

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



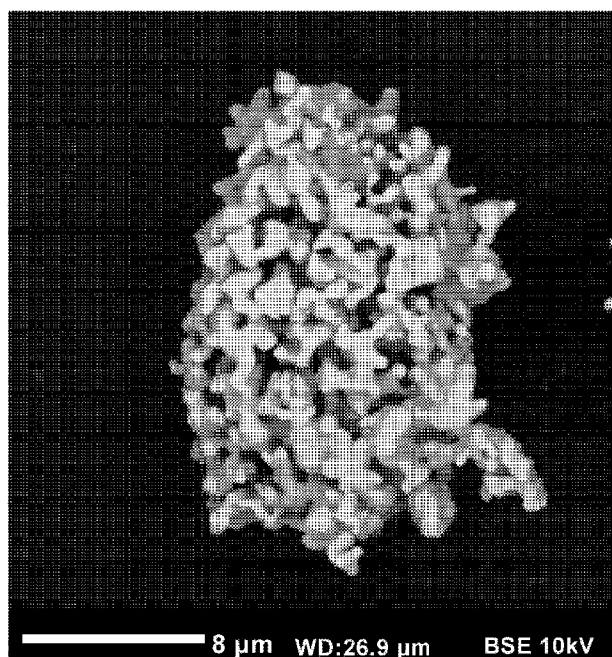
(10) 国際公開番号

WO 2022/065521 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/50 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C01G 25/00 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C01G 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044648
- (22) 国際出願日: 2021年12月6日(06.12.2021)
- (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 2021-060422 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人: 第一稀元素化学工業株式会社(DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目4番9号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 丹羽 理大(NIWA, Tadahiro); 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館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, IT, JO, 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,

(54) **Title:** CERAMIC POWDER MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING CERAMIC POWDER MATERIAL, MOLDED BODY, SINTERED BODY, AND BATTERY

(54) 発明の名称: セラミックス粉末材料、セラミックス粉末材料の製造方法、成型体、焼結体、及び、電池



(57) **Abstract:** A ceramic powder material comprising a garnet-type compound containing Li and having a pore volume of 0.4mL/g to 1.0mL/g, inclusive.

(57) 要約: Liを含むガーネット型化合物を含み、細孔容積が、0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下であるセラミックス粉末材料。

[続葉有]



WO 2022/065521 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))
- 出願人の請求に基づく第21条(2)(a)による期間経過前の公開。

明 細 書

発明の名称：

セラミックス粉末材料、セラミックス粉末材料の製造方法、成型体、焼結体、及び、電池

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス粉末材料、セラミックス粉末材料の製造方法、成型体、焼結体、及び、電池に関する。

背景技術

[0002] ガーネットは化学組成 $M^{2+}_3M^{3+}_2Si_3O_{12}$ ($M^{2+}=Mg、Ca、Mn、Fe、M^{3+}=Al、Cr、Fe$) で表される立方晶系のケイ酸塩鉱物である。また、ガーネットと同様の結晶構造を示すガーネット型化合物はケイ酸塩に限定されず、結晶構造中の M^{2+} 、 M^{3+} 、 Si^{4+} イオンのすべての位置が種々の価数のイオンで置換可能である。このため、ガーネットと同様の結晶構造を有する多種多様なガーネット型化合物が存在する。そして、化学合成されたガーネット型化合物の中には、産業上広く利用されている物質もある。

[0003] 近年、ガーネット型化合物の中でも、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ （以下、「LLZ」ともいう）や、LLZに様々な添加元素を導入したLLZ類似化合物は、高いリチウムイオン伝導度を有し、かつ、リチウム金属に対して高い電気化学的安定性を示すことから、全固体リチウムイオン二次電池の固体電解質材料として有望視されている。全固体リチウムイオン二次電池は不燃性の固体電解質材料を使用していることから究極の安全性を有する次世代二次電池であり、その実用化に向けて材料やデバイスの研究開発が盛んに行われている（例えば、特許文献1～3参照）。なお、以下では、LLZとLLZ類似化合物との総称として、「LLZ系ガーネット型化合物」と称する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-32259号公報

特許文献2：特開 2017-168396 号公報

特許文献3：特表 2017-511781 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 全固体電池や、半固体電池における電解質部材は、セルの抵抗を低減するために厚みを薄くする必要がある。そのため、電解質部材の原料となる粉体は数 μm 以下の微粒であることが求められる。
- [0006] 固体電解質材料の一つである LLZ 系ガーネット型化合物も当然同様の物性が求められる。微粒の LLZ 系ガーネット型化合物を得る公知技術として、任意の手法で合成した LLZ 系ガーネット型化合物の粉末材料を、湿式粉碎のような強い機械的解砕力を以て粉碎する手法が知られている。この手法では粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒が得られる一方で、溶媒を用いることによるデメリットが生じる。溶媒に水を使用した場合には、吸湿と Li の脱離に伴い材料の特性を大きく損ねる。有機溶媒を用いた場合には、多量の有機溶剤を使用するため、コスト、環境負荷の観点から工業的に優れた手法であるとは言い難い。以上から、微粒の LLZ 系ガーネット型化合物を得るための手法として湿式粉碎を用いることは好ましくないと考えられる。
- [0007] しかしながら、公知技術の手法で得られる LLZ 系ガーネット型化合物の粉末材料は、非常に強固であり、湿式粉碎のような強力な解砕手法でないと微粒化するのが困難である。また、LLZ 系ガーネット型化合物に限らず、Li を含むガーネット型化合物の粉末材料は、非常に強固であり、湿式粉碎のような強力な解砕手法でないと微粒化するのが困難である。これは、Li を含むガーネット型化合物の粉末材料が、空隙の少ない高密度なガーネット型化合物の粒子で構成されているためである。
- [0008] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、Li を含むガーネット型化合物を含み、易粉碎性を有するセラミックス粉末材料を提供することにある。また、当該セラミックス粉末材料の製造方法を提供することにある。また、当該セラミックス粉末材料を用いて得られる成型体

を提供することにある。また、当該成型体を用いて得られる焼結体を提供することにある。また、当該セラミックス粉末材料を焼結して得られた焼結体を有する電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

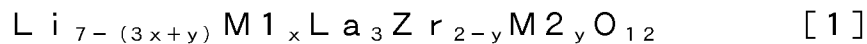
- [0009] 従来、 $LiZrO_3$ 系ガーネット型化合物等の Li を含むガーネット型化合物の合成プロセスにおいては、各種原料粉末の反応性を向上させるために、原料粉末を微粒化している。原料粉末の微粒化により元素の均一性が向上し、ガーネット型化合物の生成反応が均一に進行しやすくなる。
- [0010] 本発明者は、従来のガーネット型化合物が上記プロセスで製造されているために、空隙のない高密度な粒子で構成されることになり、易粉碎性を損ねていることに突き止めた。そして、得られるガーネット型化合物の細孔特性を制御すれば、易粉碎性を有するセラミックス粉末材料を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] すなわち、本発明に係るセラミックス粉末材料は、
 Li を含むガーネット型化合物を含み、
細孔容積が、 0.4 mL/g 以上 1.0 mL/g 以下であることを特徴とする。
- [0012] 前記構成によれば、細孔容積が 0.4 mL/g 以上であるため、空隙を比較的多く含み、脆弱であるといえる。従って、強力な解砕手法を用いることなく、容易に微粒化することが可能である。
- [0013] 前記構成においては、平均細孔径が、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0014] 平均細孔径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、細かな細孔が多数存在するといえる。従って、より容易に微粒化することが可能である。
- [0015] 前記構成においては、比表面積が、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。
- [0016] 前記比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、セラミックス粉末材料の粒子は細かいといえる。解砕する前の時点においても粒子が細かいため、解砕す

ることにより、より微粒となる。

[0017] 前記構成においては、粒子径 D_{50} が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0018] 前記粒子径 D_{50} が $50\mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0019] 前記構成においては、前記ガーネット型化合物が、下記式〔1〕で表されることが好ましい。



ここで、式〔1〕において、M1は、Al又はGaであり、M2は、Nb又はTaであり、xは、 $0 \leq x \leq 0.35$ を満たす数であり、yは、 $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす値である。

[0020] 前記ガーネット型化合物が上記式〔1〕で表される化合物であると、イオン伝導率を高めることができる。従って、電池（特に、リチウムイオン二次電池）の構成部材として好適に使用できる。

[0021] 前記構成においては、下記解砕処理後の粒子径 D_{50} が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

<解砕処理>

40mLの純水に0.1gのセラミックス粉末材料を投入し、BRANSON社製の超音波ホモジナイザー：製品名Digital Sonifier 250型を用い、下記<解砕条件>にてホモジナイザー処理を5分間行う。

<解砕条件>

発信周波数：20kHz

高周波出力：200W

振幅制御：40±5%

[0022] 前記解砕処理後の粒子径 D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下であると、微粒であるといえる。また、前記解砕処理の条件は、比較的緩やかな条件である。前記解砕処

理後の粒子径 D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下であると、当該セラミックス粉末材料は、緩やかな条件で簡単に微粒に解砕することができる性質を有しているといえる。

- [0023] また、本発明に係るセラミックス粉末材料の製造方法は、
前記セラミックス粉末材料の製造方法であって、
炭酸種の溶液と La を構成元素とする化合物を含む溶液とを混合して沈殿物 A を含む溶液を得る第一工程、
前記沈殿物 A を含む溶液に、炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を混合させて沈殿物 B を得る第二工程、
前記沈殿物 B を 500°C 以上 900°C 以下の温度で焼成して前駆体酸化物を得る第三工程、
前記前駆体酸化物と Li を構成元素とする化合物とを混合した混合物を調製する第四工程、及び、
前記混合物を 500°C 以上 900°C 以下の温度で焼成してガーネット型化合物を得る第五工程を含むことを特徴とする。
- [0024] 前記製造方法よれば、細孔容積が 0.4 mL/g 以上であるセラミックス粉末材料を好適に得ることができる。
- [0025] また、本発明に係る成型体は、前記セラミックス粉末材料を解砕した後、加圧することにより得られたことを特徴とする。
- [0026] 前記セラミックス粉末材料は、容易に解砕することができる。従って、当該セラミックス粉末材料を解砕した後、加圧することにより得られる成型体は、より緻密な成型体となる。
- [0027] また、本発明に係る焼結体は、前記成型体を焼結して得られたことを特徴とする。
- [0028] 前記成型体が緻密であるため、当該成型体を焼結して得られる焼結体は、緻密となる。
- [0029] また、本発明に係る電池は、前記焼結体を有すること特徴とする。
- [0030] 前記焼結体は、緻密であるため、当該焼結体を有する電池（特に、全固体

リチウムイオン二次電池)は、電池として優れる。

発明の効果

[0031] 本発明によれば易粉碎性を有するセラミックス粉末材料を提供することができる。また、当該セラミックス粉末材料の製造方法を提供することにある。また、当該セラミックス粉末材料を用いて得られる成型体を提供することができる。また、当該成型体を用いて得られる焼結体を提供することができる。また、当該セラミックス粉末材料を焼結して得られた焼結体を有する電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]実施例1で得られたセラミックス粉末材料のSEM画像である。

[図2]比較例1で得られたセラミックス粉末材料のSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明はこれらの実施形態のみに限定されるものではない。

[0034] [セラミックス粉末材料]

本実施形態に係るセラミックス粉末材料は、

Liを含むガーネット型化合物を含み、

細孔容積が、0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下である。

[0035] 上述の通り、本実施形態に係るセラミックス粉末材料は、細孔容積が0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下である。前記細孔容積は、0.5 mL/g以上が好ましく、0.6 mL/g以上がより好ましい。また、前記細孔容積は、1.0 mL/g以下が好ましく、0.9 mL/g以下がより好ましい。前記細孔容積が0.4 mL/g以上であるため、空隙を比較的多く含み、脆弱であるといえる。従って、強力な解砕手法を用いることなく、容易に微粒化することが可能である。

[0036] 前記セラミックス粉末材料は、平均細孔径が0.5 μm以上5 μm以下であることが好ましい。前記平均細孔径は、1 μm以上が好ましく、2 μm以上がより好ましい。また、前記平均細孔径は、4 μm以下がより好ましい。

前記平均細孔径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であると、細かな細孔が多数存在するといえる。従って、より容易に微粒化することが可能である。

[0037] 前記セラミックス粉末材料は、細孔比表面積が、 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。前記細孔比表面積は、 $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、前記細孔比表面積は、 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。前記細孔比表面積が $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であると、細かな細孔が多数存在するといえる。従って、より容易に微粒化することが可能である。

[0038] 前記細孔容積、前記平均細孔径、及び、前記細孔比表面積の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。

本明細書に記載の細孔容積、平均細孔径、細孔比表面積は、水銀圧入法にて測定される値である。

[0039] 前記セラミックス粉末材料は、比表面積が、 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。前記比表面積は、 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $0.7\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、前記比表面積は、 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。前記比表面積が $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であると、セラミックス粉末材料の粒子は細かいといえる。解砕する前の時点においても粒子が細かいため、解砕することにより、より微粒となる。本明細書において、比表面積は、BET比表面積のことをいう。前記比表面積の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0040] 前記セラミックス粉末材料は、粒子径 D_{10} が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記粒子径 D_{10} は、 $9\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記粒子径 D_{10} は、小さいほど好ましいが、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.8\ \mu\text{m}$ 以上等である。前記粒子径 D_{10} が $10\ \mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0041] 前記セラミックス粉末材料は、粒子径 D_{50} （メディアン径）が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記粒子径 D_{50} は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上が

好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。また、前記粒子径 D_{50} は、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記粒子径 D_{50} が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0042] 前記セラミックス粉末材料は、粒子径 D_{90} が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記粒子径 D_{90} は、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、前記粒子径 D_{90} は、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $170\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記粒子径 D_{90} が $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0043] 前記セラミックス粉末材料は、モード径（最頻粒子径）が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記モード径は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、前記モード径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記モード径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0044] 前記セラミックス粉末材料は、平均径（体積基準平均径）が、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記平均径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、前記平均径は、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0045] 前記セラミックス粉末材料は、粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の積算分率が、 5% 以上 90% 以下であることが好ましい。前記粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の積算分率は、 10% 以上が好ましく、 15% 以上がより好ましく、 20% 以上がさらに好ましい。また、前記粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の積算分率は、 85% 以下が好ましく、 80% 以下がより好ましく、 70% 以下がさらに好ましく、 60% 以下が特

に好ましく、50%以下が特別に好ましい。前記粒径10 μ m以下の積算分率が5%以上であると、解砕処理前においても粒子は比較的細かいといえる。従って、解砕処理を行うと、より微粒な粒子とすることができる。

[0046] 前記粒子径 D_{10} 、前記粒子径 D_{50} 、前記粒子径 D_{90} 、前記モード径、前記平均径、前記粒径1 μ m以下の積算分率、前記粒径5 μ m以下の積算分率、及び、前記粒径10 μ m以下の積算分率の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。

本明細書に記載の粒子径 D_{10} 、粒子径 D_{50} 、粒子径 D_{90} 、モード径、平均径、粒径1 μ m以下の積算分率、粒径5 μ m以下の積算分率、及び、粒径10 μ m以下の積算分率は、体積基準で測定される値である。

[0047] 前記セラミックス粉末材料は、下記解砕処理後の粒子径 D_{50} が、0.1 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。前記解砕処理後の粒子径 D_{50} は、解砕処理前の粒子径 D_{50} よりも小さい。前記解砕処理後の粒子径 D_{50} は、0.5 μ m以上が好ましく、1 μ m以上がより好ましい。また、前記解砕処理後の粒子径 D_{50} は、8 μ m以下がより好ましい。前記解砕処理後の粒子径 D_{50} が10 μ m以下であると、微粒であるといえる。また、前記解砕処理の条件は、比較的緩やかな条件である。前記解砕処理後の粒子径 D_{50} が10 μ m以下であると、当該セラミックス粉末材料は、緩やかな条件で簡単に微粒に解砕することができる性質を有しているといえる。前記解砕処理後の粒子径 D_{50} の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。本明細書に記載の解砕処理後の粒子径 D_{50} は、体積基準で測定される値である。

<解砕処理>

40mLの純水に0.1gのセラミックス粉末材料を投入し、BRANSON社製の超音波ホモジナイザー：製品名Digital Sonifier 250型を用い、下記<解砕条件>にてホモジナイザー処理を5分間行う。

<解砕条件>

発信周波数：20kHz

高周波出力：200W

振幅制御：40±5%

[0048] 前記セラミックス粉末材料は、下記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率が、60%以上100%以下であることが好ましい。前記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。また、前記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率は、99.5%以下が好ましく、99%以下がより好ましく、98%以下がさらに好ましく、97.5%以下が特に好ましい。

前記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率が60%以上であると、微粒であるといえる。また、前記解砕処理の条件は、比較的緩やかな条件である。前記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率が60%以上であると、当該セラミックス粉末材料は、緩やかな条件で簡単に微粒に解砕することができる性質を有しているといえる。前記解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率の具体的な測定方法は、実施例に記載の方法による。本明細書に記載の解砕処理後の粒径10μm以下の積算分率は、体積基準で測定される値である。

<解砕処理>

40mLの純水に0.1gのセラミックス粉末材料を投入し、BRANSON社製の超音波ホモジナイザー：製品名Digital Sonifier 250型を用い、下記<解砕条件>にてホモジナイザー処理を5分間行う。

<解砕条件>

発信周波数：20kHz

高周波出力：200W

振幅制御：40±5%

[0049] [Liを含むガーネット型化合物]

上述したように、本実施形態に係るセラミックス粉末材料は、Liを含むガーネット型化合物（以下、単に、「ガーネット型化合物」ともいう）を含

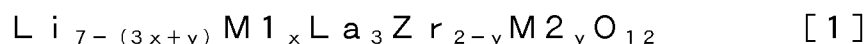
む。前記ガーネット型化合物は、Li原子を含み、ガーネットと同様の結晶構造を示すものであれば、特に限定されない。

[0050] 前記セラミックス粉末材料中の前記ガーネット型化合物の含有量は、50質量%以上であることが好ましい。前記含有量は、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。前記ガーネット型化合物の含有量が80質量%以上であると、セラミックス粉末材料の細孔容積を0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下とし易い。

[0051] 前記ガーネット型化合物は、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、セリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ニオブ、及び、タンタルからなる群より選ばれる1種以上の元素を含むことが好ましい。

[0052] 前記ガーネット型化合物が、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、セリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ニオブ、及び、タンタルからなる群より選ばれる1種以上の元素を含むと、前記セラミックス粉末材料の特性を、要求特性に応じた特性に調整することができる。

[0053] なかでも、前記ガーネット型化合物は、下記式〔1〕で表されることが好ましい。



ここで、式〔1〕において、M1は、Al又はGaであり、M2は、Nb又はTaであり、xは、 $0 \leq x \leq 0.35$ を満たす数であり、yは、 $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす値である。

[0054] 前記xは、イオン伝導率の観点から、好ましくは0より大きく、より好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上である。前記xは、イオン伝導率の観点から、好ましくは0.35より小さく、より好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.28以下である。

[0055] 前記yは、イオン伝導率の観点から、好ましくは0より大きく、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.3以上である。前記yは、イオン伝導率の観点から、好ましくは1.0より小さく、より好ましくは0.8以

下、さらに好ましくは0.6以下である。

[0056] 前記ガーネット型化合物が上記式〔1〕で表される化合物であると、イオン伝導率を高めることができる。従って、電池（特に、リチウムイオン二次電池）の構成部材として好適に使用できる。

[0057] 前記セラミックス粉末材料は、前記ガーネット型化合物以外の他の化合物を含んでも構わない。前記ガーネット型化合物（Liを含むガーネット型化合物）以外の他の化合物としては、Liを含まないガーネット型化合物が挙げられる。

[0058] [セラミックス粉末材料の製造方法]

以下、セラミックス粉末材料の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明のセラミックス粉末材料の製造方法は、以下の例示に限定されない。

[0059] 本実施形態に係るセラミックス粉末材料の製造方法は、

Liを含むガーネット型化合物を含み、細孔容積が0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下であるセラミックス粉末材料の製造方法であり、

炭酸種の溶液とLaを構成元素とする化合物を含む溶液とを混合して沈殿物Aを含む溶液を得る第一工程、

前記沈殿物Aを含む溶液に、炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液混合させて沈殿物Bを得る第二工程、

前記沈殿物Bを500℃以上900℃以下の温度で焼成して前駆体酸化物を得る第三工程

前記前駆体酸化物とLiを構成元素とする化合物とを混合した混合物を調製する第四工程、及び、

前記混合物を500℃以上900℃以下の温度で焼成してガーネット型化合物を得る第五工程を含む。

[0060] <第一工程>

本実施形態に係るセラミックス粉末材料の製造方法においては、まず、炭酸種の溶液とLaを構成元素とする化合物を含む溶液とを混合させてLaの

炭酸塩である沈殿物（以下、「炭酸ランタン化合物」ともいう）を得る。

[0061] 前記炭酸種は、炭酸（ H_2CO_3 ）、炭酸水素イオン（ HCO_3^- ）及び炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）の少なくともいずれか1種をいう。

[0062] 前記炭酸種の溶液は、炭酸種を含む化合物の溶液が挙げられる。前記炭酸種を含む化合物としては、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸ガス等が挙げられる。これらは、いずれか1種を単独で、又は任意の2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0063] 前記L aを構成元素とする化合物（以下、「L a源」ともいう）としては、元素L aの水溶性塩等が挙げられる。元素L aの水溶性塩としては、硝酸ランタン、酢酸ランタン、塩化ランタン、これらの水和物等が挙げられる。上記例示列挙した化合物は単独で、又は任意の2種以上の組み合わせで用いて、純水等に溶解することにより、L a源が溶解した水溶液を得ることができる。

[0064] L a源は、固体状態であっても溶液の状態であってもよい。L a源が、溶液形態である場合、L a源の溶媒としては、水単独であってもよいし、水とアルコール等の有機溶媒との混合溶媒であってもよいが、製造全体において有機溶剤を不使用するという観点からは、水単独であることが好ましい。つまり、L a源が、溶液形態である場合は、水溶液であることが好ましい。

[0065] なお、L a源を水に溶解する際には、硝酸や塩酸等の酸を用いて水溶液のpHを調整してもよい。

[0066] 第一工程においては、さらに、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、セリウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、ニオブ、及び、タンタルからなる群より選ばれる1種以上の元素を構成元素とする化合物（以下、「元素M⁰を構成元素とする化合物」、「M⁰源」ともいう）を混合してもよい。

[0067] 前記M⁰源としては、イオン伝導率を高める観点からは、Nbを構成元素とする化合物、Taを構成元素とする化合物、Alを構成元素とする化合物、

G a を構成元素とする化合物が好ましい。

[0068] M^o源としては、元素M^oの水溶性塩等が挙げられる。元素M^oの水溶性塩としては、元素M^oの硝酸塩、酢酸塩、塩化物、酸化物、水酸化物、シュウ酸塩、アンモニウム塩等を挙げることができる。上記例示列挙した化合物は単独で、又は任意の2種以上の組み合わせで用いて、純水等に溶解することにより、M^o源が溶解した水溶液を得ることができる。

[0069] 前記L a 源が溶液形態である場合、前記M^o源は、前記L a 源の溶液に溶解させてもよい。

[0070] また、前記M^o源が前記炭酸種の溶液に溶解する場合には、前記炭酸種の溶液に、予め、前記M^o源を溶解させておき、その後、L a 源等と混合させてもよい。

[0071] 以上、第一工程について説明した。

[0072] <第二工程>

第二工程においては、前記沈殿物A（炭酸ランタン化合物）を含む溶液に、炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を混合させて沈殿物Bを得る。これにより、沈殿物（炭酸ランタン化合物）の表面にZ r 成分を均一に被覆させることができる。

[0073] 前記炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液は、少なくとも炭酸種を含む化合物及びジルコニウム種（Z r 種）を含む化合物を混合することで調製することができる。

[0074] 前記炭酸種を含む化合物としては、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸ガス等が挙げられる。これらは、いずれか1種を単独で、又は任意の2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0075] 前記Z r 種は、ジルコニウム又はジルコニウムイオンを意味する。なお、以下では上記のZ r 種を含む化合物を「Z r 源」ともいうこととする。

[0076] 上記Z r 源の具体例としては、炭酸ジルコニウムアンモニウムの結晶（ $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、塩基性炭酸ジルコニウム（Z

$r(\text{OH})_{(4-2n)}(\text{CO}_3)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $n=0.2\sim 1.0$ 、 $m=1\sim 10$ ）、オキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl_2) 又はオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) が挙げられるが、これらに限定されない。これらの Zr 源はいずれか 1 種を単独又は任意の 2 種以上の組み合わせで用いることができる。Zr 源が上記のオキシ塩化ジルコニウム及びオキシ硝酸ジルコニウム等であれば、その水和物を用いてもよい。

[0077] 前記炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液は、炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物を用いて調製することもできる。ここでいう、炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物とは、例えば、上述の炭酸ジルコニウムアンモニウムの結晶 ($(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩基性炭酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{OH})_{(4-2n)}(\text{CO}_3)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $n=0.2\sim 1.0$ 、 $m=1\sim 10$) 等が挙げられる。このような炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物は、Zr 源であると同時に炭酸種を含む化合物としても扱うことができる。

[0078] 前記炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を調製するにあたっては、炭酸種のジルコニウム種に対するモル比、すなわち [炭酸種のモル数/ジルコニウム種のモル数] の値が 1.5 以上 15.0 以下の範囲内となるように、上記炭酸種を含む化合物と上記 Zr 源を混合することが好ましい。この混合は、両者を固体状態のまま混合してから溶媒に分散させてもよいし、互いの溶液どうしを混合させる方法でもよい。また、炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物を用いて調製する場合は、この化合物を溶媒に溶解させることで調製することができる。この場合、上記モル比 [炭酸種のモル数/ジルコニウム種のモル数] の値が 1.5 以上 15.0 以下の範囲内、好ましくは 2.0 以上 14.0 以下の範囲内となるような、炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物の種類を選定すればよい。

[0079] ここで、上記モル比についてさらに詳述すると、「炭酸種のモル数/ジルコニウム種のモル数」とは、炭酸ジルコニウム錯体の溶液の調製に使用するすべての原料に含まれる炭酸種のモル数を、Zr 源に含まれる Zr 元素のモル数で除した値 (炭酸種のモル数/ジルコニウム種のモル数) として定義さ

れる。最終的に調製された水溶液からは、炭酸種及び後述の NR_4^+ 種が僅かに揮発して濃度変化を生じる可能性があることを考慮したものである。尚、 Zr 源として炭酸ジルコニウムアンモニウムの結晶または塩基性炭酸ジルコニウム等を使用した場合は、それらに含まれる炭酸種のモル数も上記モル比に考慮する。

[0080] 上記モル比の範囲で炭酸種を含む化合物と Zr 源が混合されると、炭酸種はジルコニウム(IV)イオンに配位する。例えば炭酸種が CO_3^{2-} の場合は、 Zr 単量体錯イオン $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-4)-}$ ($9 \geq n \geq 4$) や、 Zr 二量体錯イオン $[\text{Zr}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_6]^{6-}$ 等を形成すると考えられる。このようにして、炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液が得られる。また、炭酸種と Zr 種の両方を有する化合物を用いた場合も、上記錯イオンを形成することで炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液が得られる。尚、炭酸ジルコニウム錯イオンの形成は拡張X線吸収微細構造(E X A F S)測定やラマン分光測定、核磁気共鳴(NMR)測定等により得られる配位数や配位距離、局所構造についての情報を解析することで確認することができる。

[0081] 上記モル比[炭酸種のモル数/ジルコニウム種のモル数]は、3.0以上7.0以下であることがより好ましく、この場合、より安定な炭酸ジルコニウム錯体が形成される。

[0082] 上記炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液において、炭酸ジルコニウム錯イオンの対陽イオンの少なくとも一つは、 NR_4^+ となるようにする。ここで、 R は、 H 、 CH_3 及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の置換基であり、各 R はすべて同一であってもよいし、全部又は一部が異なってもよい。このような NR_4^+ の陽イオンが共存することで、炭酸ジルコニウム錯イオンが溶液中においてより安定に存在できる。 NR_4^+ の具体例としては、アンモニウムイオン(NH_4^+)、テトラメチルアンモニウムイオン($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$)、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムイオン($(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})^+$)等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの内、 NR_4^+ としては、アンモニウムイオン(NH_4^+)がそ

の原料が安価である観点から好ましい。炭酸ジルコニウム錯イオンの対陽イオンが NR_4^+ となるようにするには、例えば、炭酸ジルコニウム錯イオンを含む溶液を調製する時に、 NR_4^+ を溶液に与えることができる材料を添加すればよい。 NR_4^+ を溶液に与えることができる材料としては、水酸化アンモニウム (NH_4OH 、アンモニア水)、水酸化テトラメチルアンモニウム ($(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$)、水酸化コリン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})$) 等が挙げられるが、これらに限定はされない。これらは単独でまたは任意の2種以上の組み合わせで用いることができる。上記の NR_4^+ を溶液に与えることができる材料には、さらに、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素テトラメチルアンモニウム、炭酸アンモニウム等のいずれか1種以上を兼用してもよい。

[0083] 炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を調製するにあたっては、炭酸ジルコニウム錯体の形成が阻害されなければ、炭酸種を含む化合物とZr源以外の化合物、例えば、キレート化剤を添加してもよい。キレート化剤の存在により、炭酸ジルコニウム錯体の水溶液の安定性が向上し、自己加水分解反応によるZrの消費を抑制することができる。キレート化剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のエタノールアミン類、酒石酸、クエン酸、乳酸、グルコン酸、グリコール酸等の有機酸類、あるいはエタノールアミン類の塩や有機酸の塩等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用して用いることができる。キレート化剤とジルコニウムのモル比 (キレート化剤/Zr) は、0.01~1とすることができる。

[0084] 上記の炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液は、そのpHが7.0以上9.5以下であることが好ましい。pHが7.0以上であることで、酸性水溶液と効率よく沈殿を形成することができる。また、pHが9.5以下であることで、炭酸ジルコニウム錯体の溶液中に存在するフリーの水酸化物イオン濃度が十分に低くなり、水酸化物として沈殿が生成することを抑制することができる。pHは、炭酸ジルコニウム錯体の溶液を調製するための各種原料の配

合比や、溶媒の量で調整することができ、その他、pH調整剤などを添加してpH調整してもよい。

[0085] 第二工程においては、前記沈殿物Bを調製した後、沈殿物Bを含む溶液のpHを9.0以上11.0以下の範囲に収まるように調整することが好ましい。pHの調整は、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等を用いることができる。pHが9.0以上であると、Zrの溶出がより抑制できる。また、pHが11.0以下であると、Laの溶出をより抑制できる。pHは、沈殿物Bを含む溶液を調製するための各種原料の配合比や、溶媒の量で調整することができ、その他、アンモニア水などを添加してpH調整してもよい。

[0086] また、第二工程においては、前記沈殿物Bを調製し、必要に応じてpH調整を行った後、90～200℃の範囲内において加熱を行ってもよい。加熱時間としては、30～60分が好ましい。前記加熱を行うことで、Zrの収率を向上できる。

[0087] その後、得られた前記沈殿物Bを含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水等で洗浄し、水分を除去して前記沈殿物Bをスラリーから分離する。

[0088] <第三工程>

第三工程においては、前記沈殿物Bを500℃以上900℃以下の温度で焼成して前駆体酸化物を得る。焼成保持時間は1～15時間が好ましい。

[0089] <第四工程>

第四工程においては、前記前駆体酸化物とLiを構成元素とする化合物とを混合した混合物を調製する。

なお、混合の際、混合物を粉砕してもよい。ただし、前記混合物を粉砕する場合であっても、粉砕しない場合であっても、得られるセラミックス粉末材料における細孔容積は、同等なものとなる。つまり、前記混合物の粉砕は、必須ではない。後述する実施例では、混合物を粉砕しているが、これは、図1に示すようなSEM画像を得るためである。

[0090] 前記Liを構成元素とする化合物（以下、「Li源」ともいう）としては

、酸化リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、クエン酸リチウム ($\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、シュウ酸リチウム ($\text{Li}_2(\text{COO})_2$) 等が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、Li 源として上記列挙した各種 Li 塩を用いる場合は、それらの水和物であってもよい。

[0091] <第五工程>

第五工程においては、前記混合物を 500°C 以上 900°C 以下の温度で焼成してガーネット型化合物を得る。焼成は、例えば、大気雰囲気下で行うことができる。前記焼成温度は、 600°C 以上が好ましく、 700°C 以上がより好ましい。前記焼成温度は、 850°C 以下が好ましく、 800°C 以下がより好ましい。焼成保持時間は $1 \sim 15$ 時間が好ましい。得られた焼成物は、ガーネット型化合物を含むセラミックス粉末材料である。そして、焼成を 900°C 以下の温度で行うことで、得られるセラミックス粉末材料は、粒子の形態になり得るものである。得られた焼成物であるセラミックス粉末材料が粒子の形態であることは、走査電子顕微鏡観察により確かめることができる。

[0092] 前記セラミックス粉末材料は、粒成長が抑制され、かつ、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度の凝集を有する前駆体酸化物から作成されたガーネット型化合物を含むことにより、細孔容積 0.4 mL/g 以上を達成することができる。

[0093] $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度の凝集を有する前駆体酸化物を得る方法としては、第一工程において、前駆体酸化物の骨格を成す沈殿物 A (ランタン塩) をある程度粗粒化させる方法が挙げられる。

具体的には、第一工程において、炭酸種の溶液に、La 源を添加する際の速度を早くする、攪拌速度を遅くする、La 源液の濃度を濃くする、La 源投入時の温度を高くする、塩基性溶液側の濃度を高くすること等が挙げられる。

より具体的には、La 源を添加する際の速度を炭酸種の溶液 100 mL に対して $5 \sim 10 \text{ g/min}$ に設定する、La 源液の濃度を $10 \sim 20$ 質量%

に設定する、La源投入時の温度を40～90℃に設定する、塩基性溶液側の濃度を10～20質量％に設定すること等が挙げられる。

[0094] また、粒成長が抑制された前駆体酸化物を得る方法としては、第二工程において、沈殿物A（ランタン塩）の表面にZr元素を均一に被覆させる方法が挙げられる。沈殿物A（ランタン塩）の表面にZr元素を均一に被覆させるには、比較的緩やかな条件が好ましい。

具体的には、第二工程において、沈殿物Aに炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を添加するタイミング、添加時の温度、添加時の昇温、エージング、pHを調整する等が挙げられる。

より具体的には、沈殿物Aに炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を添加する際の温度を40～90℃に設定する、昇温後のエージング時間を30～180分に設定する、pHを9～11の範囲に設定する等が挙げられる。

[0095] 以上、前記セラミックス粉末材料の製造方法の一例につき、説明した。

[0096] [成型体]

本実施形態に係る成型体は、前記セラミックス粉末材料を解砕した後、加圧することにより得られる。前記セラミックス粉末材料は、容易に解砕することができる。従って、当該セラミックス粉末材料を解砕した後、加圧することにより得られる成型体は、より緻密な成型体となる。

[0097] ここで、前記セラミックス粉末材料は、細孔容積が0.4 mL/g以上1.0 mL/g以下であり、強力な解砕手法を用いることなく、容易に微粒化することが可能である。従って、前記解砕条件としては、比較的緩やかな条件とすることが好ましい。前記解砕条件としては、例えば、ボールミル、振動ミル等とすることができる。

[0098] 前記成型圧は特に限定されず、0.5 t/cm²以上5 t/cm²以下、0.8 t/cm²以上2 t/cm²以下等とすることができる。

[0099] 解砕後のセラミックス粉末材料を成型するにあたっては、市販の金型成型機や冷間等方圧加圧法（CIP）を採用できる。また、一旦、解砕後のセラミックス粉末材料を金型成型機で仮成型した後、CIP等のプレス成型で本

成型してもよい。

[0100] 成型体の製造において、前記セラミックス粉末材料を解砕した後、加圧する前に、必要に応じて、成型性を向上させるためにバインダーを添加してもよい。

前記バインダーとしては、有機系バインダーが好ましい。有機系バインダーは、酸化雰囲気加熱炉にて成型体から除去しやすく、脱脂体を得ることができるので、最終的に焼結体中に不純物が残存しにくくなる。

前記有機系バインダーとしては、アルコールに対して溶解するもの、又は、アルコール、水、脂肪族ケトン及び芳香族炭化水素からなる群より選ばれる2種以上の混合液に対して溶解するものが挙げられる。前記有機系バインダーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、グリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル及びプロピオン酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。前記有機系バインダーは、さらに、アルコールもしくは上記混合液に対して不溶である1種以上の熱可塑性樹脂を含んでもよい。

[0101] [焼結体]

本実施形態に係る焼結体は、前記成型体を焼結させることにより得られる。前記焼結時の熱処理温度、及び、時間は特に限定されないが、950～1300℃程度で1～5時間程度が好ましい。

[0102] 前記焼結体の密度は、4.6 g/cm³以上5.5 g/cm³以下であることが好ましい。前記密度は、より好ましくは4.8 g/cm³以上、さらに好ましくは5.0 g/cm³以上である。前記密度は、より好ましくは5.3 g/cm³以下、さらに好ましくは5.2 g/cm³以下である。

[0103] 前記焼結体の測定温度30℃におけるリチウムイオン伝導率は、 1×10^{-5} S/cm以上 3×10^{-3} S/cm以下であることが好ましい。前記リチウムイオン伝導率は、より好ましくは 7×10^{-5} S/cm以上、さらに好ましくは 1×10^{-4} S/cm以上である。前記リチウムイオン伝導率は、高いほど

好ましいが、例えば、 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下等である。

[0104] 前記焼結体のリチウムイオン伝導の活性化エネルギー (E_a) は、 42 kJ/mol 以下であることが好ましい。前記リチウムイオン伝導の活性化エネルギー (E_a) は 38 kJ/mol 以下であることがより好ましく、 34 kJ/mol 以下であることがさらに好ましい。前記リチウムイオン伝導の活性化エネルギー (E_a) は、低いほど好ましいが、例えば、 15 kJ/mol 以上、 18 kJ/mol 以上等とすることができる。

[0105] [全固体リチウムイオン二次電池]

次に、全固体リチウムイオン二次電池の実施形態の一例について説明する。

[0106] 本実施形態の全固体リチウムイオン二次電池は、
正極活物質を含有する正極層と、
負極活物質を含有する負極層と、
前記正極層及び前記負極層の間に介在される固体電解質層と、を備える。
そして、前記正極層、前記負極層及び前記固体電解質層の少なくとも一つの層が、上記焼結体を備える。

[0107] 以下、本実施形態の全固体リチウムイオン二次電池について、構成ごとに説明する。

[0108] (正極層)

正極層は少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、リチウムイオン伝導性材料、電子伝導助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。

[0109] 正極層に含まれるリチウムイオン伝導性材料は、上記セラミックス粉末材料を焼結して得られる焼結体であることが好ましい。正極層における前記焼結体の含有量は特に限定されないが、例えば、正極層全体に対して 0.1 体積%～ 80 体積%の範囲内とすることができる。この内、好ましくは 1 体積%～ 60 体積%の範囲内であり、より好ましくは 10 体積%～ 50 体積%の

範囲内である。正極層の厚さは特に限定されないが、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。正極層が $0.1\mu\text{m}$ より薄いと全固体リチウムイオン二次電池の容量を大きくしにくく、 $1000\mu\text{m}$ を超過した厚みからなると均質な層を形成しにくくなる。

[0110] 正極活物質は電気化学的な Li イオンの吸蔵・放出が可能な材料であれば特に限定されないが、全固体リチウムイオン二次電池の容量を大きくする観点から、理論容量の大きな硫黄や硫化リチウム(Li_2S)を用いることが好ましい。また、全固体リチウムイオン二次電池の作動電圧を高くする観点から Li 含有酸化物材料を用いてもよい。具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)等の層状岩塩型酸化物、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型酸化物、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等のオリビン型リン酸塩、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のケイ酸塩等を用いることができる。正極活物質としては上述した材料を単独で用いてもよく、または任意の2種以上の組み合わせで用いてもよい。

[0111] 正極層における正極活物質の含有量は、例えば正極層全体に対して10体積%～99体積%の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、20体積%～99体積%の範囲内である。また、正極活物質の形状としては、例えば粒子形状とすることができる。その平均粒径は、例えば $0.05\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0112] 正極層は正極活物質およびリチウムイオン伝導性材料の他に、電子伝導助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。電子伝導助剤としては電子伝導性の高い材料が好ましく、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバ等を挙げることができる。また、結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン等を用いることができる。

[0113] 正極層はその構成成分（上述した正極活物質、リチウムイオン伝導性材料、電子伝導助剤および結着材等）を混合し、成形することで作製することができる。この際、必要に応じて焼結を行ってもよい。正極層の構成成分の混合方法は特に限定されず、一般的な粉体技術であれば使用することができる。この際、水または任意の有機溶媒を分散溶媒として使用してもよい。さらに、正極層の構成成分の混合物を成形及び焼結する方法は特に限定されず、一般的に知られている成形及び焼結の方法を用いることができる。また、正極層は固体電解質層の上に作製してもよい。この場合、正極層の焼結は固体電解質層との一体焼結の形式で行うことができる。ここで、一体焼結とは、「固体電解質層を構成するリチウムイオン伝導性材料」または「正極層の構成成分の混合物」の一方を成形し、その上に他方を成形して、必要に応じてプレスを行った後に、焼結を行う方法である。

[0114] 正極層の集電を行う正極集電体は、例えば正極層の固体電解質層が配置される面と逆側の面に設けることができる。正極集電体の材料としては、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、鉄及びカーボン等を挙げることができる。この内、ステンレススチールが好ましい。

[0115] （負極層）

負極層は少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、リチウムイオン伝導性材料、電子伝導助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。

[0116] 負極層に含まれるリチウムイオン伝導性材料は、上記焼結体（上記セラミックス粉末材料を焼結して得られる焼結体）であることが好ましい。負極層における前記焼結体の含有量は特に限定されないが、例えば、負極層全体に対して0.1体積%～80体積%の範囲内とすることができる。この内、好ましくは1体積%～60体積%の範囲内であり、より好ましくは10体積%～50体積%の範囲内である。負極層の厚さは特に限定されないが、例えば0.1 μ m～1000 μ mの範囲内であることが好ましい。

[0117] 負極活物質は電気化学的な Li^+ イオンの吸蔵・放出が可能な材料であれば

特に限定されないが、全固体リチウムイオン二次電池の容量を大きくする観点から、理論容量の大きな金属材料を用いることが好ましい。金属材料としては例えばLi、Si、Sn、In等の金属及びこれらの合金を挙げることができる。この内、金属Liが最も理論容量が大きいため好ましい。また、電池の可逆作動に優れたチタン酸化物やチタン酸リチウム等のTi系材料を用いてもよい。Ti系材料の具体例としては、 TiO_2 、 $H_2Ti_{12}O_{25}$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等が挙げられる。さらに、安価な炭素系材料を用いることもできる。炭素系材料の具体例としては、天然黒鉛、人工黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられる。負極活物質としては上述した材料を単独で用いてもよく、または任意の2種以上の組み合わせで用いてもよい。

[0118] 負極層における負極活物質の含有量は、例えば負極層全体に対して10体積%～99体積%の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、20体積%～99体積%の範囲内である。また、負極活物質の形状としては、例えば粒子形状や箔形状、膜形状等とすることができる。負極活物質の形状が粒子形状の場合、その平均粒径は、例えば $0.05\mu m\sim 50\mu m$ の範囲内であることが好ましい。

[0119] 負極層は負極活物質およびリチウムイオン伝導性材料の他に、電子伝導助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。電子伝導助剤及び結着材としては、上述した正極層に用いられるものを同様に用いることができる。

[0120] 負極層はその構成成分（上述した負極活物質、リチウムイオン伝導性材料、電子伝導助剤および結着材等）を混合し、成形することで作製することができる。この際、必要に応じて焼結を行ってもよい。負極層の構成成分の混合方法は特に限定されず、一般的な粉体プロセスであれば使用することができる。この際、水または任意の有機溶媒を分散溶媒として使用してもよい。さらに、負極層の構成成分の混合物を成形及び焼結する方法は特に限定されず、一般的に知られている成形及び焼結の方法を用いることができる。尚、負極活物質の形状が箔形状または膜形状等である場合、上述した負極層の形

成方法により負極層を形成してもよいが、負極活物質自身を単独で負極層と見なしてもよい。また、負極層は固体電解質層の上に作製してもよい。この場合、負極層の焼結は固体電解質層との一体焼結の形式で行うことができる。ここで、一体焼結とは、「後述する固体電解質層を構成するリチウムイオン伝導性材料」または「負極層の構成成分の混合物」の一方をまず成形し、その上に他方を成形して焼結を行う方法である。

[0121] 負極層の集電を行う負極集電体は、例えば負極層における固体電解質層が配置される面と逆側の面に設けることができる。負極集電体の材料としては、例えば、ステンレススチール、銅、ニッケル及びカーボン等を挙げることができる。この内、ステンレススチールが好ましい。

[0122] (固体電解質層)

固体電解質層は、正極層および負極層の間に介在される層であり、リチウムイオン伝導性材料から構成される層である。固体電解質層に含まれるリチウムイオン伝導性材料は、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。

[0123] 固体電解質層に含まれるリチウムイオン伝導性材料は、上記焼結体（上記セラミックス粉末材料を焼結して得られる焼結体）であることが好ましい。固体電解質層における上記焼結体の含有量は、電子伝導性が十分に抑制できる割合であれば特に限定されないが、例えば、50体積%～100体積%の範囲内であることが好ましい。

[0124] 固体電解質層には上記焼結体以外のリチウムイオン伝導性材料を含有することもできる。具体的には、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}(\text{PO}_4)_3$ 等のNASICON型化合物、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ ガラス(LIPON)等のリチウムイオン伝導性酸化物ガラス、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系ガラス、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラス等のリチウムイオン伝導性硫化物ガラス

を挙げることができる。リチウムイオン伝導性酸化物ガラス及びリチウムイオン伝導性硫化物ガラスは結晶化させてガラスセラミック材料として使用することもできる。

[0125] 固体電解質層の厚さは全固体リチウムイオン二次電池の短絡を防ぐことができる厚さであれば特に限定されないが、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。この内、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0126] 固体電解質層は上述したリチウムイオン伝導性材料を成形し焼結することで作製することができる。固体電解質層を構成するリチウムイオン伝導性材料の成形及び焼結の方法は特に限定されず、一般的に知られている成形及び焼結の方法を用いることができる。焼結温度は特に限定されないが、例えばリチウムイオン伝導性材料が上述したセラミックス粉末材料である場合、 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲の温度であることが好ましく、 $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲の温度であることがより好ましく、 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲の温度であることがさらに好ましい。ただし、Liの溶融・揮発を伴う分解反応抑制の観点から、 1050°C 以下が好ましく、 1000°C 以下がより好ましい。固体電解質層の焼結密度は理論密度に対して60%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは80%以上であり、さらにより好ましくは90%以上である。焼結密度が大きいほど抵抗を抑制できるためである。固体電解質層の焼結を行う際は、上述した正極層または負極層の少なくとも一つと一体焼結することが好ましい。一体焼結により層界面の抵抗を小さくすることができるためである。

[0127] (全固体リチウムイオン二次電池の構成)

全固体リチウムイオン二次電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等にすることができる。

[0128] 本実施形態の全固体リチウムイオン二次電池を製造する方法は、上述した全固体リチウムイオン二次電池を構築できる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な全固体リチウムイオン二次電池の製造方法と同様の方

法を用いることができる。例えば、上述した正極層、固体電解質層、及び負極層をこの順番に積層することで、本実施形態の全固体リチウムイオン二次電池が製造される。

[0129] 本実施形態の全固体リチウムイオン二次電池によれば、上記焼結体を含有することにより、ガーネット型化合物の高いリチウムイオン伝導度に起因して電池の内部抵抗が抑制され、レート特性等の電池性能が向上する。また、セラミックス粉末材料は微粒子の形態であるため、電極層内に含有されることで電極活物質との接触界面が十分に確保できる。従って、電極活物質へのイオン伝導経路が良好に構築され、電池反応に寄与できない電極活物質の割合が減少するために、電池のエネルギー密度が向上する。

上述した実施形態では、上記セラミックス粉末材料を全固体リチウムイオン二次電池に用いる場合について説明した。しかしながら、本発明に係る電池は、上記セラミックス粉末材料を焼結して得られた焼結体を有する限り、全固体リチウムイオン二次電池に限定されない。

実施例

[0130] 以下、本発明に関し実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0131] なお、以下の実施例で示される各成分の含有量の最大値、最小値は、他の成分の含有量に関係なく、本発明の好ましい最小値、好ましい最大値と考慮されるべきである。

また、以下の実施例で示される測定値の最大値、最小値は、各成分の含有量（組成）に関係なく、本発明の好ましい最小値、最大値であると考慮されるべきである。

[0132] [原料]

実施例のセラミックス粉末材料を製造するために、以下の原料を準備した。

[0133] <L a 源>

硝酸ランタン水溶液（L a 濃度：16質量％）

<Z r 源>

炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液（Z r 濃度：10質量％）

<N b 源>

シュウ酸ニオブウムアンモニウム水溶液（N b 濃度：5質量％）

組成式： $[\text{NH}_4(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{O})_3]$

<A l 源>

硝酸アルミニウム水溶液（A l 濃度：10質量％）

<G a 源>

硝酸ガリウム水溶液（G a 濃度：10質量％）

<L i 源>

水酸化リチウム1水和物（粉末）

<T a 源>

酸化タンタル（三津和化学薬品、99.9％）

[0134] 比較例1のセラミックス粉末材料を製造するために、以下の原料を準備した。

[0135] Li_2CO_3 ：高純度化学研究所製

$\text{La}(\text{OH})_3$ ：高純度化学研究所製

ZrO_2 ：第一稀元素化学工業株式会社製、製品名「UEP」

Nb_2O_5 ：CBMM社製

[0136] なお、ジルコニウムを含む化合物は通常、混入不可避の成分としてハフニウム成分を含有している。上記原料及び下記実施例、比較例で得られたセラミックス粉末材料にはハフニウムがジルコニウムに対してモル比（Hfのモル数／Zrのモル数）として0.03の割合で含まれている。そして、製造されたセラミックス粉末材料においては、ハフニウム成分は不純物化合物として観測されることはなく、その結晶構造中のジルコニウム位置に存在していると考えられる。従って、下記実施例、比較例では、特に断りのない限り、Zr濃度はジルコニウムとハフニウムの濃度の和として表記している。また、組成比中のZrはジルコニウムとハフニウムの和を意味している。

[0137] [セラミックス粉末材料の作製]

(実施例 1)

<前駆体酸化物の作製>

炭酸水素アンモニウム 50.0 g を水 200 g に溶解させ、シュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 50.32 g を加えた。その後、温度を 40℃ に保ちながら、硝酸ランタン水溶液 84.19 g を、8.5 g/min の速度で滴下して沈殿物 A を得た（第一工程）。その後、温度を 40℃ に保ちながら、得られた沈殿物 A に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液 44.69 g を、0.5 g/min の速度で滴下し、沈殿物 B を含むスラリーを得た（第二工程）。次に、pH が 9～11 の範囲に収まるように、アンモニア水を用いて pH を調整した後、90℃ で 180 分間加熱した。

得られた沈殿物 B を含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水で洗浄し、水分を除去して沈殿物 B をスラリーから分離した。得られた沈殿物 B を 750℃ で 5 時間焼成することで前駆体酸化物を得た（第三工程）。

<ガーネット型化合物の作製>

前記前駆体酸化物と水酸化リチウム・一水和物 8.81 g とを、ボールミルにより粉碎混合した（第四工程）。その後、800℃ で 3 時間焼成（第五工程）することで、ガーネット型化合物を得た。

このガーネット型化合物を実施例 1 に係るセラミックス粉末材料とした。なお、各原料から算出される、セラミックス粉末材料の組成は、表 1 の通りである。

[0138] (実施例 2)

<前駆体酸化物の作製>

炭酸水素アンモニウム 50.0 g を水 200 g に溶解させた。そこへ硝酸ランタン水溶液 83.28 g と硝酸アルミニウム水溶液 2.16 g の混合溶液を、8.5 g/min の速度で滴下して沈殿物 A を得た（第一工程）。その後、得られた沈殿物 A に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液 58.87 g を、0.5 g/min の速度で滴下し、沈殿物 B を含むスラリーを得た（

第二工程)。次に、pHが9.5～10の範囲に収まるように、アンモニア水を用いてpHを調整した後、90℃で180分間加熱した。

得られた沈殿物Bを含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水で洗浄し、水分を除去して沈殿物Bをスラリーから分離した。得られた沈殿物Bを750℃で5時間焼成することで前駆体酸化物を得た（第三工程）。

<ガーネット型化合物の作製>

前記前駆体酸化物と水酸化リチウム・一水和物8.80gとを、ボールミルにより粉碎混合した（第四工程）。その後、800℃で3時間焼成（第五工程）することで、ガーネット型化合物を得た。

このガーネット型化合物を実施例2に係るセラミックス粉末材料とした。

[0139] （実施例3）

<前駆体酸化物の作製>

炭酸水素アンモニウム50.0gを水200gに溶解させた。そこへ硝酸ランタン水溶液83.74gと硝酸アルミニウム水溶液2.25gの混合溶液を、8.5g/minの速度で滴下して沈殿物Aを得た（第一工程）。その後、得られた沈殿物Aに炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液59.20gを、0.5g/minの速度で滴下し、沈殿物Bを含むスラリーを得た（第二工程）。次に、pHが9.5～10の範囲に収まるように、アンモニア水を用いてpHを調整した後、90℃で180分間加熱した。

得られた沈殿物Bを含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水で洗浄し、水分を除去して沈殿物Bをスラリーから分離した。得られた沈殿物Bを750℃で5時間焼成することで前駆体酸化物を得た（第三工程）。

<ガーネット型化合物の作製>

前記前駆体酸化物と水酸化リチウム・一水和物8.39gとを、ボールミルにより粉碎混合した（第四工程）。その後、800℃で3時間焼成（第五工程）することで、ガーネット型化合物を得た。

このガーネット型化合物を実施例3に係るセラミックス粉末材料とした。

[0140] （実施例4）

＜前駆体酸化物の作製＞

炭酸水素アンモニウム 50.0 g を水 200 g に溶解させた。そこへ硝酸ランタン水溶液 82.69 g と硝酸ガリウム水溶液 5.53 g の混合溶液を、8.5 g/min の速度で滴下して沈殿物 A を得た（第一工程）。その後、得られた沈殿物 A に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液 58.46 g を、0.5 g/min の速度で滴下し、沈殿物 B を含むスラリーを得た（第二工程）。次に、pH が 9.5～10 の範囲に収まるように、アンモニア水を用いて pH を調整した後、90℃で180分間加熱した。

得られた沈殿物 B を含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水で洗浄し、水分を除去して沈殿物 B をスラリーから分離した。得られた沈殿物 B を 750℃で5時間焼成することで前駆体酸化物を得た（第三工程）。

＜ガーネット型化合物の作製＞

前記前駆体酸化物と水酸化リチウム・一水和物 8.32 g とを、ボールミルにより粉碎混合した（第四工程）。その後、800℃で3時間焼成（第五工程）することで、ガーネット型化合物を得た。

このガーネット型化合物を実施例 4 に係るセラミックス粉末材料とした。

[0141] （実施例 5）

＜前駆体酸化物の作製＞

炭酸水素アンモニウム 50.0 g を水 200 g に溶解させた。そこへ硝酸ランタン水溶液 59.27 g を、8.5 g/min の速度で滴下して沈殿物 A を得た（第一工程）。その後、得られた沈殿物 A に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液 33.57 g を、0.5 g/min の速度で滴下し、沈殿物 B を含むスラリーを得た（第二工程）。次に、pH が 9～11 の範囲に収まるように、アンモニア水を用いて pH を調整した後、90℃で180分間加熱した。

得られた沈殿物 B を含むスラリーの吸引ろ過を行い、濾物を純水で洗浄し、水分を除去して沈殿物 B をスラリーから分離した。得られた沈殿物 B を 800℃で5時間焼成することで前駆体酸化物を得た（第三工程）。

＜ガーネット型化合物の作製＞

前記前駆体酸化物と水酸化リチウム・一水和物 6.59 g と酸化タンタル 2.01 g とを、ボールミルにより粉碎混合した（第四工程）。その後、800℃で3時間焼成（第五工程）することで、ガーネット型化合物を得た。

このガーネット型化合物を実施例5に係るセラミックス粉末材料とした。

[0142] （比較例1）

17.26 g の Li_2CO_3 、40.76 g の $\text{La}(\text{OH})_3$ 、13.67 g の ZrO_2 、及び、4.75 g の Nb_2O_5 を秤量し、エタノール中にて遊星ボールミル（300 rpm / ジルコニアボール）で1時間、混合・粉碎を行った。混合粉末をボールとエタノールから分離し、90℃で24時間乾燥させた。その後、 Al_2O_3 製のるつぼ中にて、950℃、1時間大気雰囲気中で焼成を行い、比較例1の化合物を得た。この化合物を比較例1に係るセラミックス粉末材料とした。

[0143] [SEM画像]

図1に、実施例1で得られたセラミックス粉末材料のSEM画像を、図2に、比較例1で得られたセラミックス粉末材料のSEM画像を示す。なお、SEM画像中、背景の黒色部分は、粉末材料の固定に使用したカーボンテープであり、セラミックス粉末材料は存在しない。

[0144] 図1に示すように、実施例1のセラミックス粉末材料は、空隙が多く、密度の低い粒子であることが確認された。一方、比較例1のセラミックス粉末材料は、空隙のない高密度な粒子であることが確認された。

[0145] [結晶相の同定]

（熱処理前のセラミックス粉末材料の結晶相）

実施例、比較例のセラミックス粉末材料について、X線回折装置（「RINT2500」リガク製）を用い、X線回折スペクトルを得た。測定条件は下記の通りとした。

＜測定条件＞

測定装置：X線回折装置（リガク製、RINT2500）

線源：Cu K α 線源

管電圧：50 kV

管電流：300 mA

走査速度：4° (2 θ) / min

[0146] 上記X線回折スペクトル測定の結果、実施例、比較例のセラミックス粉末材料は、ガーネット型構造を有することが確認できた。

[0147] [細孔容積の測定]

実施例、比較例のセラミックス粉末材料について、細孔分布測定装置（「オートポアⅠV9500」マイクロメリティクス製）を用い、水銀圧入法にて細孔分布を得た。測定条件は下記の通りとした。なお、測定の前処理としてセラミックス粉末材料を200℃で3時間、減圧乾燥を行った。

<測定条件>

測定装置：細孔分布測定装置（マイクロメリティクス製オートポアⅠV9500）

サンプリング量：0.5～0.7 g

測定範囲：0.0036～10.3 μ m

測定点数：120点

水銀接触角：140 degrees

水銀表面張力：480 dyne/cm

測定温度：25℃

測定圧力：0.0155～27.46 MPa

[0148] 得られた細孔分布を用い、細孔容積、細孔比表面積、平均細孔径を求めた。結果を表1に示す。

[0149] [比表面積の測定]

実施例、比較例のセラミックス粉末材料の比表面積を、比表面積計（「マックソープ」マウンテック製）を用いてBET法にて測定した。結果を表1に示す。

[0150]

[表1]

試料	組成 $[\text{Li}_{7-(3x+y)} \text{M1}_x \text{La}_3 \text{Zr}_{2-y} \text{M2}_y \text{O}_{12}]$					細孔容積 cm^3/g	細孔比表面積 m^2/g	平均細孔径 μm	比表面積 m^2/g
	M1	M2	x	y	余剰Li %				
実施例 1	-	Nb	0	0.5	0	0.67	1.10	2.43	0.8
実施例 2	Al	-	0.25	0	5	0.86	1.23	2.77	0.9
実施例 3	Al	-	0.26	0	0	0.86	1.32	2.61	0.7
実施例 4	Ga	-	0.25	0	5	0.88	1.18	2.98	0.8
実施例 5	-	Ta	0	0.4	5	0.56	0.59	3.79	0.6
比較例 1	-	Nb	0	0.5	5	0.32	0.23	5.51	0.3

[0151] [粒子径の測定（解砕処理前の粒子径の測定）]

実施例、比較例のセラミックス粉末材料0.1 gをレーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置（「LA-950」HORIBA社製）に投入し、粒子径を測定した。結果を表2に示す。表2には、積算分率も合わせて示した。なお、表2中、「 $\leq 1 \mu\text{m}$ 」は、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の積算分率を、「 $\leq 5 \mu\text{m}$ 」は、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の積算分率を、「 $\leq 10 \mu\text{m}$ 」は、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の積算分率を示している。

測定装置の条件は、以下の通りとした。

分散媒 : イオン交換水

屈折率 : 2.09

粒子径基準 : 体積

測定上限 : $3000 \mu\text{m}$

測定下限 : $0.01 \mu\text{m}$

[0152] [解砕処理後の粒子径の測定]

100 mLビーカーに純水40 mLと実施例、比較例のセラミックス粉末材料0.1 g加え、ホモジナイザー処理を行った。ホモジナイザー処理は、BRANSON社製の超音波ホモジナイザー：製品名Digital Sonifier 250型を用い、下記＜解砕条件＞にて5分間行った。その後は、解砕処理前の粒子径の測定と同様にして、粒子径を測定した。結果を表2に示す。

＜解砕条件＞

発信周波数：20kHz

高周波出力：200W

振幅制御：40±5%

[0153] [表2]

試料	解砕処理	粒子径 / μm					積算分率 / %		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	Mode	Average.	$\leq 1 \mu\text{m}$	$\leq 5 \mu\text{m}$	$\leq 10 \mu\text{m}$
実施例 1	無	7.1	29.9	151.3	10.9	59.0	0.00	3.85	20.75
	有	2.7	6.7	12.3	7.2	7.2	1.68	31.77	80.05
実施例 2	無	5.4	11.3	116.3	10.8	33.9	0.00	8.34	42.70
	有	2.3	5.1	8.7	5.5	5.3	1.76	50.26	95.44
実施例 3	無	7.1	18.1	171.7	12.4	54.6	0.00	3.56	23.19
	有	2.7	6.2	11.2	7.1	6.6	1.53	35.61	85.44
実施例 4	無	5.5	11.8	110.6	10.8	34.0	0.00	7.84	40.19
	有	1.9	4.5	7.9	5.4	4.8	2.48	59.79	97.43
実施例 5	無	10.1	33.0	161.5	16.3	60.8	0.00	1.17	10.06
	有	4.4	8.4	14.3	8.3	9.0	0.00	15.30	66.20
比較例 1	無	13.6	68.7	223.0	162.8	97.6	0.00	0.83	5.39
	有	10.7	23.3	43.5	24.5	25.7	0.00	1.39	8.61

[0154] (参考)

本実施例のセラミックス粉末材料は、上記のような比較的緩やかな条件での解砕処理によって、微粒化することができるものであるが、以下、参考までに、強力な解砕（粉砕）手法によって、本実施例 1 のセラミックス粉末材料を解砕（粉砕）した場合、粒子径 D₅₀ がどのような値となるかについて測定したものを示す。

[0155] [強力な解砕（粉砕）処理後の粒子径の測定（参考）]

下記＜解砕条件 2＞にて、実施例 1 の試料の粉砕処理を実施した。その後は、解砕処理前の粒子径の測定と同様にして、粒子径を測定した。その結果、解砕条件 2 にて粉砕した実施例 1 の試料の粒子径 D₅₀ は 0.27 μm であった。

＜解砕条件 2＞

実施例 1 で得られた試料を、ビーズミルを用いて粉砕した。

装置名 : R M B II (アイメックス株式会社製)

溶媒 : トルエン

ベッセル容量 : 3 0 0 m L

ビーズ : ジルコニアビーズ

ビーズ径 : ϕ 0 . 3 m m

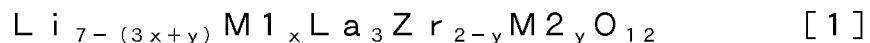
固形分濃度 : 1 5 質量%

周速 : 1 2 m / s

処理時間 : 6 0 分間

請求の範囲

- [請求項1] Li を含むガーネット型化合物を含み、
細孔容積が、 0.4 mL/g 以上 1.0 mL/g 以下であることを
特徴とするセラミックス粉末材料。
- [請求項2] 平均細孔径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする
請求項1に記載のセラミックス粉末材料。
- [請求項3] 比表面積が、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを
特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックス粉末材料。
- [請求項4] 粒子径 D_{50} が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴と
する請求項1～3のいずれか1に記載のセラミックス粉末材料。
- [請求項5] 前記ガーネット型化合物が、下記式[1]で表されることを特徴と
する請求項1～4のいずれか1に記載のセラミックス粉末材料。



ここで、式[1]において、M1は、Al又はGaであり、M2は、Nb又はTaであり、xは、 $0 \leq x \leq 0.35$ を満たす数であり、yは、 $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす値である。

- [請求項6] 下記解砕処理後の粒子径 D_{50} が、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1に記載のセラミックス粉末材料。

<解砕処理>

40 mL の純水に 0.1 g のセラミックス粉末材料を投入し、BRANSON社製の超音波ホモジナイザー：製品名Digital Sonifier 250型を用い、下記<解砕条件>にてホモジナイザー処理を5分間行う。

<解砕条件>

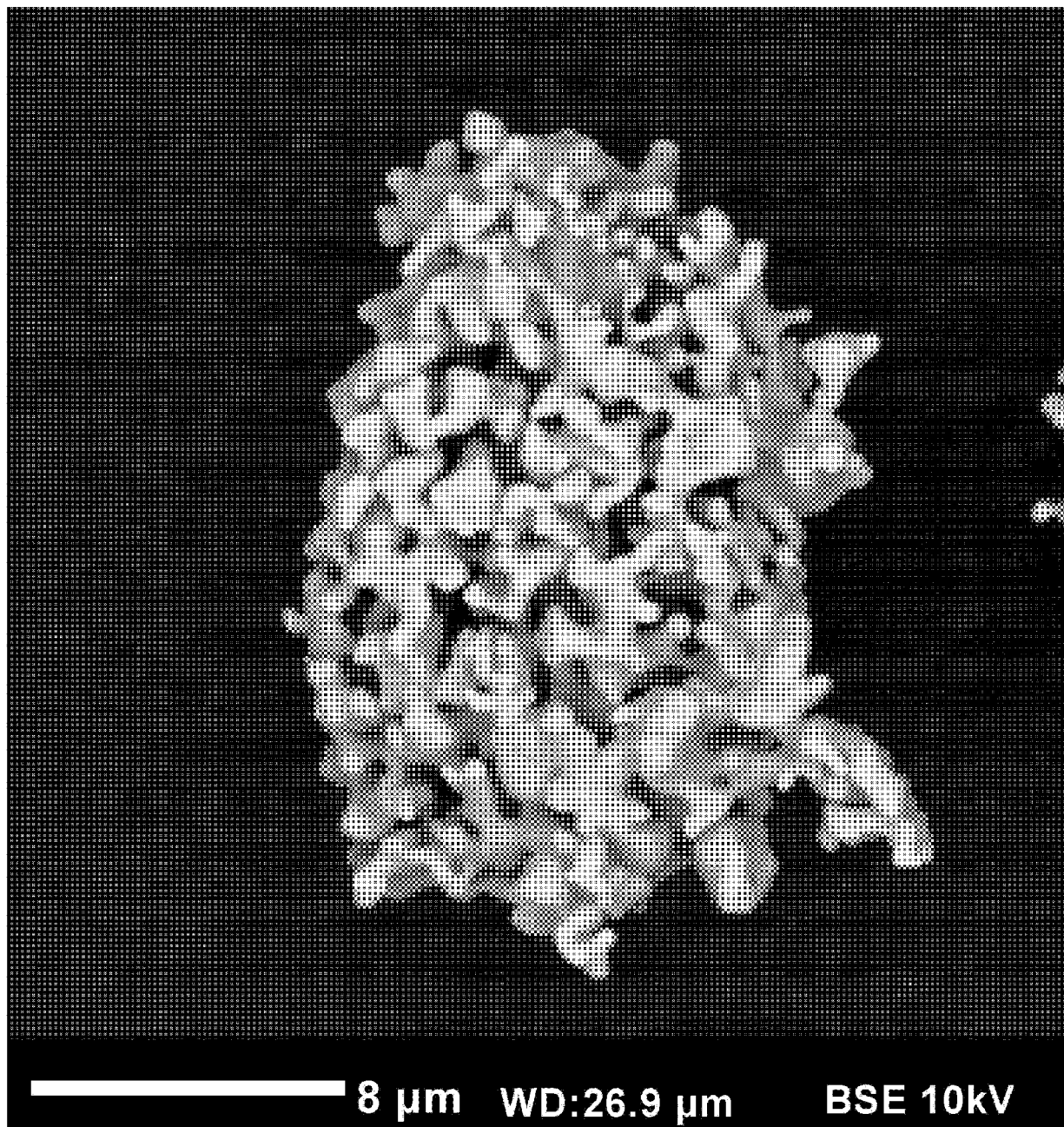
発信周波数： 20 kHz

高周波出力： 200 W

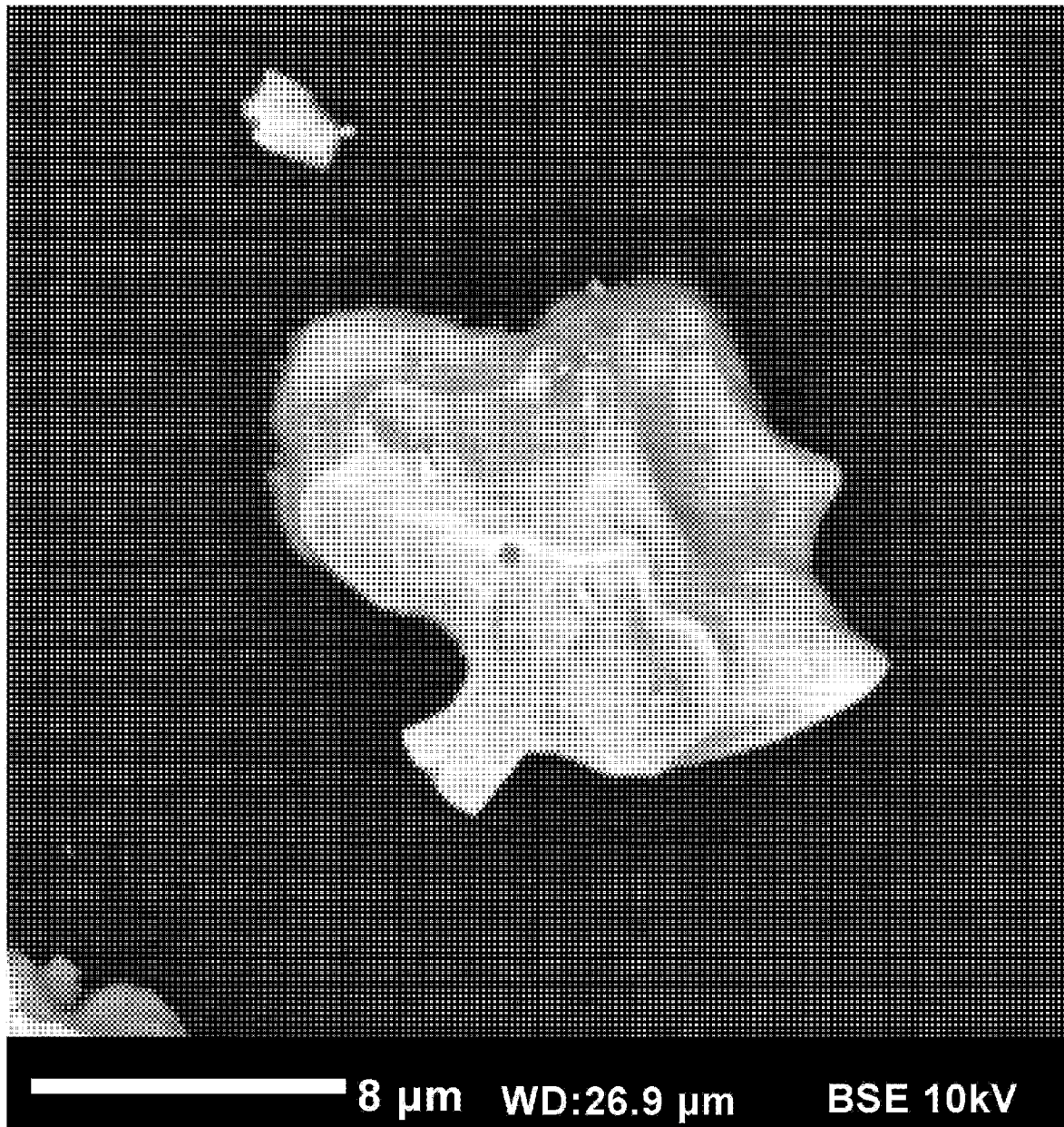
振幅制御： $40 \pm 5 \%$

- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1に記載のセラミックス粉末材料の製造方法であって、
- 炭酸種の溶液とLaを構成元素とする化合物を含む溶液とを混合して沈殿物Aを含む溶液を得る第一工程、
- 前記沈殿物Aを含む溶液に、炭酸ジルコニウム錯体を含む溶液を混合させて沈殿物Bを得る第二工程、
- 前記沈殿物Bを500℃以上900℃以下の温度で焼成して前駆体酸化物を得る第三工程、
- 前記前駆体酸化物とLiを構成元素とする化合物とを混合した混合物を調製する第四工程、及び、
- 前記混合物を500℃以上900℃以下の温度で焼成してガーネット型化合物を得る第五工程を含むことを特徴とするセラミックス粉末材料の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1に記載のセラミックス粉末材料を解砕した後、加圧することにより得られたことを特徴とする成型体。
- [請求項9] 請求項8に記載の成型体を焼結して得られたことを特徴とする焼結体。
- [請求項10] 請求項9に記載の焼結体を有することを特徴とする電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/50(2006.01)i; **C01G 25/00**(2006.01)i; **C01G 33/00**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i
 FI: C04B35/50; C01G25/00; H01M10/0562; H01M10/052; C01G33/00 A

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/50; C01G25/00; C01G33/00; H01M10/052; H01M10/0562

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-65704 A (UNIV MIE) 26 April 2018 (2018-04-26) claims 1-9	1-10
A	US 2015/0118571 A1 (CORNING INCORPORATED) 30 April 2015 (2015-04-30) claims 1-19	1-10
A	WO 2020/174785 A1 (SEIKO EPSON CORP) 03 September 2020 (2020-09-03) claims 1-8	1-10
A	JP 2021-20836 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 18 February 2021 (2021-02-18) claims 1-14	1-10
A	WO 2021/014905 A1 (DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 28 January 2021 (2021-01-28) claims 1-9	1-10
A	WO 2014/038521 A1 (NGK INSULATORS, LTD) 13 March 2014 (2014-03-13) claims 1-11	1-10

☐ 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

11 January 2022

Date of mailing of the international search report

25 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044648

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-65704	A	26 April 2018	EP	3461992	A1	
				claims 1-5			
US	2015/0118571	A1	30 April 2015	CN	104591231	A	
				claims 1-19			
WO	2020/174785	A1	03 September 2020	(Family: none)			
JP	2021-20836	A	18 February 2021	US	2021/0036361	A1	
				claims 1-14			
				CN	112299844	A	
WO	2021/014905	A1	28 January 2021	CN	112601728	A	
				claims 1-9			
WO	2014/038521	A1	13 March 2014	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/50(2006.01)i; C01G 25/00(2006.01)i; C01G 33/00(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: C04B35/50; C01G25/00; H01M10/0562; H01M10/052; C01G33/00 A		
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）） C04B35/50; C01G25/00; C01G33/00; H01M10/052; H01M10/0562 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
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 2018-65704 A (国立大学法人三重大学) 26.04.2018 (2018-04-26) 請求項 1-9	1-10
A	US 2015/0118571 A1 (CORNING INCORPORATED) 30.04.2015 (2015-04-30) 請求項 1-19	1-10
A	WO 2020/174785 A1 (セイコーエプソン株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 請求項 1-8	1-10
A	JP 2021-20836 A (株式会社豊田中央研究所) 18.02.2021 (2021-02-18) 請求項 1-14	1-10
A	WO 2021/014905 A1 (第一稀元素化学工業株式会社) 28.01.2021 (2021-01-28) 請求項 1-9	1-10
A	WO 2014/038521 A1 (日本碍子株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13) 請求項 1-11	1-10
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 11.01.2022		国際調査報告の発送日 25.01.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 神▲崎▼ 賢一 4T 6109 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/044648

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-65704	A	26.04.2018	EP	3461992	A1	
				請求項 1 - 5			
US	2015/0118571	A1	30.04.2015	CN	104591231	A	
				請求項 1 - 1 9			
WO	2020/174785	A1	03.09.2020	(ファミリーなし)			
JP	2021-20836	A	18.02.2021	US	2021/0036361	A1	
				請求項 1 - 1 4			
				CN	112299844	A	
WO	2021/014905	A1	28.01.2021	CN	112601728	A	
				請求項 1 - 9			
WO	2014/038521	A1	13.03.2014	(ファミリーなし)			