/0175446 A1, entire text, all drawings & WO 2017/018217 A1 & CN 107848894 A	1-8
A	JP 2015-204215 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 16 November 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2013-37992 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 21 February 2013, entire text, all drawings (Family: none)	1-8

☐ 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
15 November 2018 (15.11.2018)

Date of mailing of the international search report
27 November 2018 (27.11.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, C01B33/12(2006.01)i, C01G25/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)n

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. H01M10/0562, C01B33/12, C01G25/00, C01G33/00, C01G35/00, H01B1/06, H01M10/052, H01M4/62

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

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	JP 2016-110792 A (国立大学法人信州大学) 2016.06.20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2017-33926 A (セントラル硝子株式会社) 2017.02.09, 全文、全図 & US 2018/0175446 A1, 全文, 全図 & WO 2017/018217 A1 & CN 107848894 A	1-8
A	JP 2015-204215 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.11.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8

☑ 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

15.11.2018

国際調査報告の発送日

27.11.2018

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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3559

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 2013-37992 A (株式会社豊田中央研究所) 2013.02.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8