

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6565950号
(P6565950)

(45) 発行日 令和1年8月28日 (2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日 (2019.8.9)

(51) Int.Cl.		F I		
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	13/00
C O 1 G	33/00	(2006.01)	C O 1 G	33/00
H O 1 M	10/0562	(2010.01)	H O 1 M	10/0562

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-17581 (P2017-17581)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2018-125207 (P2018-125207A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成30年8月9日 (2018.8.9)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成30年8月27日 (2018.8.27)		弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	太田 慎吾
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	神田 太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガーネット型酸化物固体電解質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $(Li_{a1}, A_{a2})La_{3-b}E_bZr_{2-c}M_cO_{12}$ ($5 < a1 < 7$ 、 $0 < a2 < 2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < 1/2 < c < 0.6$) で表されるガーネット型酸化物固体電解質の製造方法であって、

前記一般式の化学量論比となるように前記ガーネット型酸化物固体電解質の原料を準備する工程と、

フラックス原料として $NaCl$ 及び KCl を用いて、当該フラックス原料のモル比を $NaCl : KCl = x : (1 - x)$ と表したときに、 x が $0 < x < 1$ の範囲となるように当該フラックス原料を準備する工程と、

前記工程で準備した固体電解質原料と前記工程で準備したフラックス原料とを混合する工程と、

前記固体電解質原料とフラックス原料の混合物を 1100 未満の温度で加熱する工程、を有するガーネット型酸化物固体電解質の製造方法。

(前記一般式中、 A は Al 及び Ga から選択される少なくとも1種の元素を示し、 E は Ca 及び Sr から選択される少なくとも1種の元素を示し、 M は Nb 及び Ta から選択される少なくとも1種の元素を示す。)

【請求項2】

前記 x が $0 < x < 1$ の範囲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固体電解質の製造方法。

10

20

【請求項 3】

前記 x が $0.1 \leq x \leq 0.8$ の範囲であることを特徴とする、請求項 2 に記載のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法。

【請求項 4】

前記加熱工程において、合成完了後の溶解した混合物中における前記固体電解質の mol 濃度の理論値が 2.5 mol/L 以下となるように、前記固体電解質原料と前記フラックス原料とを混合することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ガーネット型酸化物固体電解質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体リチウム二次電池用の固体電解質として、 Li イオン伝導度が高いなどの特性を有するガーネット型酸化物固体電解質が注目されている。このようなガーネット型酸化物固体電解質は、当該固体電解質の材料とフラックスとを混合して加熱するフラックス法によって製造する技術が知られている。

【0003】

特許文献 1 には、フラックスとして LiOH 等、補助フラックスとして NaCl や KCl 等を使用して、固体電解質原料と共に加熱することによって、ガーネット型固体電解質を得ることができる旨記載されている。また、特許文献 1 の比較例 1 においてフラックスとして NaCl のみを用いて $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の組成式で表されるガーネット型酸化物固体電解質となるように合成した生成物では、結晶面が発達しておらず不純物相が存在する旨記載されている。

20

非特許文献 1 には、フラックスとして LiOH を使用した $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の組成式で表されるガーネット型酸化物固体電解質の製造方法が記載されている。また、非特許文献 1 にはフラックスとして NaCl を使用して $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の組成式で表されるガーネット型酸化物固体電解質となるように合成した生成物では、結晶面の発達が悪く、不純物を含有する旨記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 174659 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Mizuno, Y. et al., Crystal Growth and Design, 2013, 13, 479 - 484

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

しかし、フラックスとして LiOH 等を使用してガーネット型酸化物固体電解質を合成した場合には、最も卑な金属元素であり反応性が高い Li が坩堝成分と反応し、当該反応により坩堝由来成分を含む不純物が、目的とするガーネット型酸化物固体電解質と共に生成される等の問題が生じていた。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、加熱中におけるフラックスと坩堝の反応や、当該反応により混合物中に生じた坩堝成分のガーネット型酸化物固体電解質へのコンタミネーションが抑制されたガーネット型酸化物固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

本発明のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法は、一般式 $(Li_{a_1}, A_{a_2})La_{a_3-b}E_bZr_{2-c}M_cO_{12}$ ($5 < a_1 < 7$ 、 $0 < a_2 < 0.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 0.6$) で表されるガーネット型酸化物固体電解質の製造方法であって、前記一般式の化学量論比となるように前記ガーネット型酸化物固体電解質の原料を準備する工程と、フラックス原料として $NaCl$ 及び KCl を用いて、当該フラックス原料のモル比を $NaCl : KCl = x : (1 - x)$ と表したときに、 x が $0 < x < 1$ の範囲となるように当該フラックス原料を準備する工程と、前記工程で準備した固体電解質原料と前記工程で準備したフラックス原料とを混合する工程と、前記固体電解質原料とフラックス原料の混合物を 1100 未満の温度で加熱する工程、を有する。(前記一般式中、 A は Al 及び Ga から選択される少なくとも 1 種の元素を示し、 E は Ca 及び Sr から選択される少なくとも 1 種の元素を示し、 M は Nb 及び Ta から選択される少なくとも 1 種の元素を示す。)

10

本発明のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法において、前記 x は $0 < x < 1$ の範囲であることが好ましい。

本発明のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法において、前記 x は $0.1 < x < 0.8$ の範囲であることが好ましい。

本発明のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法では、前記加熱工程において、合成完了後の溶解した混合物中における前記固体電解質の mol 濃度の理論値が $2.5 mol / L$ 以下となるように、前記固体電解質原料と前記フラックス原料とを混合することが好ましい。

20

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、加熱工程におけるフラックスと坩堝の反応や、当該反応により混合物中に生じた坩堝成分の目的化合物へのコンタミネーションが抑制された、ガーネット型酸化物固体電解質の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】実施例 1 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

30

【図 2】実施例 2 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 3】実施例 3 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 4】実施例 4 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 5】実施例 5 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 6】実施例 6 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

40

【図 7】実施例 7 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 8】実施例 8 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 9】実施例 9 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 10】実施例 10 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

【図 11】比較例 1 の製造方法で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルである。

50

【図 1 2】ガーネット型酸化物固体電解質の組成と Li イオン伝導率の関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法は、一般式 (Li_{a_1} 、 A_{a_2}) L_{a_3} - b E_{b_1} Zr_{b_2} - c M_{c_1} O_{1_2} ($5 < a_1 < 7$ 、 $0 < a_2 < 0.2$ 、 $0 < b_1 < 0.125$ 、 $0 < c_1 < 0.6$) で表されるガーネット型酸化物固体電解質の製造方法であって、前記一般式の化学量論比となるように当該固体電解質原料を準備する工程と、フラックス原料として NaCl 及び KCl を用いて、当該フラックス原料のモル比を $\text{NaCl} : \text{KCl} = x : (1 - x)$ と表したときに、 x が $0 < x < 1$ の範囲となるように当該フラックス原料を準備する工程と、前記工程で準備した固体電解質原料と前記前記工程で準備したフラックス原料とを混合する工程と、前記固体電解質原料とフラックス原料の混合物を 1100 未満の温度で加熱する工程、を有する。(前記一般式中、 A は Al 及び Ga からより選択される少なくとも 1 種の元素を示し、 E は Ca 及び Sr から選択される少なくとも 1 種の元素を示し、 M は Nb 及び Ta から選択される少なくとも 1 種の元素を示す。)

10

【0011】

本開示の製造方法では、フラックス法を用いてガーネット型酸化物固体電解質(以下、単に固体電解質と称する場合がある。)を製造する。フラックス法とは結晶化合物の結晶成長法の一つであり、結晶成分となる原材料並びに、当該原材料及び目的とする結晶化合物を融点以下の温度で溶解するフラックス(融剤)、を混合して結晶化合物を得る方法である。

20

【0012】

Li 含有化合物をフラックスとして用いて固体電解質を製造する場合、 Li と坩堝成分が加熱中に反応し、当該坩堝成分が混合物中に溶融してしまう場合があった。そのため、以下に代表される問題が生じていた。

第 1 に、溶融した坩堝成分が固体電解質中の Li イオンと置換し、得られる固体電解質の Li イオン伝導率が低下する場合があった。

第 2 に、溶融した坩堝成分が不純物を生成して、当該不純物が得られる固体電解質の Li イオン伝導率を低下させる場合があった。

第 3 に、加熱中にフラックスである Li 含有化合物と坩堝の成分が反応しているため、本来、水に溶解して簡単に除去できるフラックスが水に溶解しにくくなり、固体電解質を分離する作業が困難になる場合があった。

30

また、フラックスとして LiOH を使用する場合には、固体電解質から LiOH を除去するために生じる水溶液は強いアルカリ溶液で環境負荷が高いという問題もあった。

【0013】

ここで、 NaCl や KCl は Li 含有化合物と比較して反応性が低いため、フラックスとして使用しても加熱中に坩堝成分と反応することはほとんどない。また、フラックスの除去廃液として生じる NaCl や KCl の水溶液は中性で環境負荷も低い。

しかし、上述の先行技術文献で示されているように、従来、フラックスを Li 含有化合物から NaCl や KCl に変更すると、結晶性が高く、不純物の少ないガーネット型酸化物固体電解質を合成することはできなかった。

40

【0014】

本開示の製造方法では、目的とする固体電解質の組成を、特定の組成に限定することで、 NaCl 、 KCl 及びこれらの混合物をフラックスとして用いた場合であっても、結晶性が高く、不純物の少ない高品質なガーネット型酸化物固体電解質を得ることが可能となった。

【0015】

以下、本開示のガーネット型酸化物固体電解質の製造工程を、詳細に説明する。

【0016】

[目的とするガーネット型酸化物固体電解質の組成]

50

本開示の製造方法では、目的とする固体電解質の組成を、 $(Li_{a1}, A_{a2})La_{3-b}E_bZr_{2-c}M_cO_{12}$ の一般式で表される組成に限定する。ここで、上記一般式において、 $5 < a1 < 7$ 、 $0 < a2 < 0.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0.125 < c < 0.6$ を満たす。ここで、前記一般式中、AはAl及びGaから選択される少なくとも1種の元素を示し、EはCa及びSrから選択される少なくとも1種の元素を示し、MはNb及びTaから選択される少なくとも1種の元素を示す（以下、当該条件を満たす前記一般式を、単に「本開示の一般式」と称することがある。）。

なお、本開示において、固体電解質とはLiイオン伝導性を有する固体電解質をいう。

【0017】

本開示の製造方法では、合成の目的とする固体電解質を前記本開示の一般式で表される化合物に限定することで、従来の製造方法では使用することができなかったNaClやKClをフラックスとして用いても、高品質なガーネット型酸化物固体電解質を得ることが可能となった。

10

このように、本開示の製造方法で、NaClやKClをフラックスとして用いても、目的とする固体電解質を前記本開示の一般式で表される固体電解質に限定することで、高品質なガーネット型酸化物固体電解質を得ることが可能となった理由は、得られるガーネット型酸化物固体電解質のLiイオン伝導度との関係によって説明することができる。

【0018】

本研究者は、NaClをフラックスとして用いた特許文献1や非特許文献1の条件で、高品質なガーネット型酸化物固体電解質を合成することができないのは、フラックスとしてLiOHよりも融点が約350℃高いNaClを用いたため、反応温度が不十分で合成反応が進行していないためであることを知見した。

20

融点が高いフラックスを使用する場合には、合成反応を進行させる手段として、合成温度を上げることや合成時間を長くすることが一般的ではある。

しかし、Liが存在する反応系においては、加熱温度を1100℃以上にするとLiが蒸発してしまう。そのため、NaClやKClをフラックスとして使用する場合に、Liの蒸発温度を超える合成温度を設定して反応を進行させることができなかった。

【0019】

ここで、フラックス法により固体電解質を製造する場合には、合成反応の進みやすさは、得られる固体電解質中でのLiイオンの拡散速度と関連することが知られている。

30

図12に $Li_{7-2z}La_3(Zr_{2-z}Nb_z)O_{12}$ の組成式で表されるガーネット型酸化物固体電解質結晶のZとLiイオン伝導度の関係を示す。図12に示すように、 $Li_{7-2z}La_3(Zr_{2-z}Nb_z)O_{12}$ の組成を有するガーネット型酸化物固体電解質結晶では、 $0.125 < Z < 0.6$ の範囲において、Liイオン伝導度が高く、特許文献1の比較例1で合成が試みられた $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の組成式（ $Z = 0$ ）で表される固体電解質、及び、非特許文献1で合成が試みられた $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ の組成式（ $Z = 2$ ）で表される固体電解質より、Liイオン伝導度が高い、すなわち、固体電解質中でのLiイオンの拡散速度が速いことが分かる。

そのため、目的とする固体電解質の組成を変更することにより、Liイオン伝導度を高めることができれば、低温でも合成反応が進みやすくなり、LiOHと比較して融点が高いNaClやKClをフラックスとして用いた場合であっても、Liの蒸発温度である1100℃未満で加熱することで結晶化度が高く高品質なガーネット型酸化物固体電解質を得ることができる。

40

【0020】

以下、NaClやKClをフラックスとして用いた場合であっても、AはAl及びGaからより選択される少なくとも1種の元素を示し、EはCa及びSrから選択される少なくとも1種の元素を示し、MはNb及びTaから選択される少なくとも1種の元素を示す一般式 $(Li_{a1}, A_{a2})La_{3-b}E_bZr_{2-c}M_cO_{12}$ （ $5 < a1 < 7$ 、 $0 < a2 < 0.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0.125 < c < 0.6$ ）で表されるガーネット型酸化物固体電解質を目的とすれば、1100℃未満で加熱することで結晶化度が高く高品質なガー

50

ネット型酸化物固体電解質が得られる根拠について説明する。

まず、図12に示すように、 $\text{Li}_{7-z}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-z}\text{Nb}_z)\text{O}_{12}$ の組成を有するガーネット型酸化物固体電解質結晶においては、 $0.125 \leq z \leq 0.6$ の範囲では、 $z = 0.6$ の場合に、最も Li イオン伝導度が低いことが分かる。 M 元素として用いる Nb と Ta では、固体電解質の Li 拡散速度に対する影響に差はないため、この z の数値範囲は、 $\text{Li}_{7-z}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-z}\text{Nb}_z)\text{O}_{12}$ を含む概念である一般式 $(\text{Li}_{a_1}, \text{A}_{a_2})\text{La}_{3-b}\text{E}_b\text{Zr}_{2-c}\text{M}_c\text{O}_{12}$ における c の数値範囲としてそのまま適用可能であると考えられる。

また、一般的に、一般式 $(\text{Li}_{a_1}, \text{A}_{a_2})\text{La}_{3-b}\text{E}_b\text{Zr}_{2-c}\text{M}_c\text{O}_{12}$ の組成を有するガーネット型酸化物固体電解質結晶では、 A 元素である Al 又は Ga によって、 Li を少量置換すると、 Li イオンの拡散速度が向上すること、及び、結晶中では3価の元素より2価の元素の方が Li イオンの拡散への寄与が大きいこと、 E 元素である Ca や Sr によって、 La を置換すると、 Li イオンの拡散速度が向上することが知られている。

以上より、前記一般式 $(\text{Li}_{a_1}, \text{A}_{a_2})\text{La}_{3-b}\text{E}_b\text{Zr}_{2-c}\text{M}_c\text{O}_{12}$ で表される固体電解質の中で、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ の組成のガーネット型酸化物固体電解質が、最も Li イオン伝導度が低いと考えられる。

【0021】

ここで、後述の実施例1において、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ の組成のガーネット型酸化物固体電解質が NaCl のみをフラックスとして使用して、 1000°C で加熱することで結晶化度が高く高品質なガーネット型酸化物固体電解質が得られることが実証された。また、上述のように、 c が 0.125 未満である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($c = 0$)で表される固体電解質は特許文献1の比較例1において、及び、 c が 0.6 を超える $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の組成式 ($c = 2.0$)で表される固体電解質は非特許文献1において、 NaCl をフラックスとして用いた場合には、結晶化度が高く高品質なガーネット型酸化物固体電解質を得ることができないことが記載されている。

【0022】

よって、前記本開示の一般式 $(\text{Li}_{a_1}, \text{A}_{a_2})\text{La}_{3-b}\text{E}_b\text{Zr}_{2-c}\text{M}_c\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型酸化物固体電解質に合成する目的化合物を限定することによって、 1100°C 未満で加熱することで結晶化度が高く高品質なガーネット型酸化物固体電解質が得られると考えられる。

【0023】

本開示の製造方法で合成することを目的とするガーネット型酸化物固体電解質において、 Li イオンの拡散速度は、 Li イオンの結晶格子体積中の濃度と結晶格子の体積と密接な関係があり、この関係を最適化するため、 a_1 は 5.00 を超えて 7.00 未満の範囲であり、 $5.8 \sim 6.75$ の範囲としてもよい。同様に、 a_2 は $0 \sim 0.2$ の範囲である。同様に、 b は $0 \sim 1$ の範囲である。同様に、 c は $0.125 \sim 0.6$ の範囲であり、 $0.125 \sim 0.375$ の範囲としてもよい。

【0024】

一般的に、ガーネット型酸化物固体電解質は、合成温度が高いほど得られる粒子のサイズが大きくなり、粒子径の制御が困難になる。そのため、前記本開示の一般式で表される固体電解質の中でも、加熱温度を低く設定することが可能な (Li イオンの拡散速度が高い)、 $\text{Li}_{6.39}\text{Ga}_{0.12}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、及び、 $\text{Li}_{6.15}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ を目的組成とすることが好ましい。

【0025】

[ガーネット型酸化物固体電解質原料の準備工程]

本開示の製造方法では、前記本開示の一般式の化学量論比となるようにガーネット型酸化物固体電解質の原料を秤量し、準備する。原料ごとの必要量は目的とする固体電解質の化学量論組成から、算出する。

10

20

30

40

50

上述のように従来技術文献ではLi含有化合物を固体電解質原料としてのみではなくフラックスとしても用いるため、目的とする組成の化学量論比を超える過剰なLi含有化合物を使用する。

本開示の製造方法では、リチウム含有化合物をガーネット型固体電解質の原料としてのみ用いることから、化学量論比を過剰に超えるリチウム含有化合物を使用することは無いため、加熱工程におけるリチウム含有化合物と坩堝の反応や、当該反応により生じた坩堝成分の目的化合物へのコンタミネーションを抑制することができる。

【0026】

本開示の製造方法では、固体電解質の原料として、前記本開示の一般式を構成する元素を含有する化合物、すなわち、Li含有化合物、A含有化合物（Al含有化合物及びGa含有化合物）、La含有化合物、E含有化合物（Ca含有化合物及びSr含有化合物）、Zr含有化合物、並びに、M含有化合物（Nb含有化合物及びTa含有化合物）を用いることができる。

10

【0027】

Li含有化合物としては、例えば、LiOH、LiNO₃、Li₂SO₄、及びLi₂O₂等があげられ、比較的低温でも反応しやすい、LiOHを用いてもよい。

Al含有化合物としては、例えば、γ-Al₂O₃、α-Al₂O₃、Al(NO₃)₃及びAl₂(SO₄)₃等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、γ-Al₂O₃を用いてもよい。

Ga含有化合物としては、例えば、Ga₂O₃、Ga(NO₃)₃、及びGa₂(SO₄)₃等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、Ga₂O₃を用いてもよい。

20

La含有化合物としては、例えば、La₂O₃、La(OH)₃、及びLa(NO₃)₃等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、La₂O₃を用いてもよい。

Ca含有化合物としては、例えば、CaO、Ca(CO₃)、及びCa(NO₃)₂等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、CaOを用いてもよい。

Sr含有化合物としては、例えば、SrO、Sr(CO₃)、及びSr(NO₃)₂等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、SrOを用いてもよい。

Zr含有化合物としては、例えば、ZrO₂、Zr(NO₃)₂、及びZr(SO₄)₂等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいであるため、ZrO₂を用いてもよい。

30

Nb含有化合物としては、例えば、Nb₂O₅、Nb₂O₃、及びNbO₂等があげられ、同じく比較的低温でも反応しやすいため、Nb₂O₅を用いてもよい。

Ta含有化合物としては、例えば、Ta₂O₅を用いてもよい。

【0028】

[フラックス原料の準備工程]

本開示の製造方法では、フラックス原料としてNaCl及びKClを用いて、当該フラックス原料のモル比をNaCl：KCl = x：(1 - x)と表したときに、xが0 < x < 1の範囲となるように当該フラックス原料を秤量し、準備する。

フラックスとして、Li含有化合物の代わりにNaCl及びKClを使用するため、加熱工程におけるフラックスと坩堝の反応や、当該反応により混合物中に生じた坩堝成分の目的化合物へのコンタミネーションを抑制することができる。

40

【0029】

上述のように、フラックス法では、固体電解質原料、並びに、当該電解質原料及び得られる固体電解質の融点以下の温度で溶解することができるフラックスを混合して加熱することで結晶化合物を合成する。通常、フラックスの融点や目的とする結晶化合物の特性等を考慮して、加熱温度を設定する。合成反応を進行させるために、フラックスの融点にプラスして目的とする固体電解質の特性に応じて必要となる温度を加算した加熱温度（フラックスの融点 + α）が設定される。

従来技術文献でNaClをフラックスとして合成が試みられたガーネット型酸化物固体

50

電解質はLi拡散速度が低いため、LiOHより融点が高いNaClやKClをフラックスとして用いた場合には、Liの蒸発温度である1100 未満の温度で合成することができなかった。

【0030】

ここで、NaClの融点は800 であるのに対し、KClは775 であり、KClとNaClの混合物では664 まで下げることができるため、KClやKClとNaClの混合物をフラックスとして使用することで、設定する加熱温度を30～150 下げることが可能である。

しかし、特許文献1や非特許文献1でNaClをフラックスとして合成が試みられた固体電解質を合成する場合には、融点が775 であるKClや融点が664 であるKClとNaClの混合物を使用したとしてもLiの蒸発温度である1100 未満の温度では合成反応を進めることはできなかった。

10

【0031】

本開示の製造方法では、目的とする固体電解質を、従来技術文献でNaClをフラックスとして製造が試みられた固体電解質より高いLi拡散速度を有する特定の組成を有する化合物に限定することで、LiOHより融点が高いNaClやKClをフラックスとして使用した場合でも、合成反応を進めることが可能となった。

【0032】

本開示の製造方法では、NaCl若しくはKClを単独で、又は、NaCl及びKClの混合物をフラックスの原料として用いる。すなわち当該フラックス原料のモル比をNaCl：KCl = $x : (1 - x)$ と表したときに、 x が0 $< x < 1$ の範囲となるように当該フラックス原料を準備する。

20

【0033】

上述のように、特定の組成を有するガーネット酸化物固体電解質に限定することで、フラックスとしてNaClを単独($x = 1$)で用いても、Liが蒸発しない上限温度の範囲内において加熱温度を設定することができるが、NaClは融点が800 と高いため、KCl又はNaClとKClの混合物を用いる場合と比較して設定できる下限温度が高い。

また、上述のように固体電解質では、加熱温度が高くなるほど得られるガーネット型固体電解質の粒径が大きくなるため、合成反応が進む下限温度が高く、設定できる加熱温度の幅が狭いNaClを使用する場合には、粒径の制御が困難である場合がある。なお、上述したように、上限温度はLiの蒸発温度である1100 未満の温度である。

30

【0034】

NaClを単独で使用するよりも融点が低くなるように、 x を0 $< x < 1$ の範囲として、フラックスとしてKCl、又は、NaCl及びKClの混合物を用いることで、合成反応が進む下限温度を下げる事が可能となる。そのため、設定できる加熱温度の幅が増し、得られるガーネット型固体電解質の粒径を制御することが容易となる。

0.1 $< x < 0.8$ の範囲とすると、NaCl及びKClの混合物の融点をKClの融点である775 より低くすることができるため、設定できる加熱温度の幅をさらに広げることができる。特に、 $x = 0.5$ とすると、フラックスの融点は664 となることから、設定できる加熱温度の幅が極めて広い。

40

【0035】

[固体電解質原料とフラックス原料の混合工程]

本開示の製造方法では、前記工程で準備した固体電解質原料と前記工程で準備したフラックス原料とを混合する。

上述のように、主たるフラックスの原料として多量のNaClやKClを使用すると、フラックス中のNaイオンやKイオンが、固体電解質中のLiイオンと置換してしまうことが想定されていた。

しかしながら、本開示の製造方法においては、上記想定に反し、フラックスとして多量のNaClやKClを使用しても、フラックス中のNaイオンやKイオンが、固体電解質

50

中の Li イオンと置換されることはなかった。

【0036】

本開示の製造方法において、目的とする固体電解質を合成することができれば、前記固体電解質原料と前記フラックス原料の混合比に特に制限は無いが、前記加熱工程において、合成完了後の溶解した混合物中における前記固体電解質の mol 濃度の理論値が 2.5 mol/L を超えると、フラックスが少なすぎるため、溶質を十分に溶解できない、結晶性の高い固体電解質が成長しなくなる等のおそれがある。

また、合成完了後の溶解した混合物中における固体電解質の濃度が 0.5 mol/L 未満であると、フラックスが多すぎるため、目的とする組成の固体電解質が得られない、収量が少ないため生産効率が悪い、又は結晶が十分に発達しなくなる等のおそれがある。

本工程においては、合成完了後の溶解した混合物中における固体電解質の濃度が $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることがより好ましい。

【0037】

目的とする酸化物固体電解質の構造や組成等に影響しない程度に、前記原料や前記フラックス原料以外に他の成分が混入していても良いが、他の成分の混入は可能な限り少なくしてもよい。純度の高いガーネット型の酸化物固体電解質を得るために、各原料は純度が高いものであるであってもよく、 98% 以上の純度であることが好ましく、 99% 以上の純度であってもよい。

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

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

【0038】

〔固体電解質原料とフラックス原料の混合物の加熱工程〕

本開示の製造方法においては、反応中に Li が蒸発することを防ぐために前記混合物を 1100 未満の温度で加熱する。上述のように、目的とする固体電解質の組成を、特定の組成に限定することで、 NaCl 、 KCl 及びこれらの混合物をフラックスとして用いた場合であっても、結晶性が高く、不純物の少ない高品質なガーネット型酸化物固体電解質を 1100 未満の温度で合成することが可能となった。

加熱温度の下限値は、結晶化度の高い固体電解質が得られれば特に制限はなく、通常、使用するフラックスの融点以上の温度に設定することができる。固体電解質の粒子径の制御を容易にするために、加熱温度を 960 以下とすることが好ましく、 850 以下とするとさらに好ましい。

また、加熱時間についても、結晶化度の高いガーネット型酸化物固体電解質が得られれば特に制限はなく、 $1 \sim 40$ 時間であることが好ましく、 10 時間程度であるとさらに好ましい。

なお、本開示の製造方法において、ガーネット型酸化物固体電解質の結晶化度の指標としては、XRD パターン中の任意のピークの半値幅を用いることができる。すなわち、ガーネット型酸化物固体電解質の XRD パターン中の任意のピークの半値幅が 1 以下であれば、そのガーネット型酸化物固体電解質の結晶性は十分に高い。また、XRD パターン中の任意のピークの半値幅は、 0.5 以下であってもよい。

【0039】

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

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

10

20

30

40

50

ザ加熱等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

[その他の工程]

加熱工程終了後、るつばごと反応混合物を放熱し冷却する。

通常、水溶液を用いて反応混合物中のフラックスである NaCl や KCl を溶解する。本開示の製造方法では、フラックスとして LiOH を使用しないため、フラックスを除去する工程で、環境負荷が高い溶液を排出することはない。

【 0 0 4 1 】

< 本開示の製造方法で得られるガーネット型酸化物固体電解質 >

以下、本開示の製造方法で得られるガーネット型酸化物固体電解質について説明する。

本開示の製造方法で得られるガーネット型酸化物固体電解質は結晶性が十分に高く、ガーネット型酸化物固体電解質中の Li イオンが坩堝由来の成分にほとんど置換されておらず、また、坩堝由来成分を含有する不純物もほとんど含有しない。

本発明の製造方法で得られるガーネット型酸化物固体電解質は立方晶系の結晶構造を持ち格子定数 () は $12.30 \sim 12.98$ の範囲にあることが好ましい。

また、本発明の製造方法で得られるガーネット型酸化物固体電解質は、縦、横、及び奥行きのうち少なくとも一辺の長さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上 1mm 以下の粒子であることが好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

< ガーネット型酸化物固体電解質の製造 >

[実施例 1]

$\text{Li}_{6.4} \text{La}_3 \text{Zr}_{1.4} \text{Nb}_{0.6} \text{O}_{12}$ の組成のガーネット型酸化物固体電解質が得られるように、原料である LiOH (シグマ アルドリッチ社製)、 La_2O_3 (株式会社高純度化学研究所製)、 ZrO_2 (株式会社高純度化学研究所製)、及び Nb_2O_5 (株式会社高純度化学研究所製) が mol 比で、 $12.8 : 3.0 : 1.4 : 0.6$ となるように秤量した。

また、フラックス原料である NaCl (株式会社高純度化学研究所製) は、準備した固体電解質原料総質量の 2.8 倍の質量となるように秤量した。このように、フラックスである NaCl の質量が準備した固体電解質原料の総質量の 2.8 倍となるように混合した場合には、加熱工程において、合成完了後の溶解した混合物中における固体電解質の濃度が 2mol/L となる。

前記の各原料とフラックスは、遊星ボールミル (商品名 : P - 5、フリッチュ社製) を用いて乾式で混合した。

前記原料とフラックスの混合物 13g を容量 50mL の Al_2O_3 製の坩堝 (株式会社ニッカトー製) に入れ、電気炉 (商品名 : KDF、アズワン株式会社製) を用いて、 1000 で 10 時間加熱した。

室温まで冷却後、るつば中に 5mol/L の LiOH 水溶液を 200mL 加えフラックスである NaCl を溶解した。

当該フラックスや酸化物固体電解質等を含む溶液を濾過することで、ガーネット型酸化物固体電解質を分離回収し、実施例 1 のガーネット型酸化物固体電解質を得た。

【 0 0 4 4 】

[実施例 2 ~ 10]

以下の表 1 に記載の条件に従って、変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施例 2 ~ 10 のガーネット型酸化物固体電解質を得た。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

【表 1】

	目的組成	固体電解質原料						フラックス原料 (X)	固体電解質 濃度(mol/L)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)	粒子径 (μm)	SEM観察 不純物
		Li源	Al源	La源	E源	Zr源	M源						
実施例1	$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	1000	10	5.8	なし
実施例2	$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl, KCl(0.5)	2	800	20	1.0	なし
実施例3	$\text{Li}_{0.4}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	5.6	なし
実施例4	$\text{Li}_{0.75}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	5.6	なし
実施例5	$\text{Li}_{0.75}\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	1	960	20	5.6	なし
実施例6	$\text{Li}_{0.28}\text{Ga}_{0.04}\text{La}_{0.72}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$	LiOH	Ga_2O_3	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	6.4	なし
実施例7	$\text{Li}_{0.15}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_{0.75}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	LiOH	Ga_2O_3	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	6.4	なし
実施例8	$\text{Li}_{0.35}\text{Ga}_{0.12}\text{La}_{0.72}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	LiOH	Ga_2O_3	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	6.4	なし
実施例9	$\text{Li}_{0.28}\text{Al}_{0.04}\text{La}_{0.72}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$	LiOH	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	7.1	なし
実施例10	$\text{Li}_{0.15}\text{Al}_{0.2}\text{La}_{0.75}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	LiOH	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	La_2O_3	-	ZrO_2	Nb_2O_5	NaCl(1)	2	960	20	7.1	なし
比較例1	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_7\text{O}_{12}$	LiOH	-	La_2O_3	-	ZrO_2	-	LiOH	2	1000	10	7.5	あり

10

【0046】

[比較例1]

製造するガーネット型酸化物固体電解質の組成が $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_7\text{O}_{12}$ となるように、原料兼フラックスである LiOH（シグマ アルドリッチ社製）、並びに原料である La_2O_3 （株式会社高純度化学研究所製）及び ZrO_2 （株式会社高純度化学研究所製）が mol 比で、140：3：2 となるように秤量した。このような割合で混合した場合には、化学量論比以上の LiOH がフラックスとして働くため、加熱工程において、合成完了後の溶解した混合物中における固体電解質の濃度は 2 mol/L となる。

前記のように秤量して準備した各成分を、遊星ボールミル（商品名：P-5、フリッチュ社製）を用いて乾式で混合した。前記原料とフラックスの混合物 13 g を容量 50 mL の Al_2O_3 製のるつぼ（株式会社ニッカトー製）に入れた。

20

混合物の入った前記るつぼを、電気炉（商品名：KDF、アズワン株式会社製）を用いて、1000 で 10 時間加熱した。

室温まで冷却後、るつぼ中に蒸留水 200 mL を加えフラックスである LiOH を溶解した。

当該フラックスや酸化物固体電解質を含む溶液を濾過することで、ガーネット型酸化物固体電解質を分離し、比較例1のガーネット型酸化物固体電解質を回収した。

【0047】

< X線結晶回折 (XRD) 測定 >

実施例1～10、及び比較例1で得られたガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルは、XRD 測定装置（商品名：SmartLab、株式会社リガク製）による $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折測定によって得た。Ar ガスの不活性雰囲気、スキャンスピードは $5^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅は 0.01° として、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲で測定した。

30

【0048】

< 電子顕微鏡観察 >

実施例1～10、及び比較例1で得られたガーネット型酸化物固体電解質を試料室にセットし、走査型電子顕微鏡 (SEM)（商品名：JSM7500、日本電子株式会社製）を用いて加速電圧 15 kV にて、倍率 100～6000 倍で観察を行った。

40

【0049】

< 評価結果 >

実施例1～10のガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルを図1～10に示す。また、比較例1のガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルを図11に示す。

表1に示すように、比較例1の固体電解質の SEM 観察画像では、得られたガーネット型酸化物固体電解質粒子の周辺に、不純物が確認された。

図11に示すように、比較例1のガーネット型酸化物固体電解質の XRD スペクトルには、目的とした $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_7\text{O}_{12}$ に帰属可能なスペクトル以外にも、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_x$ や LiAlO_2 のスペクトルが確認されたことから、比較例1の固体電解質の SEM 観察画像で確認された不純物は $\text{LiAl}_2(\text{OH})_x$ や LiAlO_2 であると考え

50

られる。これらの不純物は、フラックスである LiOH とるつば素材の Al_2O_3 の反応により、 Al イオンが混合物中に溶解した結果生じた不純物であると考えられる。

【0050】

これに対して、表1に示すように、実施例1～10のガーネット型酸化物固体電解質のSEM観察画像では、目的とする固体電解質粒子がのみ観察され、比較例で観察された不純物は確認されなかった。また、図1～10に示すように、実施例1～10のガーネット型酸化物固体電解質のXRDスペクトルには、目的としたガーネット型固体電解質に帰属可能なスペクトルのみが確認され、比較例1で確認された不純物のスペクトルはほとんど認められなかった。

このように、フラックス原料として NaCl や KCl を使用して製造した実施例1～10のガーネット型酸化物固体電解質では、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_x$ や LiAlO_2 の不純物が確認されないことから、加熱工程で、坩堝成分であるの Al の溶出がほとんど無いと考えられる。

【0051】

従来、 NaCl や KCl をフラックス原料として使用してガーネット型酸化物固体電解質を製造する方法は知られていなかったが、実施例1～10の製造方法では、 Li イオン伝導度が $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である組成のガーネット型酸化物固体電解質を目的化合物として合成することで、 NaCl や KCl をフラックス原料として使用しても、ガーネット型酸化物固体電解質を製造が可能となった。

上述のように、前記一般式 $(\text{Li}_{a_1}, \text{A}_{a_2})\text{La}_{3-b}\text{E}_b\text{Zr}_{2-c}\text{M}_c\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型酸化物固体電解質であれば、実施例1～10で製造した固体電解質の中で、最も Li イオン伝導度が低い $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{12}$ (実施例1～3) よりも、 Li イオン伝導度が高いため、 NaCl や KCl をフラックス原料として使用しても、1100 未満の温度で加熱することによって結晶性が高いガーネット型酸化物固体電解質を製造することが可能であると考えられる。

【0052】

また、表1に示すように、電子顕微鏡観察によって確認された実施例2で得られた固体電解質の粒子径は $1.0 \mu\text{m}$ であり、実施例1で得られた固体電解質の粒子径 $5.8 \mu\text{m}$ と比較して、小さかった。 NaCl と KCl を等量混合したフラックス原料を使用した実施例2では、 NaCl のみをフラックス原料として使用した実施例1より、200 低い加熱温度 (800) でガーネット型酸化物固体電解質を製造することが可能であり、且つ、得られる固体電解質の粒子径を小さくすることができると明らかとなった。

【0053】

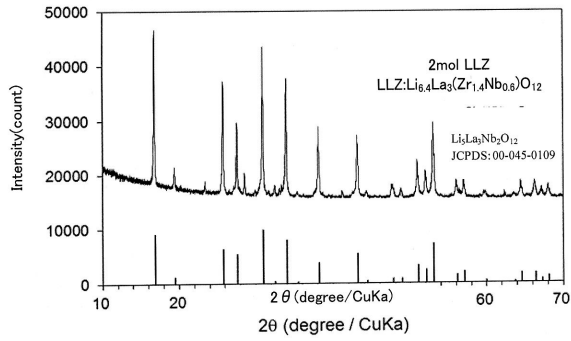
以上の結果より、本開示のガーネット型酸化物固体電解質の製造方法では、目的とする化合物を特定の組成を有するガーネット型酸化物固体電解質とすること、フラックスとして NaCl 、 KCl 、及び NaCl と KCl の混合物を使用することによって、加熱工程におけるフラックスと坩堝の反応や、当該反応により生じた坩堝成分の目的化合物へのコンタミネーションが抑制された、結晶化度が高いガーネット型酸化物固体電解質が得られることが明らかとなった。

10

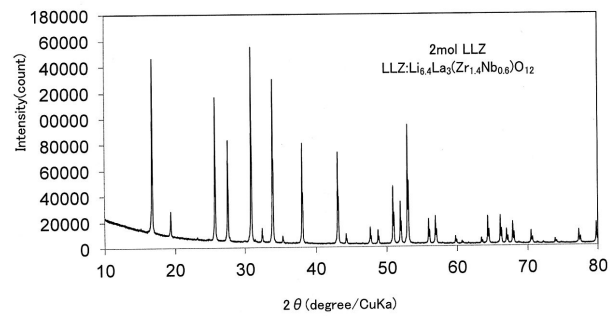
20

30

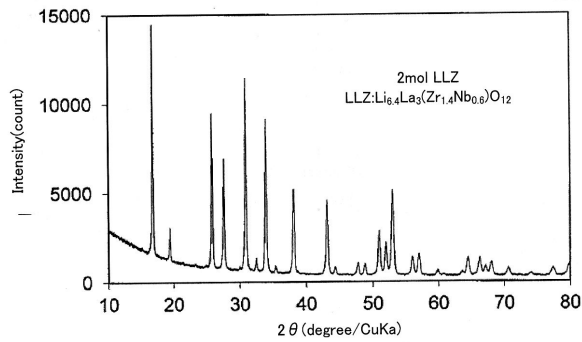
【 図 1 】



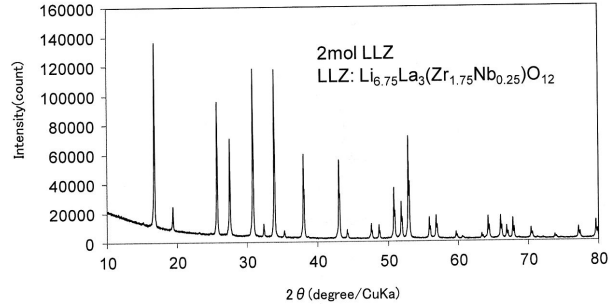
【 図 3 】



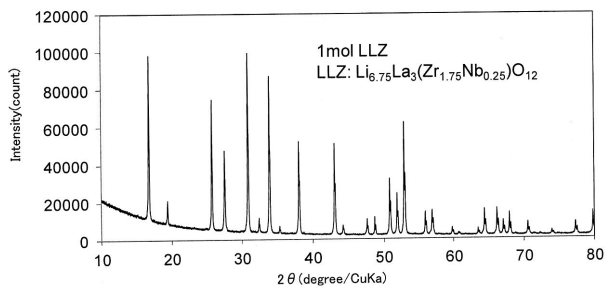
【 図 2 】



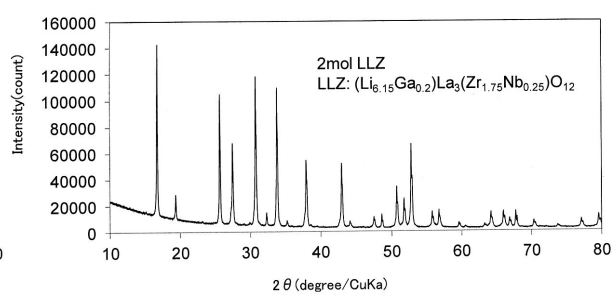
【 図 4 】



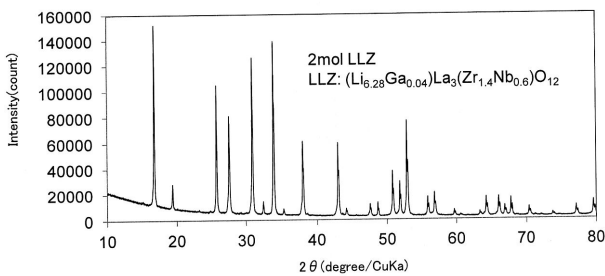
【 図 5 】



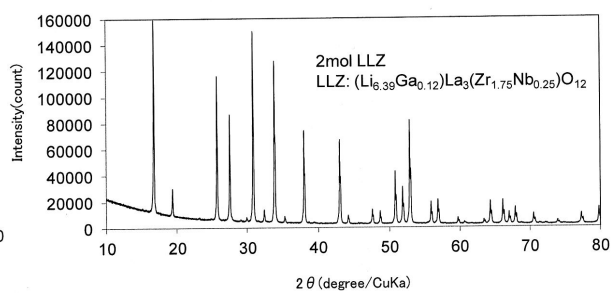
【 図 7 】



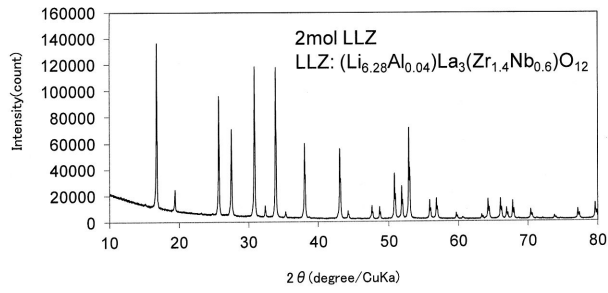
【 図 6 】



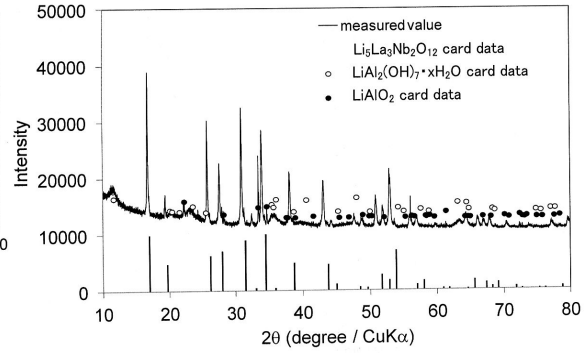
【 図 8 】



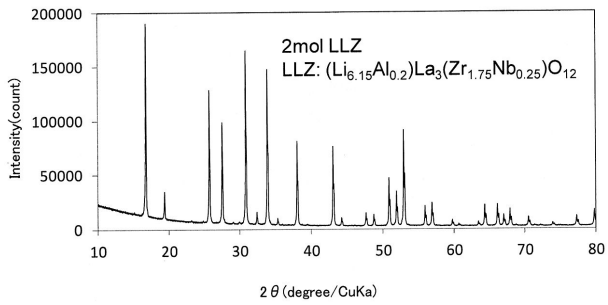
【図 9】



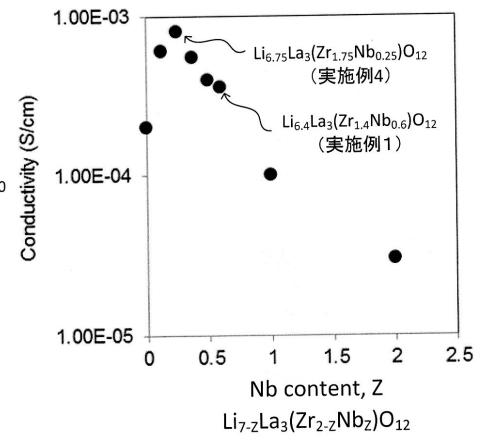
【図 11】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 3 7 9 9 2 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 3 9 6 2 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 7 2 2 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 B	1 3 / 0 0
C 0 1 G	3 3 / 0 0
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 2