

(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8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/130622 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01B 1/06 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) H01B 1/08 (2006.01)
C01G 35/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088767
- (22) 国際出願日: 2016年12月26日(26.12.2016)
- (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 2016-016060 2016年1月29日(29.01.2016) JP
特願 2016-016061 2016年1月29日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片岡 邦光(KATAOKA Kunimitsu); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5事業所 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 高森 千佳(TAKAMORI Chika); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5事業所 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 石崎 晴朗(ISH-

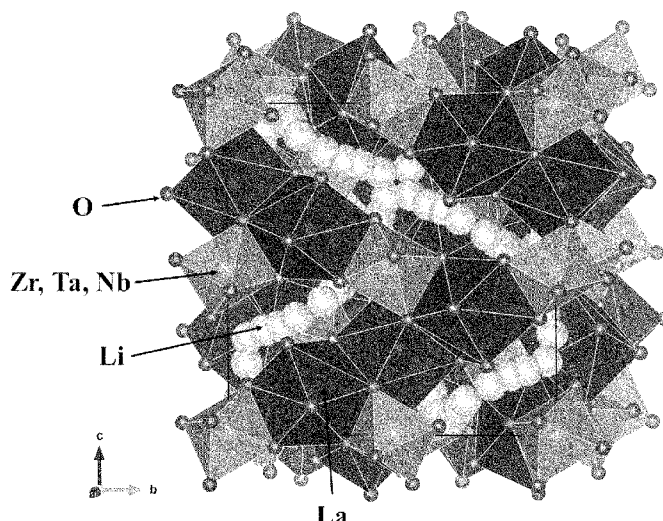
IZAKI Haruo); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5事業所 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 秋本 順二(AKIMOTO Junji); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5事業所 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE MATERIAL AND ALL SOLID LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電解質材料および全固体リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: Provided is a solid electrolyte material having high density and ion conductivity, and an all solid lithium ion secondary battery in which this solid electrolyte material is used. The solid electrolyte material has a relative density of 99% or greater, belongs to a cubic system, and has a garnet-related structure, the chemical composition being represented by $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 1, 0.2 \leq x+y \leq 1$). This solid electrolyte material has a lithium ion conductivity of $1.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ or greater. Also, with this solid electrolyte material, the lattice constant a is such that $1.28 \text{ nm} \leq a \leq 1.30 \text{ nm}$, and lithium ions occupy only for two or more 96h sites within the crystalline structure. The all solid lithium ion secondary battery has a positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte, and the solid electrolyte comprises this solid electrolyte material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/130622 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

密度とイオン伝導率が高い固体電解質材料と、この固体電解質材料を用いた全固体リチウムイオン二次電池を提供する。固体電解質材料は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) で表され、相対密度が 99% 以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する。この固体電解質材料は、リチウムイオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。また、この固体電解質材料は、格子定数 a が $1.28 \text{ nm} \leq a \leq 1.30 \text{ nm}$ であり、リチウムイオンが結晶構造内の 2 つ以上の 96h 席のみを占有する。全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質がこの固体電解質材料から構成されている。

明 細 書

発明の名称：

固体電解質材料および全固体リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、密度とイオン伝導率が高い固体電解質材料と、この固体電解質材料を用いた全固体リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、ニッカド電池やニッケル水素電池などの二次電池と比較してエネルギー密度が高く、高電位で作動させることができる。このため、携帯電話やノートパソコンなどの小型情報機器に広く用いられている。また、リチウムイオン二次電池は、小型軽量化が図りやすいため、ハイブリット自動車や電気自動車用の二次電池としての需要が高まっている。自動車用等の用途では高い安全性が要求されるため、可燃性の電解液を使用しない全固体リチウムイオン二次電池の研究開発が行われている。全固体リチウムイオン二次電池に用いられる固体電解質には、高いイオン伝導率が要求される。

[0003] 立方晶ガーネット関連型構造を有する材料は高いイオン伝導率を有することが報告されている（特許文献1）。そして、この構造を有する材料の研究開発が進められている。特に、化学組成 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ の材料は $x=0.25$ 付近で、化学組成 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ の材料は $x=0.5$ 付近で高いリチウムイオン伝導率を有していることが報告されている。

[0004] 高いリチウムイオン伝導率の実現には、粒界抵抗や界面抵抗を極力低減させる必要がある。このため、固体電解質は、高密度な成型体である固体材料から構成されることが望ましい。また、高密度な成型体である固体材料は、充放電過程で正負極間での短絡が防止でき、薄片化が可能であるため、全固体リチウムイオン二次電池の将来的な小型化に可能性を与える。しかしなが

ら、これらの立方晶ガーネット関連型構造を有する材料は難焼結性であり、高密度な成型体の作製が困難であることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-195373号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：J.Awaka, N.Kijima, H.Hayakawa, J.Akimoto, Journal of Solid State Chemistry, 182, P2046-2052 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高密度のリチウム固体電解質材料およびその製造方法と、このリチウム固体電解質材料を固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池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

[0008] 本発明者らは、結晶体の製造方法を工夫することで、粒界が存在しない高密度の $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ 結晶が得られると考えた。しかし、リチウム含有ガーネット結晶体を含むガーネット関連型構造が溶融する高温で原料を加熱すると、リチウムが揮発してリチウム欠損となり、ランタンジルコニウム酸化物に分解してしまう。つまり、目的とするリチウム含有ガーネット単結晶と同じ組成の原料を、一般的な育成速度の4 mm/h程度で育成すると、育成部分が高温で溶融している時間が長いためリチウムが揮発し、リチウム含有ガーネット単結晶ではなくランタンジルコニウム酸化物単結晶が得られた。また、揮発する成分を含む系を溶融法で育成させると、揮発した気体が溶融部分で停滞して育成が安定しない。

[0009] これらの問題があるため、ガーネット関連型構造を有する単結晶のFZ法やCZ法による育成はこれまで行われていなかった。そして、溶融するまで

温度を上昇させたときのガーネット関連型構造の相は報告されていなかった。本発明者らは、原料の混合試料を高温で溶融し冷却する $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶の製造方法について鋭意検討した。

[0010] その結果、適切なリチウム量と育成速度を組み合わせることで、リチウムの揮発によるランタンジルコニウム酸化物の生成を抑制できることがわかった。さらに、原料の混合試料を高速で回転させて、揮発気体を溶融部に停滞させることなく、溶融部から早期に放出することで、単結晶育成が安定化できることを見出した。そして、高密度のガーネット関連型構造の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶が育成できること、この $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶が機械的に薄片化できることを確認して、本発明を完成させた。

[0011] 本発明の固体電解質材料は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x+y \leq 1$) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する。 $x=0$ であっても、すなわちTaが含まれていなくてもよい。

[0012] また、本発明者らは、多結晶 $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x+y \leq 1$, $1 < z \leq 2$) を棒形状に成形した後、赤外集光加熱を用いたFZ法によって、この多結晶を溶融・急冷することで、高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶の高密度ロッドが作製できることを見出した。この高密度ロッドは高強度であるため、意図しない折損等が起こりにくく、ダイヤモンドカッターなどで容易に切断することができる。この高密度ロッドの切断によって、厚さ0.1mm程度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶の薄片が作製できることも合わせて見出した。

[0013] 本発明の固体電解質材料の製造方法は、化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x+y \leq 1$, $1 < z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を溶融して単結晶育

成させる溶融部を形成し、移動速度8 mm/h以上で溶融部を移動して単結晶育成させ、化学組成が $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する固体電解質材料を製造する。

[0014] 本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質が本発明の固体電解質材料から構成されている。

発明の効果

[0015] 本発明の固体電解質材料は、リチウムイオンの占有位置が従来のガーネット関連型構造と異なる新規なガーネット関連型構造を有するものであり、高い密度とイオン伝導率を有する。本発明の固体電解質材料を固体電解質として用いることにより、高性能の全固体リチウムイオン二次電池が得られる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶の外観写真。

[図2]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折パターン。

[図3]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折装置による00Lスキャン。

[図4]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折装置によるOKL (K=L) スキャン。

[図5]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶のガーネット関連型構造の模式図。

[図6]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶のナイキストプロット。

[図7]実施例1で得られた $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{12}$ 単結晶の粉末X線回折パターン。

[図8]実施例2で得られた $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{12}$ 単結晶の外

観写真。

[図9]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折パターン。

[図10]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折装置による00Lスキャン。

[図11]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶の単結晶X線回折装置によるOKL (K=L) スキャン。

[図12]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶のガーネット関連型構造の模式図。

[図13]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶のナイキストプロット。

[図14]実施例2で得られた $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 単結晶の粉末X線回折パターン。

[図15]実施例3で作製した全固体リチウムイオン二次電池の模式図。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の固体電解質材料、固体電解質材料の製造方法、および全固体リチウムイオン二次電池について、実施形態と実施例に基づいて詳細に説明する。なお、重複説明は適宜省略する。

[0018] 本発明の実施形態に係る固体電解質材料であるリチウム含有ガーネット結晶は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) で表され、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する。ガーネット関連型構造とは、結晶系が立方晶で、結晶構造の対称性が空間群 $Ia-3d$ に属し、YAGなどに代表される一般式 $\text{C}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ で表されるガーネット構造のうち、Oと四面体配位をとるBサイトが非占有で空隙になっており、その代わりに結晶構造中の空隙をLiが占有している結晶構造である。

[0019] 本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶のうち、Taを含まない結晶 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($y \neq 0$) は、AサイトをLaが、Cサイトを

をZrおよびNbが、空隙をLiがそれぞれ占有する結晶構造を備えている。本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体のうち、Taを含む結晶体 $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($x, y \neq 0$) は、AサイトをLaが、CサイトをZr、Ta、およびNbが、空隙をLiがそれぞれ占有する結晶構造を備えている。

[0020] 本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体では、これまでに報告されているガーネット関連型構造と空隙のLiの位置が異なる。すなわち、従来報告されているガーネット関連型構造では、2種類のリチウムイオンがあり、リチウムイオンの占有サイトは、ワイコフ位置で示すと、1種類の24dサイトと1種類の96hサイトである。これに対して、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体が有するガーネット関連型構造では、2種類の96hサイトである。したがって、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体は、従来のガーネット関連型構造とは異なる新規な結晶構造を有する。

[0021] なお、ワイコフ位置は、結晶構造の等価位置の集合を表す表記法で、多重度といわれる結晶構造内における等価点の数と、対称性が最も高い位置からアルファベット順に割り振られるワイコフ記号とから構成されている。本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体が有する結晶構造は、空間群 $Ia-3d$ で表すことができる。実際に本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体の単結晶X線回折測定を行うと、後述する図3、図4、図10、および図11に示すように、空間群 $Ia-3d$ の禁制反射位置に、非常に弱い回折スポットが観測される。

[0022] 図3および図10では002反射と006反射が、図4および図11では011反射、033反射、055反射、および077反射が禁制反射に該当する。これらの結果は、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体が有する結晶構造が、より対称性の低い空間群であることを示唆している。しかし、この単結晶X線回折測定で検出できる強度が非常に小さいため、結晶構造解析に反映させることは困難である。

[0023] 禁制反射とは、X線および粒子線の回折現象において、結晶構造因子が0

であるために反射強度が0となるようなブラッグ条件を満たすブラッグ反射である。禁制反射は、結晶構造の対称性、すなわち空間群により決定できる。結晶構造因子とは、結晶からの回折波の振幅と位相を与えるもので、結晶構造中の原子の種類と位置により決定される。

[0024] 本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶では、前述のように、リチウムイオンサイトが従来のガーネット関連型構造と異なり、リチウムイオン間の距離が短くなっている。リチウム含有ガーネット結晶は、リチウムイオン間の距離が近いほど拡散距離も短くなり、結果としてリチウムイオン伝導率が向上する。したがって、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶は、リチウムイオン固体電解質材料として有利である。

[0025] 本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶は、相対密度が99%以上である。相対密度は、作製した薄片の外形を測定し、見かけの体積を算出して、測定質量から計算した見かけの密度を、単結晶X線構造解析結果から得られる真密度で割ることによって算出する。本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶は、相対密度が高いほど好ましく、相対密度が100%であることが特に好ましい。なお、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶は、結晶ドメインが全て同一方向を向いている必要がない。また、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶はイオン伝導率が高い。具体的には、リチウムイオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である。また、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶の格子定数 a は、 $1.28 \text{ nm} \leq a \leq 1.30 \text{ nm}$ であることが好ましい。

[0026] 結晶ドメインが同一方向に揃っている割合が高いリチウム含有ガーネット結晶は、単結晶を用いたX線回折測定において、回折スポットが明瞭な点として観測される。実験で作製され、結晶ドメインの向きが揃っていない立方晶 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶の試料は、X線回折測定において、回折スポットが繁雑になったり、様々なドメインからの回折が重なり合って、リング状に近い回折スポットになったりする。一般にFZ法では、原料の溶融部を 110 mm/h で移動させて結晶を作製する。このよう

に溶融部の冷却速度が速すぎるため、必ずしも試料内で結晶ドメインの向きが均一になるように育成できない。

[0027] 多結晶は相対密度を上げることが困難である。このため、交流インピーダンス測定では、多結晶中の多くの空隙が測定結果に反映される。例えば、報告されている $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ の多結晶では、交流インピーダンス測定によるナイキストプロットが、結晶粒界による抵抗成分と材料自体の抵抗成分の2つの抵抗成分を示す（非特許文献1参照）。これに対して、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶のナイキストプロットは、後述する図6および図13に示すように、結晶粒界による抵抗成分を示さず、材料自体の抵抗成分のみを示す。また、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶は、単結晶を用いたX線回折測定、中性子回折測定、または電子回折測定において、回折パターンに回折スポットがリング状で現れることがある。

[0028] 本発明者らは、目的の固体電解質材料の組成比よりリチウムを過剰に含む混合原料を高温で溶融し冷却すると、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) の単結晶が得られることを見出した。立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する単結晶をFZ法で育成する場合は、通常、試料棒を20rpm以下で回転させ、下降速度2mm/h程度で下降させる。しかし、この条件では $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) に空隙が入り、高密度の結晶が作製できない。

[0029] 空隙がない結晶を作製するために、棒形状の原料を高速回転させながら、移動速度8mm/h以上で原料の溶融部を下降させて、この溶融部を高速で冷却する。得られた高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) の結晶のロッドは、ダイヤモンドカッターなどで任意の厚さに切断できる。また、本実施形態の高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) の結晶は、高温でリチウムが揮発するこ

とを考慮して、化学組成 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の各金属の化学量論比よりもリチウムを増量した混合原料を溶融することによって製造する。

[0030] 本発明の固体電解質材料は、化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$ 、 $1 < z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を溶融して単結晶成長させる溶融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で溶融部を移動させながら、移動方向と平行な中心軸を中心として、溶融部を高速回転させることによって製造できる。

[0031] このように、単結晶成長させる溶融部が速度 8 mm/h 以上で移動でき、移動方向と平行な中心軸を中心として、溶融部を高速回転できる製造方法であれば、FZ法の外、チョクラルスキー (Czochralski: CZ) 法、ブリッジマン法、ペDESTAL法などを用いても本実施形態の高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶が育成できる。製造したい $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶の大きさや形状等に応じて、これらの中から適切な製法を選択すればよい。

[0032] FZ法によって、相対密度が100%である $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶、すなわち本来の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の単結晶が製造できる。相対密度が100%である $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶は、リチウムイオン伝導性が特に優れている。高速回転としては、回転速度 30 rpm 以上の回転が好ましい。

[0033] FZ法によって本実施形態の固体電解質材料を製造する場合には、棒形状の原料を長手方向と垂直な面で高速回転させながら溶融し、この原料の溶融

部を長手方向に移動することによって結晶を育成する。溶融部の移動速度を 8 mm/h 以上と速くすることによって、リチウムの揮発に伴う原料の分解を抑えられる。この溶融部の移動速度は 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下であることが好ましい。また、溶融部ではリチウムが揮発しようとして気泡が発生するが、棒形状の原料の回転速度を 30 rpm 以上と速くすることによって、気泡を取り除くことができる。原料の回転速度は 30 rpm 以上 60 rpm 以下であることが好ましい。原料の溶融および溶融部の移動は乾燥空気雰囲気で行うことが好ましい。

[0034] こうして、相対密度が99%以上である $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶が製造できる。相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶の育成を例に、本実施形態の固体電解質材料の製造方法を説明する。

[0035] まず、棒形状の原料を以下のようにして作製する。はじめに、高温でリチウムが揮発することを考慮して、リチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物、タンタル化合物、およびニオブ化合物を $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} : \text{Ta} : \text{Nb}$ が $(7-x-y)z : 3 : 2-x-y : x : y$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$ 、 $1 < z \leq 2$) の物質比（いわゆるモル比）となるように秤量する。

[0036] リチウム化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に制限されず、 Li_2O などの酸化物、 Li_2CO_3 などの炭酸塩等が挙げられる。ランタン化合物としては、ランタンを含有するものであれば特に制限されず、 La_2O_3 などの酸化物、 $\text{La}(\text{OH})_3$ などの水酸化物等が挙げられる。ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムを含有するものであれば特に制限されず、 ZrO_2 などの酸化物、 ZrCl_4 などの塩化物等が挙げられる。タンタル化合物としては、タンタルを含有するものであれば特に制限されず、 Ta_2O_5 などの酸化物、 TaCl_5 などの塩化物等が挙げられる。ニオブ化合物とし

ては、ニオブを含有するものであれば特に制限されず、 Nb_2O_5 などの酸化物、 $NbCl_5$ などの塩化物等が挙げられる。

[0037] また、リチウム、ランタン、ジルコニウム、タンタル、およびニオブの中から選択される二種類以上からなる化合物を用いて、 $Li : La : Zr : Ta : Nb$ が $(7 - x - y) z : 3 : 2 - x - y : x : y$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x + y \leq 1$, $1 < z \leq 2$) のモル比となるように秤量してもよい。このような二種類以上からなる化合物としては、 Li_2ZrO_3 などのリチウムジルコニウム酸化物、 $LiTaO_3$ などのリチウムタンタル酸化物、 $LiNbO_3$ などのリチウムニオブ酸化物、 $La_2Zr_2O_7$ などのランタンジルコニウム酸化物、 $LaTaO_4$ などのランタンタンタル酸化物、 $LaNbO_4$ などのランタンニオブ酸化物等が挙げられる。

[0038] つぎに、秤量した各化合物を混合する。混合方法は、これらの各化合物を均一に混合できる限り特に限定されず、例えばミキサー等の混合機を用いて湿式または乾式で混合すればよい。そして、得られた混合物をふた付きルツボに充填した後、 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは 850°C で仮焼成することで原料となる粉末が得られる。なお、一度仮焼成した原料を、再度、粉碎、混合し、焼成することを繰り返すとさらに好ましい。

[0039] つぎに、成型しやすくするために、得られた原料粉末を粉碎して粒子サイズを細かくする。粉碎方法は、粉末を微細化できる限り特に限定されず、例えば、遊星型ボールミル、ポットミル、ビーズミル等の粉碎装置を用いて湿式または乾式で粉碎すればよい。そして、得られた粉碎物をラバーチューブに充填した後、静水圧プレスを行って棒状に成型する。つぎに、得られた棒状の成型体を $700^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $800^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ で4時間程度焼成して棒形状の原料が得られる。この時点では、原料の化学組成は $Li_{(7-x-y)z}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $0.2 \leq y \leq 1$, $0.2 \leq x + y \leq 1$, $1 < z \leq 2$) である。こうして、棒形状の原料が製造できる。

[0040] そして、この棒形状の原料を回転速度 30rpm 以上で回転させながら赤

外線集光加熱炉で熔融させた後に、移動速度 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下で急冷することによって、相対密度が 99% 以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) が製造される。この製法により、長さ 2 cm 以上の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) の結晶が得られる。このため、同一品質を有する薄片が切断によって容易に作製できる。

[0041] また、CZ法によって高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) 結晶を製造する場合は、以下の手順で行う。まず、原料をルツボに入れて加熱し熔融する。つぎに、種結晶を原料の融液につけて回転しながら引き上げる。熔融部の移動速度、すなわち種結晶の引き上げ速度を 8 mm/h 以上と速くすることによって、リチウムの揮発が抑えられ、高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) 結晶が得られると考えられる。

[0042] また、本実施形態の高密度 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x+y \leq 1$) 結晶は、リチウムイオン伝導性に優れているため、全固体リチウムイオン二次電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池の固体電解質としても使用できる。すなわち、本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質が本実施形態の固体電解質材料から構成されている。

[0043] リチウム空気電池に本実施形態の固体電解質材料を用いる場合、本実施形態の固体電解質材料は、負極に用いるリチウム金属と正極側の空気が直接接触するのを防ぐセパレータとしての役割も担う。したがって、空気電池から空気が漏れないようにするためにも、固体電解質には高密度の固体電解質材料が有用であると言える。また、リチウム硫黄電池では、正極に用いられる硫黄が放電時に電解液中に溶解しやすいため、全固体リチウムイオン二次電

池と同様に高イオン伝導率を有する固体電解質材料が求められる。以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例

[0044] 実施例1：FZ法による $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 結晶の製造と評価

(1) 原料の混合

まず、炭酸リチウム Li_2CO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）8.1867gと、酸化ランタン La_2O_3 （レアメタリック製、純度99.99%）11.8982gと、酸化ジルコニウム ZrO_2 （レアメタリック製、純度99.99%）4.5007gと、酸化タンタル Ta_2O_5 （レアメタリック製、純度99.99%）2.0179g、酸化ニオブ Nb_2O_5 （レアメタリック製、純度99.99%）0.4054gをメノウ製乳鉢に入れて、エタノールを使用した湿式法によって均一に混合した。

[0045] なお、酸化ランタンは、あらかじめ900℃で仮焼成したものを使用した。この混合物の金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}:\text{Nb}$ は、目的物である $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の化学量論比よりリチウムが40mol%過剰である。すなわち、原料の混合物の分量比は、化学組成が $\text{Li}_{9.1}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ に相当する。

[0046] つぎに、ふた付きのアルミナるつぼ（ニッカトー製、C3型）にこの混合物30.030gを充填した。そして、これをボックス型電気炉（ヤマト科学製、FP100型）に入れて、850℃で6時間仮焼成して粉末を得た。そして、得られた粉末を粉砕した。すなわち、粉末36gと、直径5mmのジルコニアボール50gと、イオン交換水14mLを容量45mLのジルコニア製粉砕容器に充填し、遊星型ボールミル（ドイツ・フリッチュ製、型式P-6）を用いて、公転回転数200rpmで合計300分回転させて粉砕した。粉砕後の粉末を100℃で24時間乾燥させ、250 μm 目開きのふるいを用いて分級した。

[0047] (2) 棒形状の原料の作製

上記工程でふるいを通した粉末を用いて、以下の手順で棒形状の原料を作製した。まず、ゴム製の型にこの粉末20.122gを充填して脱気した。つぎに、この型を密閉した状態で水中に入れて、40MPaで5分間維持した。そして、水の圧力を下げた後、成形体を型から取り出した。成形体は、直径1.0cm、高さ7.3cmの円柱形状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番KDF009）を用いて、この円柱状の成形体を1150℃で焼成した。取り出した成形体は、直径0.92cm、高さ6.7cmの円柱形状をしていた。

[0048] (3) $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の結晶の育成

まず、1kWのハロゲンランプを装備した四楕円型赤外線集光加熱炉（FZ炉）（Crystal System社製、FZ-T-10000H型）に、上記工程で得られた棒形状の原料を設置して、乾燥空気雰囲気にした。つぎに、長手方向と垂直な面で棒形状の原料を30rpmで回転させながら、出力27.9%で加熱した。しばらくすると、多結晶試料の一部が溶融して溶融部を形成した。

[0049] そして、棒形状の原料の設置台を14mm/hの移動速度で下降させて高密度の $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の結晶（以下「試料1」ということがある）を育成した。なお、試料1の化学組成は、X線結晶構造解析によって分析した。試料1の外観を図1に示す。図1に示すように、長さ6cmの高密度の $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の結晶が作製できた。

[0050] (4) $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の結晶の評価

二次元IP検出器および検出器にシンチレーションカウンターを有する単結晶X線回折装置（リガク社製、R-AXIS RAPID-II、AFC-7S）を用いて、試料1の構造を調べた。試料1のX線回折パターンを図2に示す。図2に示すように、明瞭な回折点が測定できた。また、試料1の回折強度データを収集し、結晶構造解析プログラムJana2006によっ

て結晶構造を調べたところ、試料1は立方晶に属することがわかった。試料1をダイヤモンドカッターで切断して厚さ約0.1mmの薄片を2枚作製し、上述の方法でこれらの相対密度を算出した。その結果、これらの相対密度はそれぞれ99.8%、100%であった。

[0051] 単結晶X線回折装置を用いて測定した試料1の $00L$ ($0 < L < 8.5$)のラインスキャンを図3に、 OKL ($K=L$, $0 < K, L < 8.5$)のラインスキャンを図4にそれぞれ示す。これまで報告されている $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($x, y \neq 0$)は、結晶構造の対称性を示す空間群がHM表記で $Ia-3d$ である。この空間群 $Ia-3d$ は、消滅測に基づいて、 $00L$ では L が4の倍数のときにのみ、 OKL では K と L が偶数のときにのみ回折線が観測される。

[0052] しかし、図3では $00L$ が 002 、 006 と $L=2+4n$ (n は整数)で表わされ、図4では OKL が 011 、 033 、 055 、 077 と $K=L$ かつ K および L が奇数で表わされる禁制反射指数に回折線が観測された。これらの回折線は本来観測されない。したがって、試料1の空間群は $Ia-3d$ よりも低対称であることが示唆される。しかし、回折強度が極めて弱いため、試料1の結晶構造解析に反映させることができなかった。このため、結晶構造解析は $Ia-3d$ として行った。

[0053] 図5は試料1の結晶構造を模式的に示している。これまで報告されている様々な立方晶ガーネット関連型構造は、結晶構造内に2種類のリチウムイオン席 ($24d$ 席、 $96h$ 席)を有しているが、試料1は、結晶構造内に2つの1種類のリチウムイオン席 (2つの $96h$ 席)を有していた。すなわち、試料1は、リチウムが $96h$ 席の1種類のみイオン席に存在していた。具体的な座標を示すと、 $Li(x, y, z)$ は $(0.601, 0.189, 0.072)$ と $(0.771, 0.113, 0.025)$ であった。この結晶構造解析の信頼度を示すR因子は2.10%であったため、結晶構造解析結果は妥当である。

[0054] また、 $96h$ 席のみを占有するこのリチウムイオンの配列は、これまで報

告されている立方晶ガーネット関連型構造と比べて、リチウムイオン同士の距離が近い。このため、試料1のリチウムイオン伝導率は他の立方晶ガーネット関連型構造化合物よりも高いと考えられる。試料1を切断して、直径約0.7cm、厚さ約0.09cmの薄片を作製した。この薄片の表側と裏側に、直径が0.20cmの正円で、厚さが40nmの金をスパッタリングして電極を形成した。この試料を窒素雰囲気中25℃で交流インピーダンス法（測定装置：Solartron、1260）によりリチウムイオン伝導率を測定したところ、図6のようなナイキストプロットが得られ、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0055] 試料1の単結晶X線回折測定で観測された反射を用いて、最小二乗法により格子定数 a を求めたところ、 $a = 1.29670 \text{ nm} \pm 0.00003 \text{ nm}$ であった。この格子定数から、試料1はガーネット関連型構造を有するリチウム複合酸化物であることがわかった。試料1を粉砕して粉末X線回折測定を行った結果を図7に示す。試料1の粉末X線回折パターンは、これまでに報告されている立方晶ガーネット関連型構造の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 \leq x+y \leq 1$)のパターンと同様であった。粉末X線構造解析の結果から算出される格子定数 a は、 $a = 1.295076 \text{ nm} \pm 0.000005 \text{ nm}$ であった。単結晶X線回折測定と粉末X線構造解析の結果を併せると、試料1の格子定数 a は、 $1.29507 \text{ nm} \leq a \leq 1.29670 \text{ nm}$ である。

[0056] 実施例2：FZ法による $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ 結晶の製造と評価

(1) 原料の混合

実施例1と同様にして、炭酸リチウム Li_2CO_3 9.7122gと、酸化ランタン La_2O_3 16.4710gと、酸化ジルコニウム ZrO_2 6.2293gと、酸化ニオブ Nb_2O_5 3.7234gから原料の混合物を得た。なお、この混合物の金属のモル比 $\text{Li} : \text{La} : \text{Zr} : \text{Nb}$ は、目的物である $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが40mol

%過剰である。すなわち、原料の混合物の分量比は、化学組成が $\text{Li}_{9.17}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ に相当する。つぎに、ふた付きのアルミナるつぼにこの混合物30.138gを充填した。その後は、実施例1と同様にして、仮焼成、粉碎、分級を行った。

[0057] (2) 棒形状の原料の作製

実施例1と同様にして、以下の手順で棒形状の原料を作製した。すなわち、ゴム製の型にふるいを通した粉末20.287gを充填し、成形し、直径1.0cm、高さ9.8cmの円柱形状の成形体を得た。その後、この成形体を焼成して、直径0.96cm、高さ9.2cmの円柱形状の成形体を得た。

[0058] (3) $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の結晶の育成

回転速度を40rpm、出力を30.3%、および設置台の下降速度を19mm/hとした点を除いて、実施例1と同様にして高密度の $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の結晶（以下「試料2」ということがある）を育成した。なお、試料2の化学組成は、X線結晶構造解析によって分析した。試料2の外観を図8に示す。図8に示すように、長さ6cmの高密度の $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の結晶が作製できた。

[0059] (4) $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の結晶の評価

実施例1と同様にして、単結晶X線回折装置を用いて試料2の構造を調べた。試料2のX線回折パターンを図9に示す。図9に示すように、明瞭な回折点が測定できた。また、実施例1と同様にして、結晶構造解析プログラムによって結晶構造を調べたところ、試料2が立方晶に属することがわかった。ダイヤモンドカッターで試料2を切断して厚さ0.1mmの薄片を4枚作製し、これらの相対密度を算出した。その結果、これらの相対密度は、それぞれ99.2%、99.7%、99.9%、100%であった。

[0060] 単結晶X線回折装置を用いて測定した試料2の $00L$ ($0 < L < 8.5$)のラインスキャンを図10に、 $0KL$ ($K=L$, $0 < K, L < 8.5$)のラインスキャンを図11にそれぞれ示す。これまで報告されている Li_{7-y}La

${}_3Zr_{2-y}Nb_yO_{12}$ ($y \neq 0$) は、結晶構造の対称性を示す空間群がHM表記で $Ia-3d$ である。この空間群 $Ia-3d$ は、消滅測に基づいて、 $00L$ では L が4の倍数のときにのみ、 OKL では K と L が偶数のときにのみ回折が観測される。

[0061] しかし、図10では $00L$ が 002 、 006 と $L = 2 + 4n$ (n は整数) で表わされ、図11では OKL が 011 、 033 、 055 、 077 と $K = L$ で K および L が奇数で表わされる禁制反射指数に回折線が観測された。これらの回折線は本来観測されない。したがって、試料2の空間群は $Ia-3d$ よりも低対称であることが示唆される。しかし、回折強度が極めて弱いため結晶構造解析に反映させることができなかった。このため、結晶構造解析は $Ia-3d$ として行った。

[0062] 図12は試料2の結晶構造を模式的に示している。これまで報告されている様々な立方晶ガーネット関連型構造は、結晶構造内に2種類のリチウムイオン席 ($24d$ 席、 $96h$ 席) を有しているが、試料2は、結晶構造内に2つの1種類のリチウムイオン席 (2つの $96h$ 席) を有していた。すなわち、試料2は、リチウムが $96h$ 席の1種類のみイオン席に存在していた。具体的な座標を示すと、 $Li(x, y, z)$ は $(0.726, 0.130, 0.017)$ と $(0.602, 0.194, 0.072)$ である。この結晶構造解析の信頼度を示す R 因子は 3.05% であったため、結晶構造解析結果は妥当である。

[0063] また、 $96h$ 席のみを占有するこのリチウムイオンの配列は、これまで報告されている立方晶ガーネット関連型構造と比べて、リチウムイオン同士の距離が近い。このため、試料2のリチウムイオン伝導率は他の立方晶ガーネット関連型構造化合物よりも高いと考えられる。試料2を切断して、直径約 0.8 cm 、厚さ約 0.10 cm の薄片を作製した。その後、実施例1と同様にして、図13に示すナイキストプロットを得た。リチウムイオン伝導率は $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0064] 試料2の単結晶X線回折測定で観測された反射を用いて、最小二乗法によ

り格子定数 a を求めたところ、 $a = 1.2942 \text{ nm} \pm 0.0009 \text{ nm}$ であった。この格子定数から、試料 2 はガーネット関連型構造を有するリチウム複合酸化物であることがわかった。試料 2 を粉砕して粉末 X 線回折測定を行った結果を図 14 に示す。試料 2 の粉末 X 線回折パターンは、これまで報告されている立方晶ガーネット関連型構造の $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0.2 \leq x \leq 1$) のパターンと同様であった。粉末 X 線構造解析の結果から算出される格子定数 a は、 $a = 1.29481 \text{ nm} \pm 0.00005 \text{ nm}$ であった。単結晶 X 線回折測定と粉末 X 線構造解析の結果を併せると、試料 2 の格子定数は、 $1.2942 \text{ nm} \leq a \leq 1.2949 \text{ nm}$ である。

[0065] 実施例 3：全固体リチウムイオン二次電池の作製

酢酸リチウム 2 水和物（シグマアルドリッチ製） 0.0105 mol と酢酸コバルト 4 水和物（和光純薬工業製） 0.01 mol を、エチレングリコール（和光純薬工業製） 100 g に溶解した。つぎに、ポリビニルピロリドン K-30（和光純薬工業製） 10 g を加えて溶解させることで $0.1 \text{ mol} / \text{kg}$ のコバルト酸リチウム前駆体溶液を調製した。酢酸リチウム量を酢酸コバルト量より $5 \text{ mol} \%$ 多くしたのは、焼成時のリチウム蒸発分を加味したためである。つぎに、試料 1 と試料 2 をそれぞれ切断して、直径約 0.8 cm 、厚さ約 0.10 cm の薄片を作製した。

[0066] これらの薄片に上記のコバルト酸リチウム前駆体溶液を $10 \mu\text{L}$ 滴下して、 400°C で 20 分間仮焼成した。そして、 850°C で 10 分間焼成して、それぞれの試料表面に正極であるコバルト酸リチウム層を形成し、試料と正極であるコバルト酸リチウム層の積層体を得た。つぎに、図 15 に示すように、グローブボックス中で、市販の電池評価用 HS セル（宝泉株式会社製）に、試料と正極の積層体と、直径 4 mm に打ち抜いた金属リチウムを入れ、全固体リチウムイオン二次電池を作製した。この全固体リチウムイオン二次電池は、試料 1 を使用したときの開回路電圧が 3.0 V で、試料 2 を使用したときの開回路電圧が 2.8 V を示し、電池として機能していることが確認された。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の高密度 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) 結晶を含む固体電解質材料は、全固体リチウムイオン二次電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池の固体電解質材料やセパレータなどに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する固体電解質材料。
- [請求項2] $x = 0$ である請求項1に記載の固体電解質材料。
- [請求項3] リチウムイオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1または2に記載の固体電解質材料。
- [請求項4] 格子定数 a が $1.28 \text{ nm} \leq a \leq 1.30 \text{ nm}$ である請求項1から3のいずれか1項に記載の固体電解質材料。
- [請求項5] リチウムイオンが結晶構造内の2つ以上の96h席のみを占有する請求項1から4のいずれか1項に記載の固体電解質材料。
- [請求項6] 単結晶X線回折測定で、面指数 $00L$ ($L = 2 + 4n$ 、 n は整数) および/または面指数 $0KL$ ($K = L$ 、 K と L は奇数) の空間群 $Ia-3d$ の禁制反射指数に回折強度を与える請求項1から4のいずれか1項に記載の固体電解質材料。
- [請求項7] 相対密度が100%である請求項1から6のいずれか1項に記載の固体電解質材料。
- [請求項8] 化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$ 、 $1 < z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を溶融して単結晶育成させる溶融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で前記溶融部を移動して単結晶育成させ、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する固体電解質材料を製造する固体電解質材料の製造方法。
- [請求項9] $x = 0$ である請求項8に記載の固体電解質材料の製造方法。
- [請求項10] 前記移動速度が 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下である請求項8ま

たは 9 に記載の固体電解質材料の製造方法。

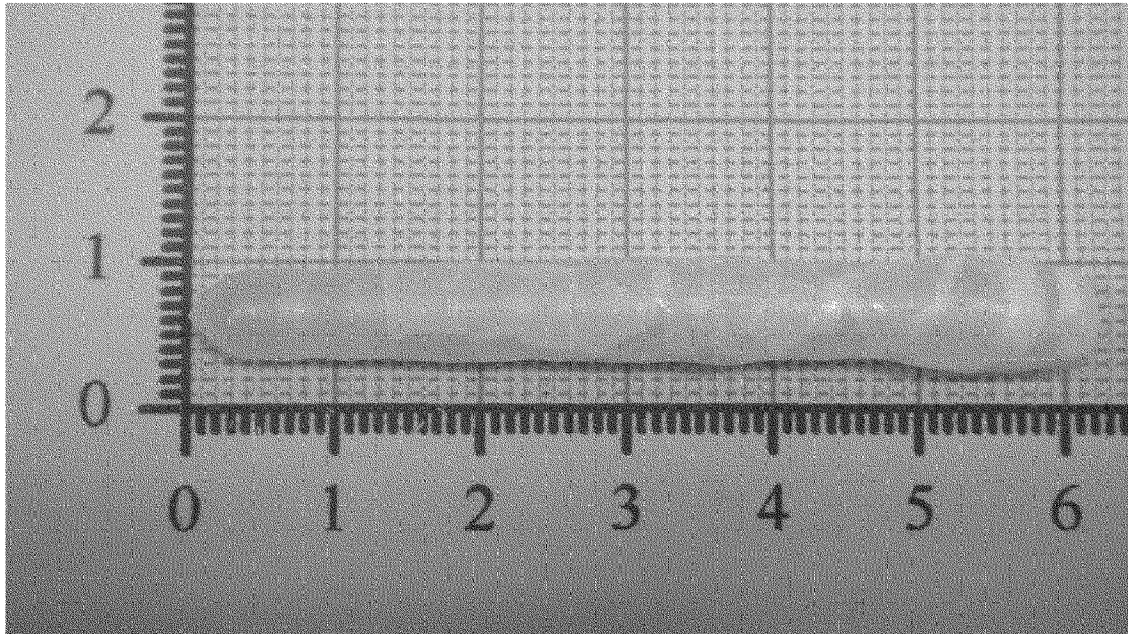
[請求項11] 前記溶融部の移動方向と平行な中心軸を中心として、前記溶融部を回転速度 30 rpm 以上で回転させる請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載の固体電解質材料の製造方法。

[請求項12] 前記回転速度が 30 rpm 以上 60 rpm 以下である請求項 11 に記載の固体電解質材料の製造方法。

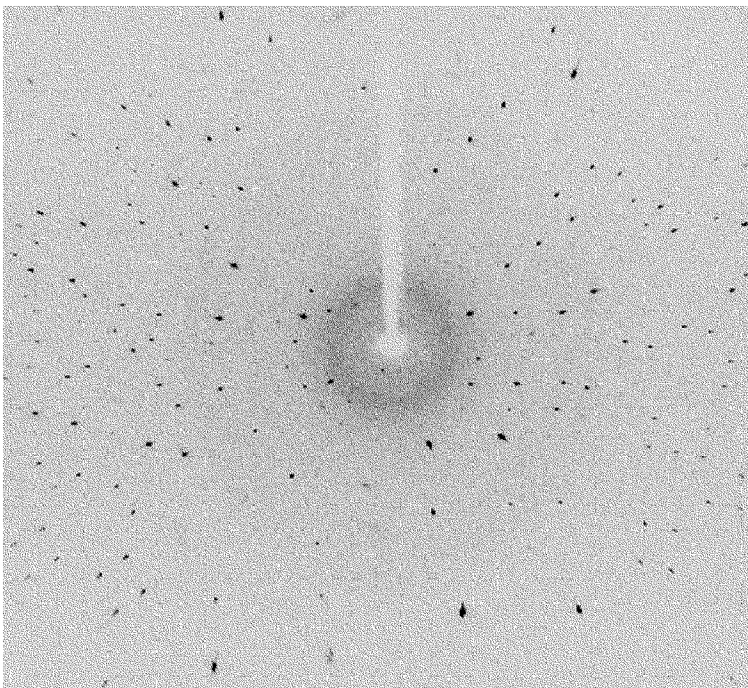
[請求項13] 正極と、負極と、固体電解質とを有する全固体リチウムイオン二次電池であって、

前記固体電解質が請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の固体電解質材料から構成されている全固体リチウムイオン二次電池。

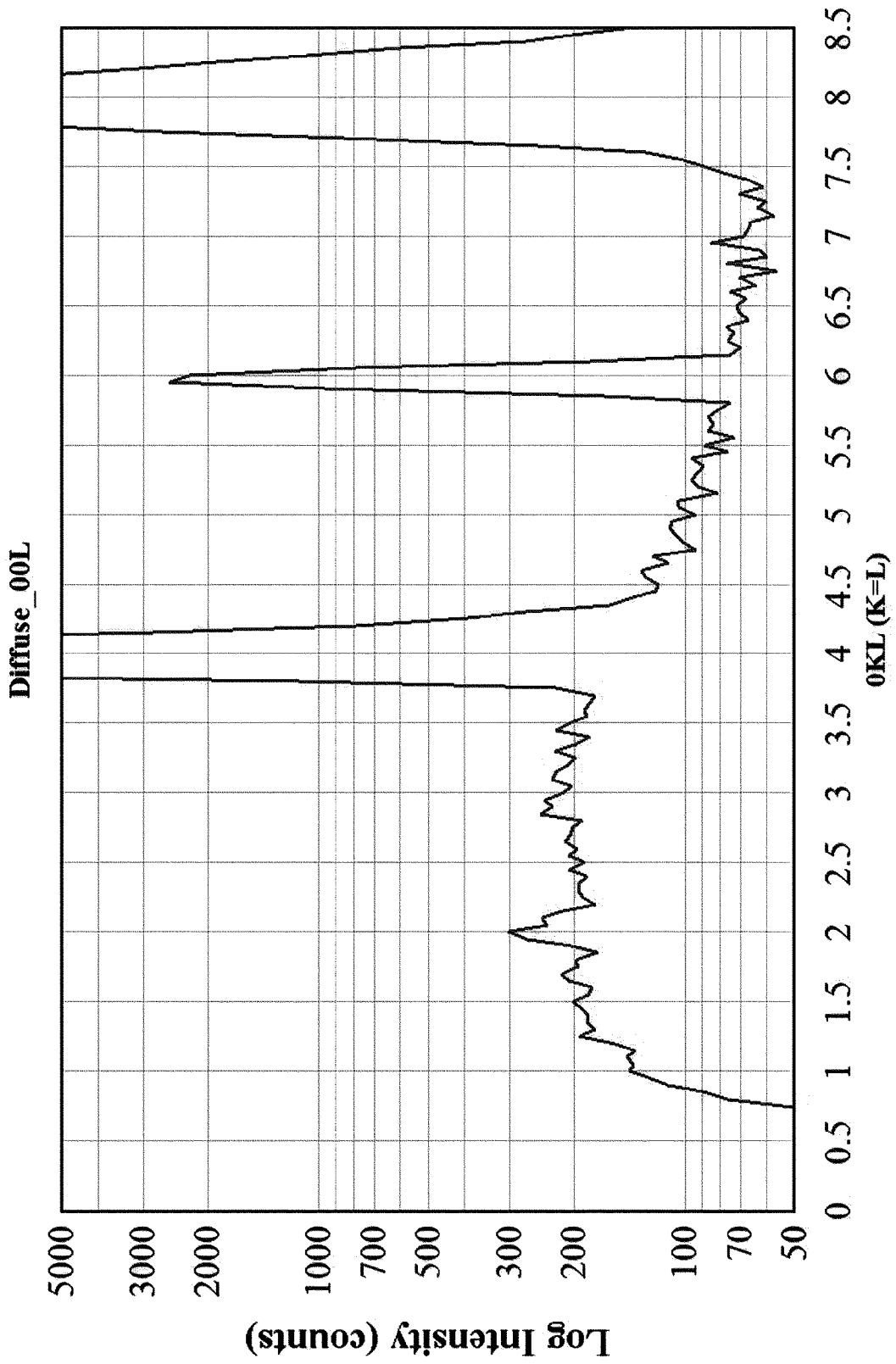
[図1]



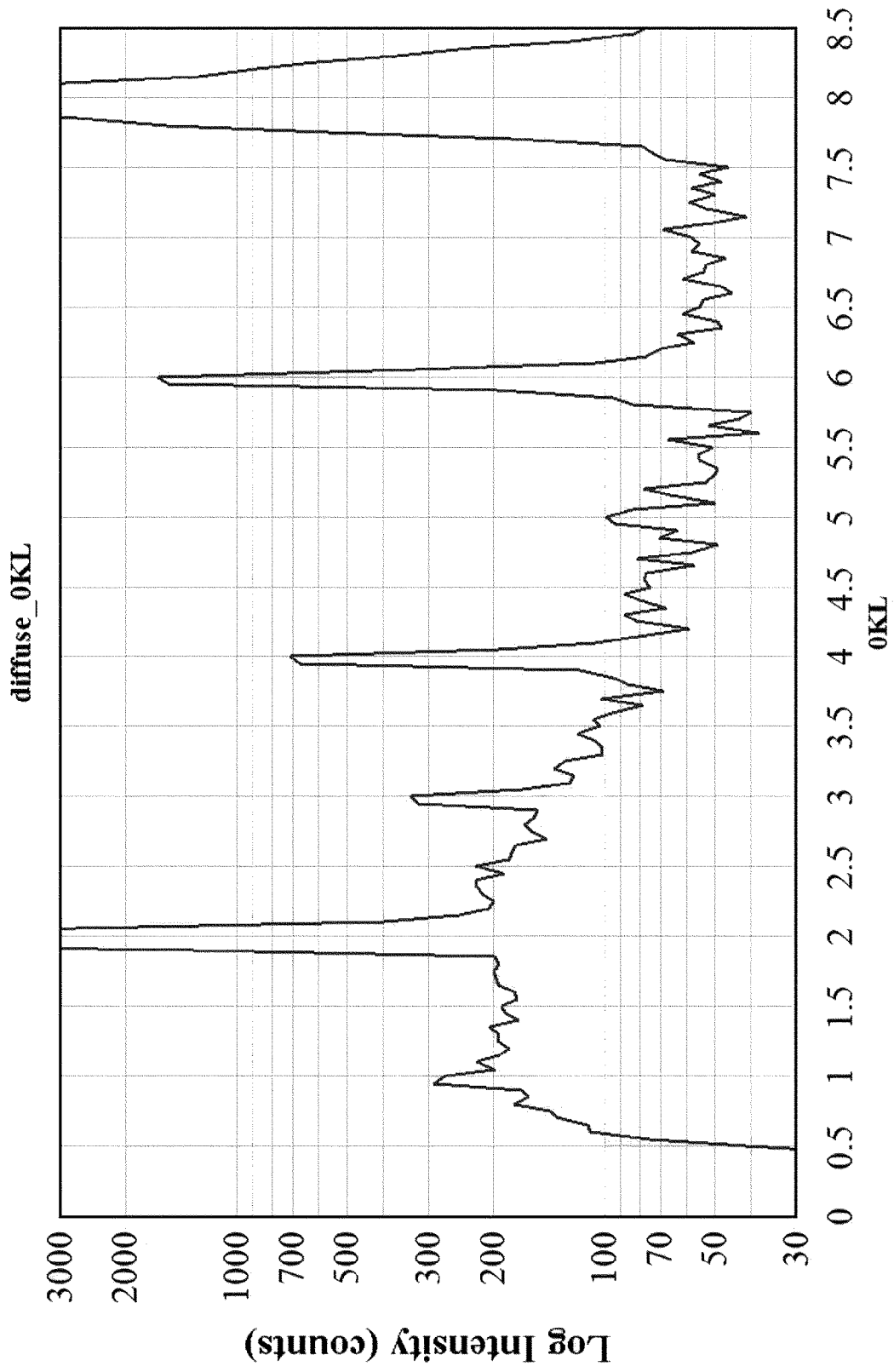
[図2]



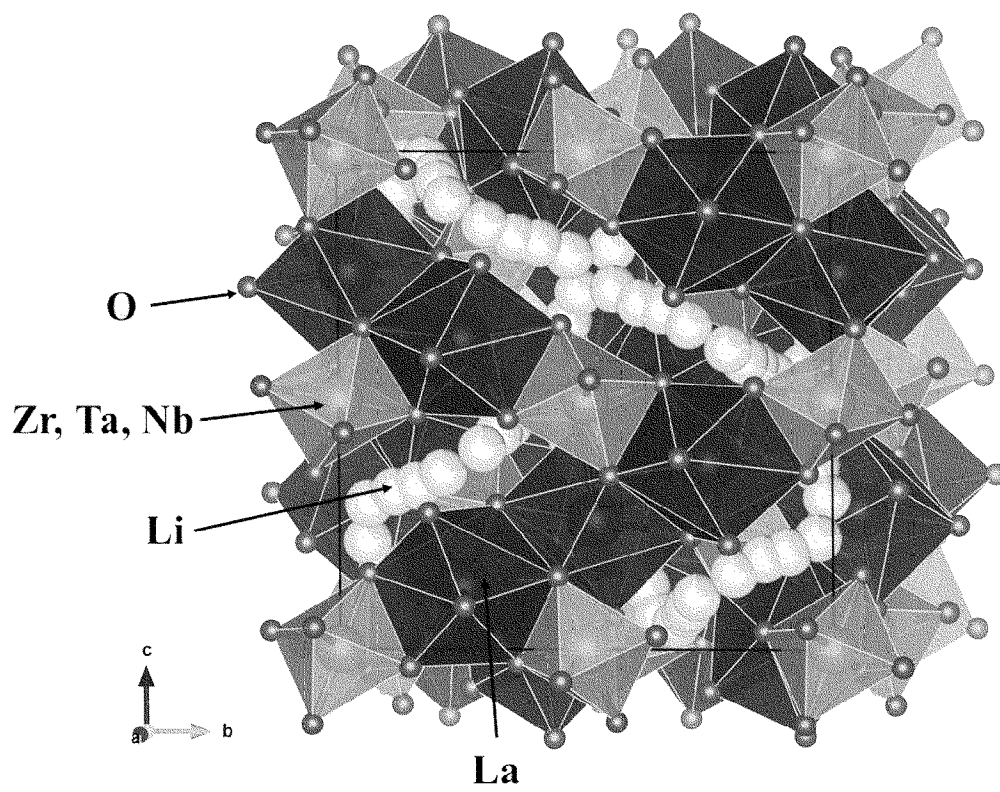
[圖3]



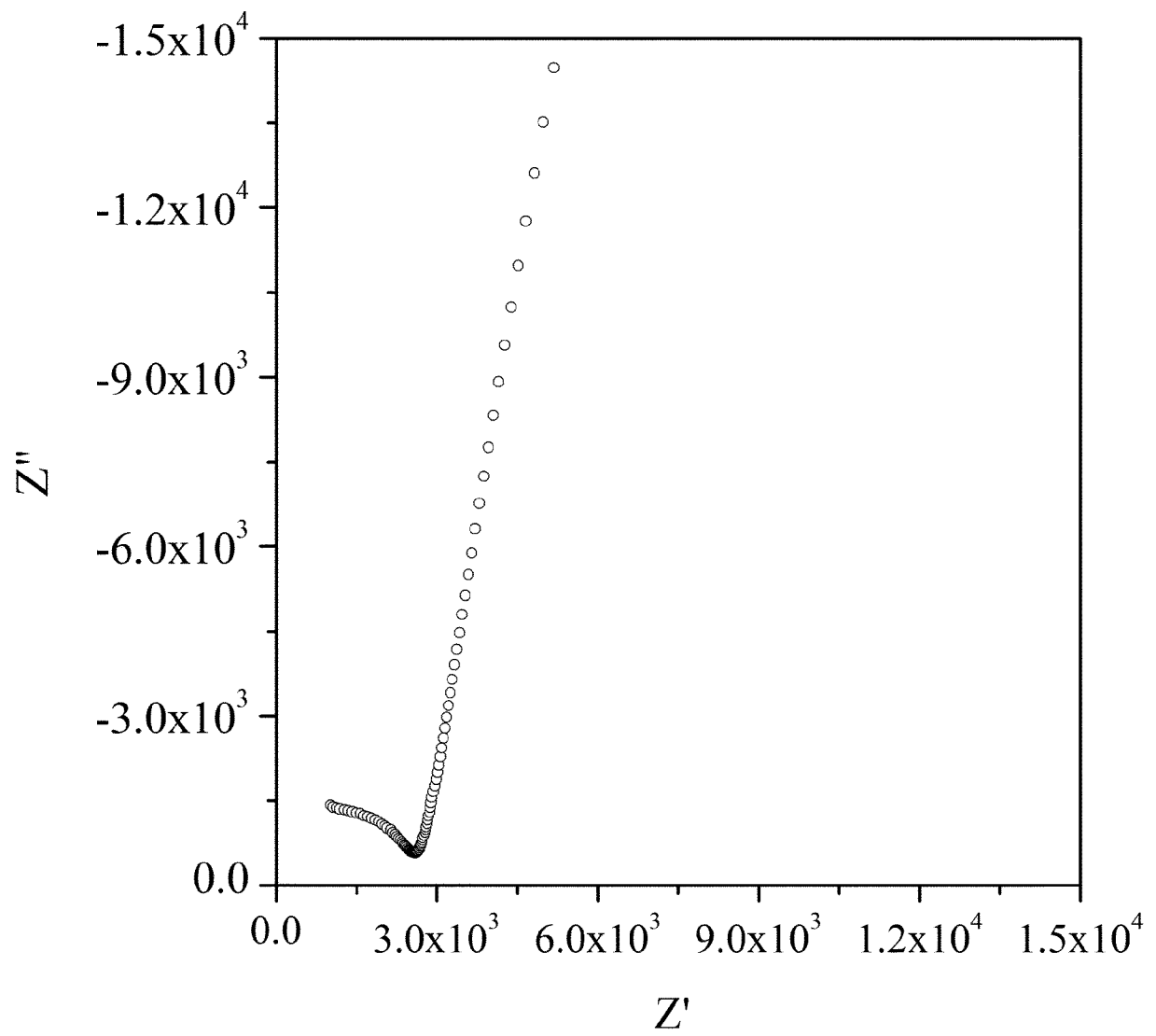
[図4]



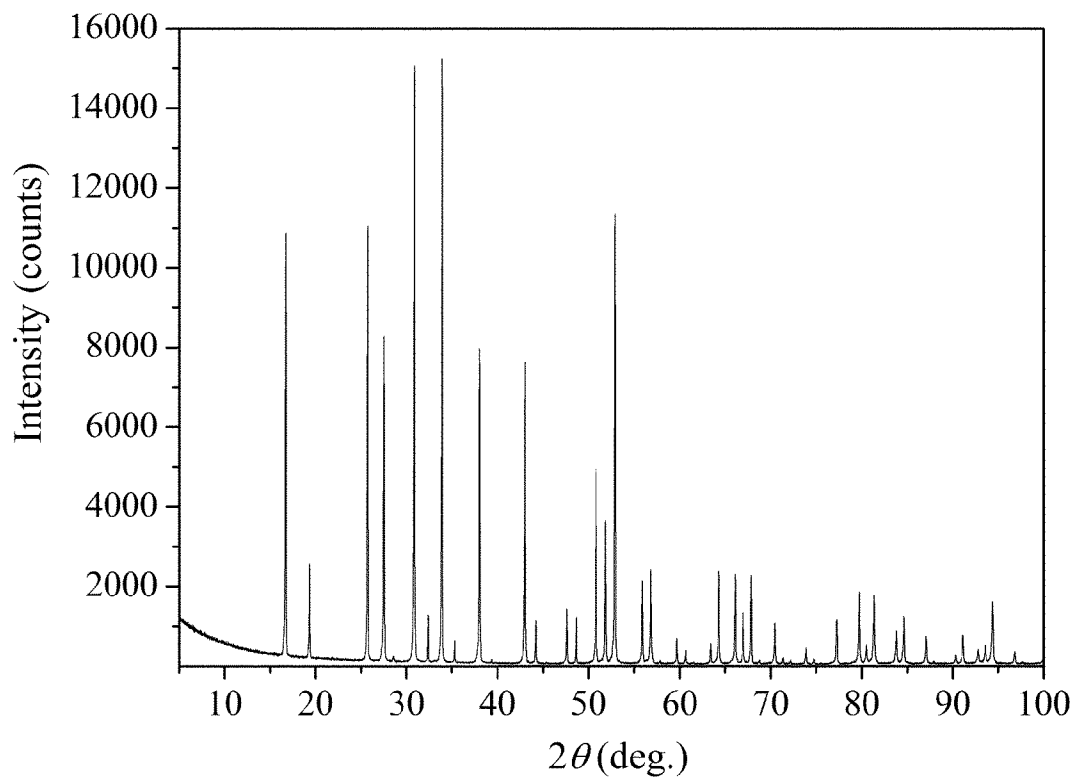
[図5]



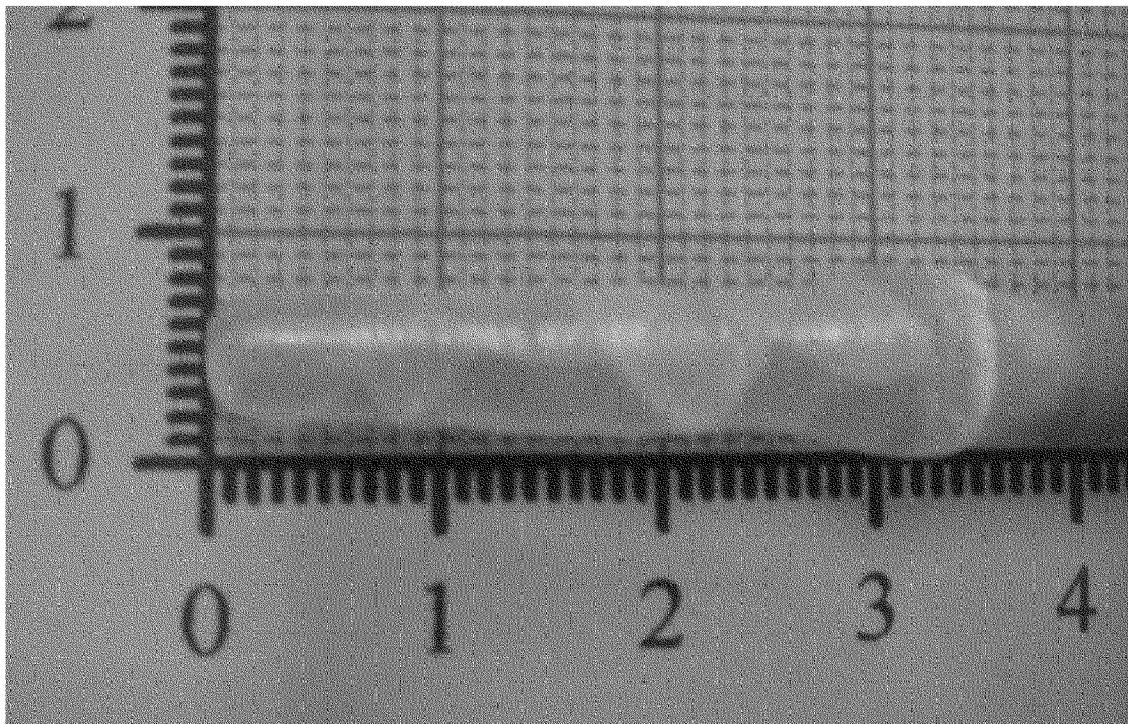
[図6]



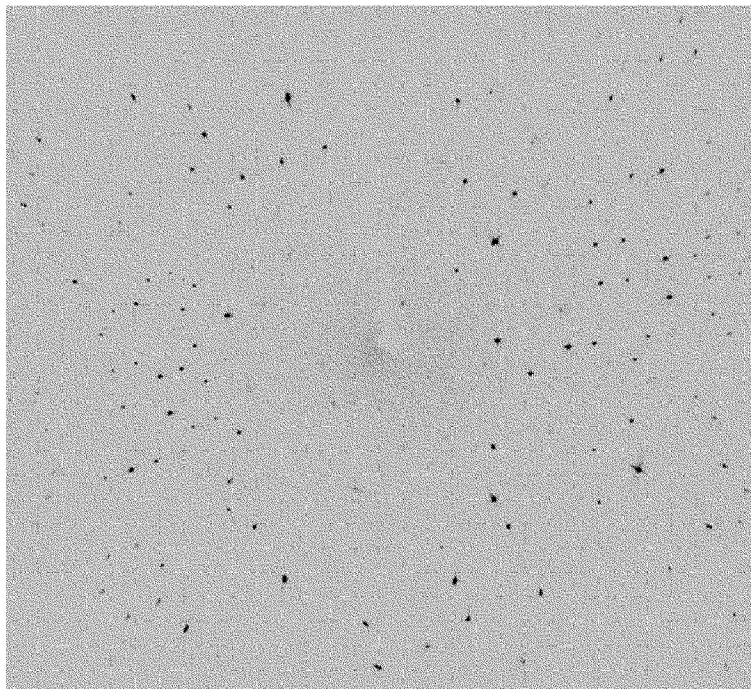
[図7]



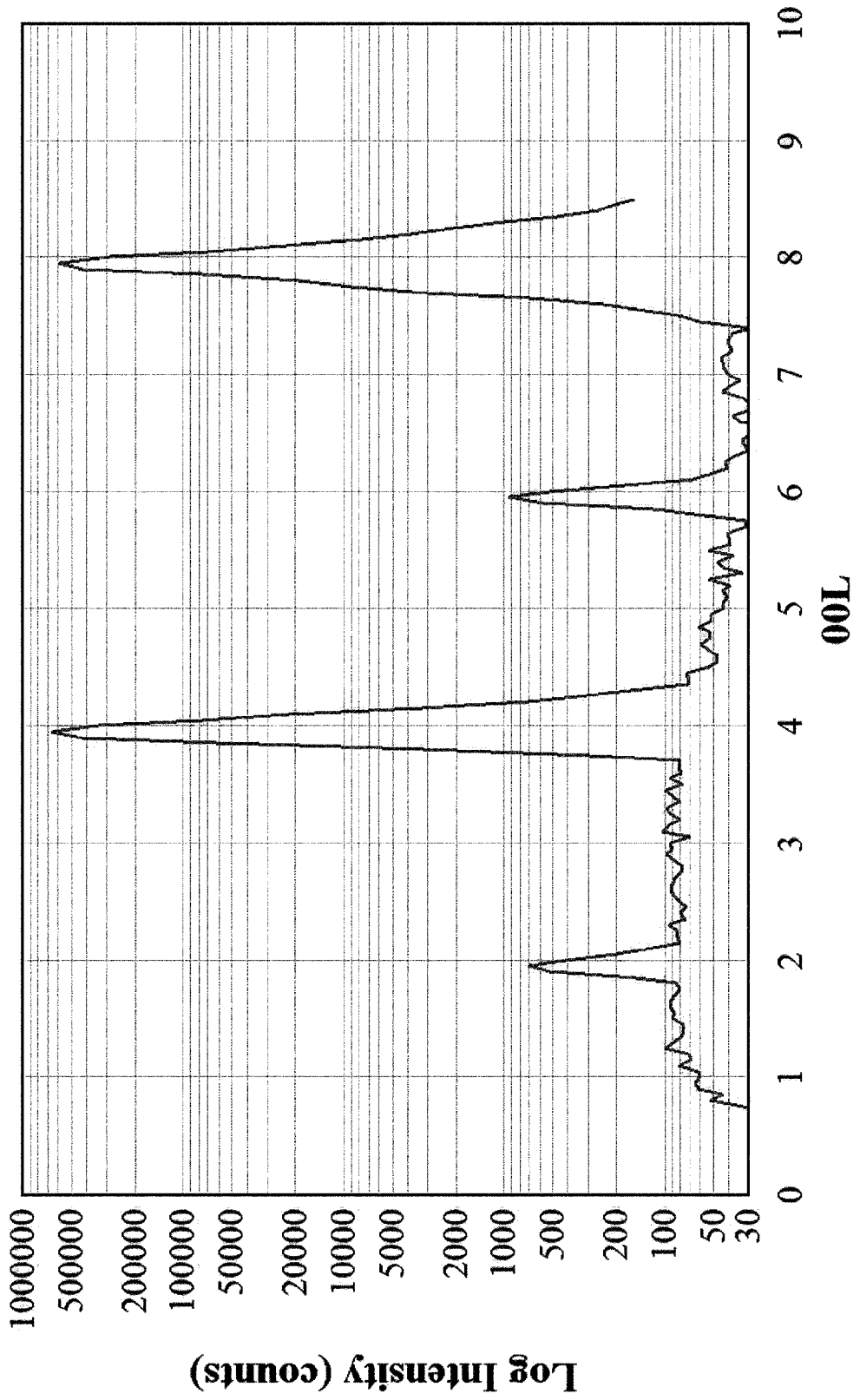
[図8]



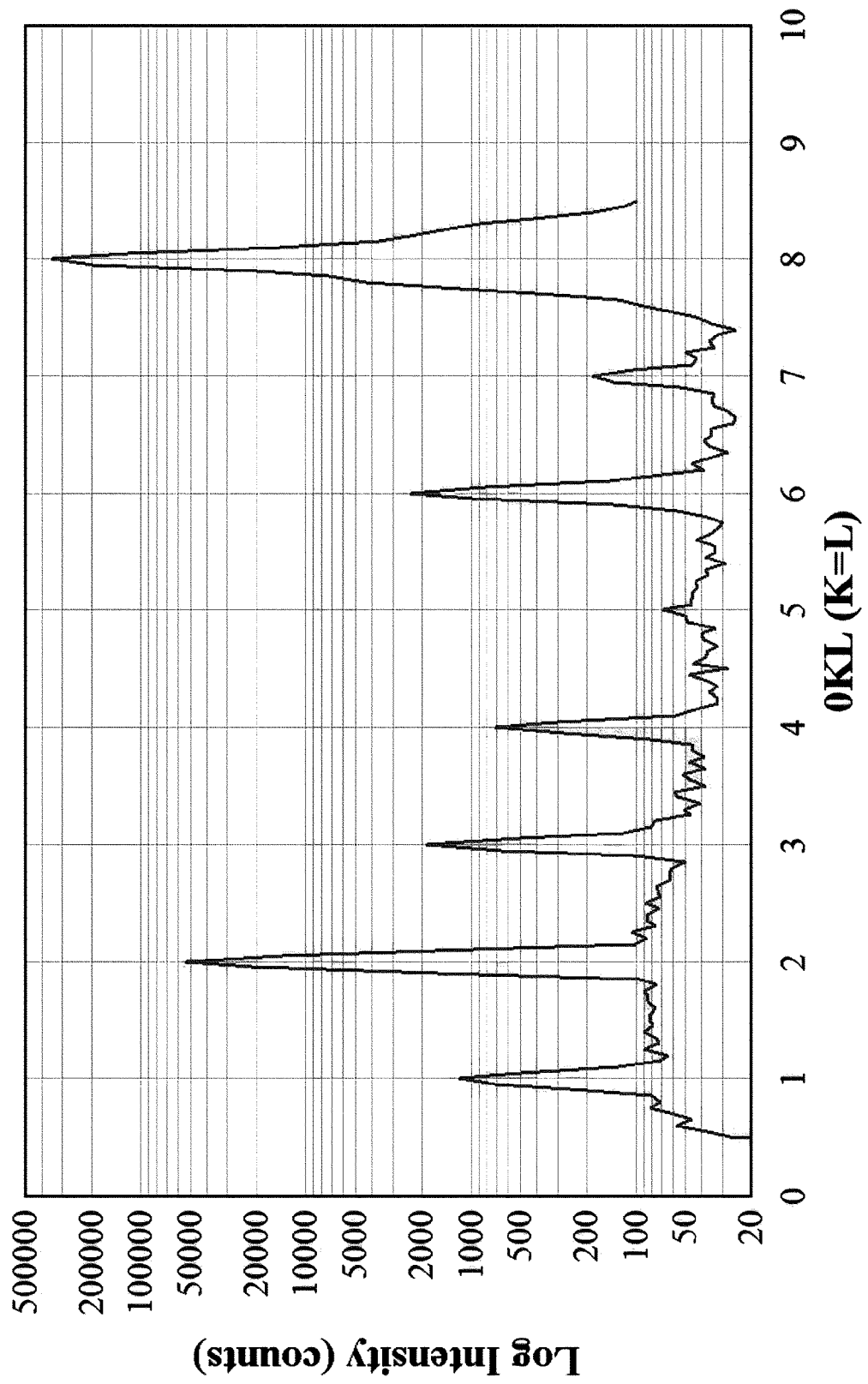
[図9]



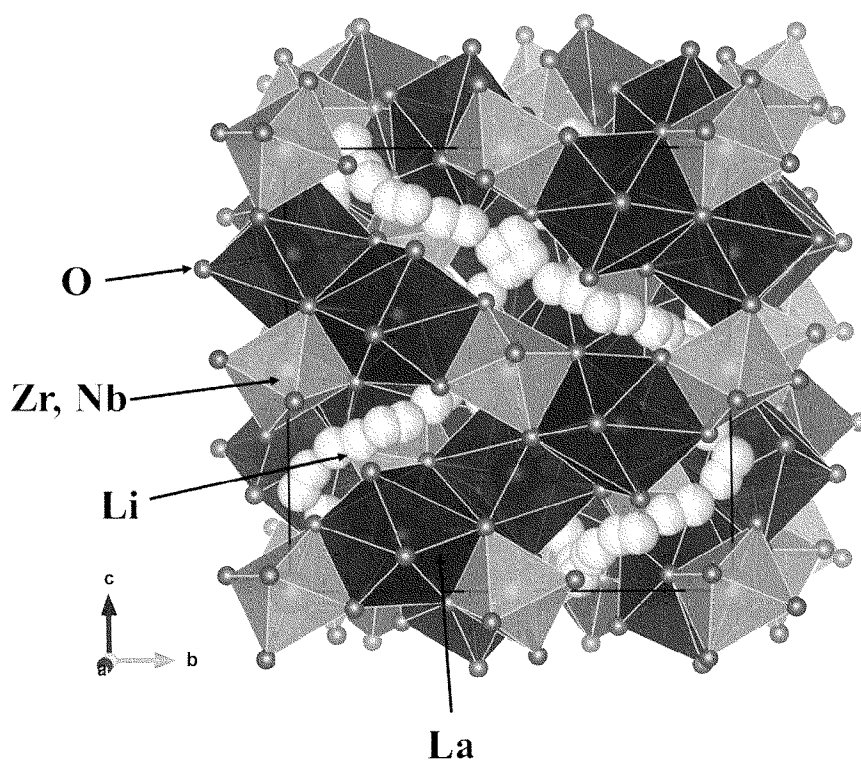
[図10]



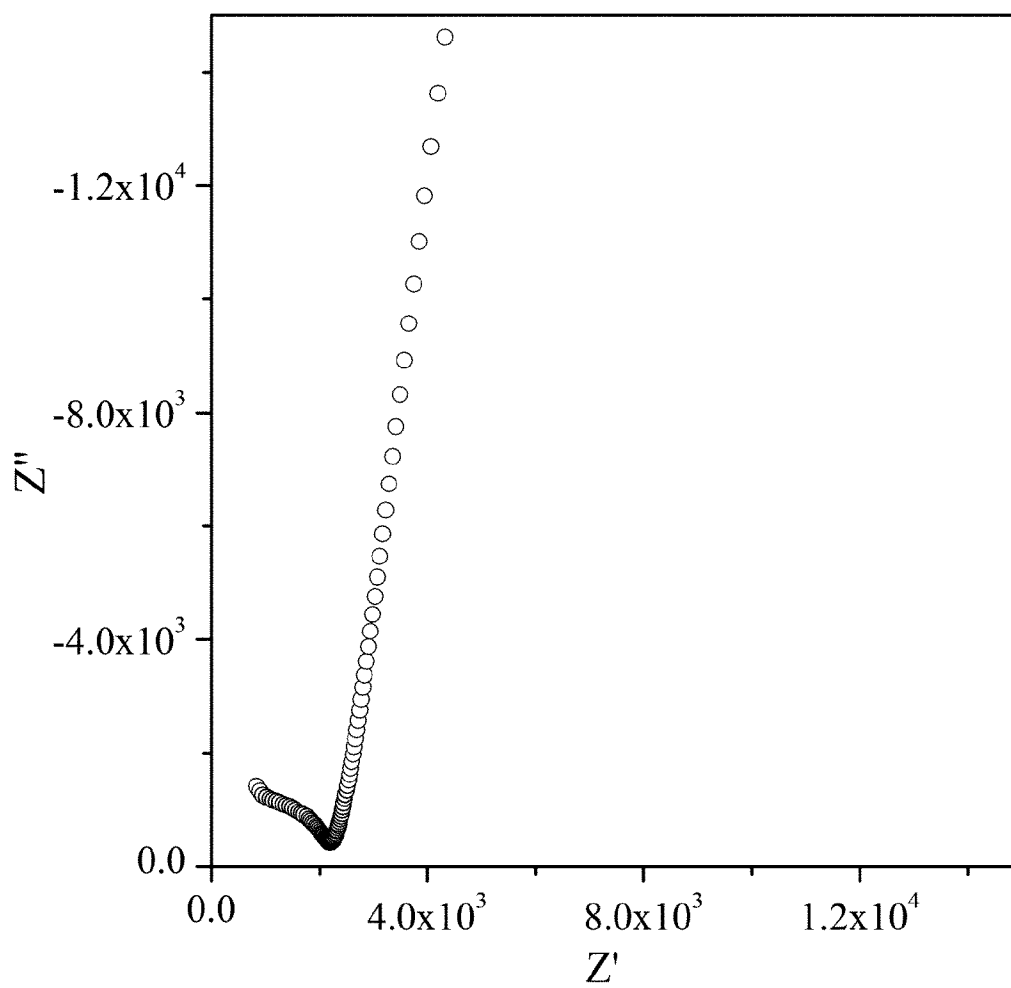
[図11]



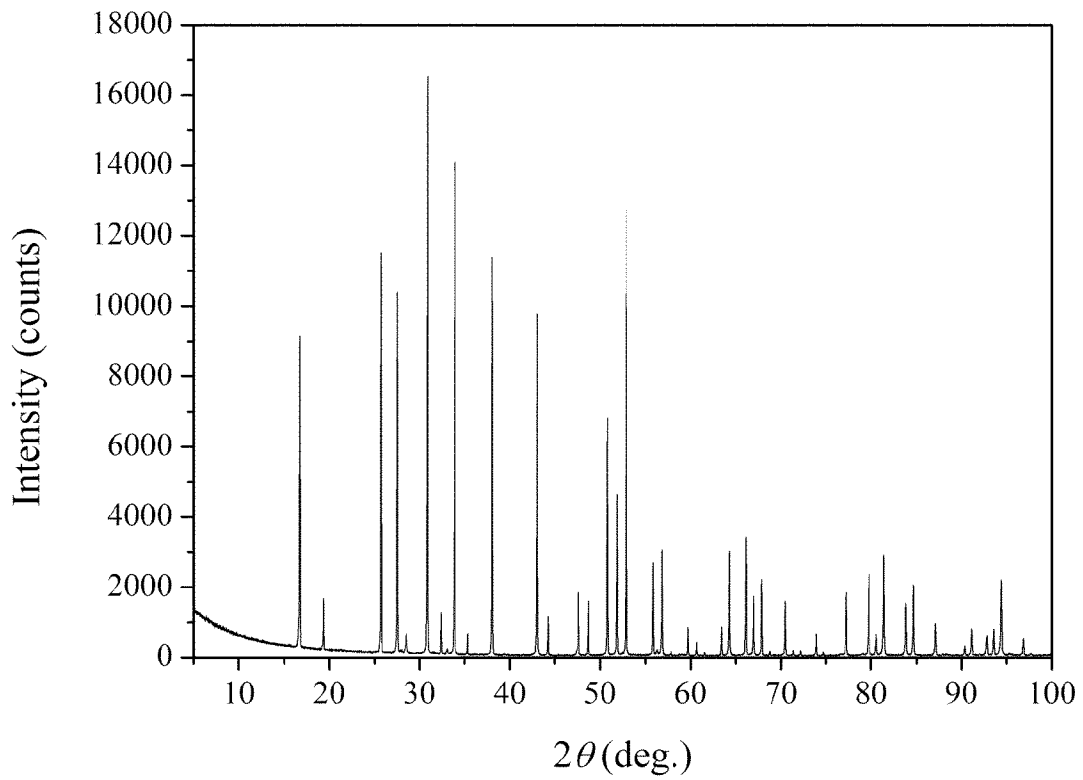
[圖12]



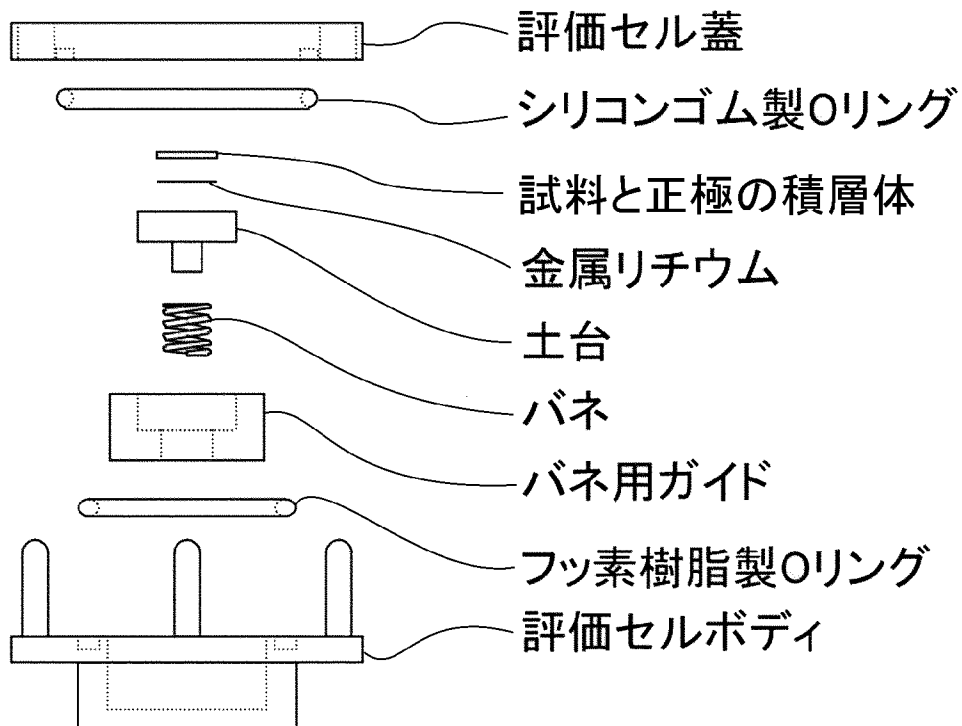
[圖13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/088767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0562(2010.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(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)
 H01M10/0562, C01G33/00, C01G35/00, H01B1/06, H01B1/08, H01M10/052

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2011-195372 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October 2011 (06.10.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0035] to [0044], [0056] to [0060] (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP 2010-272344 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 6; paragraphs [0008] to [0011]; examples; fig. 1 to 3 & US 2011/0244337 A1 claims 1 to 8; paragraphs [0009] to [0014]; examples; fig. 1 to 3 & WO 2010/090301 A1 & CN 102308425 A | 1-13 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 30 January 2017 (30.01.17) | Date of mailing of the international search report 07 February 2017 (07.02.17) |
|---|---|

| | |
|--|---|
| 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/JP2016/088767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2011-144081 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 July 2011 (28.07.2011), claim 1; paragraph [0026] & US 2012/0298031 A1 claim 1; paragraph [0053] & WO 2011/086851 A1 | 8-13 |

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, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M10/052(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. H01M10/0562, C01G33/00, C01G35/00, H01B1/06, H01B1/08, H01M10/052

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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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 |
|-----------------|--|----------------|
| Y | JP 2011-195372 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011. 10. 06, 請求項 1-6, 段落 0035-0044, 0056-0060 (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | JP 2010-272344 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 12. 02, 請求項 1-6, 段落 0008-0011, 実施例, 図 1-3 & US 2011/0244337 A1, 請求項 1-8, 段落 0009-0014, 実施例, 図 1-3 & WO 2010/090301 A1 & CN 102308425 A | 1-13 |

☑ 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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

30.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

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)

正 知晃

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3648

| 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 |
| Y | JP 2011-144081 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2011.07.28, 請求項 1, 段落 0026 & US 2012/0298031 A1, 請求項 1, 段落 0053 & WO 2011/086851 A1 | 8-13 |