

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018488 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
C01G 23/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072205
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-150610 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP
特願 2016-011622 2016 年 1 月 25 日(25.01.2016) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 江▲崎▼ 亮太(ESAKI, Ryota); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP). 西▲崎▼ 努(NISHIZAKI, Tsutomu); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP). 田村 哲也(TAMURA, Tetsuya); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所(宇部)内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サビアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

[続葉有]

(54) Title: SINTERED BODY CONTAINING LITHIUM TITANATE AND LITHIUM LANTHANUM TITANATE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM BATTERY

(54) 発明の名称: チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとを含む焼結体、その製造方法、及びリチウム電池

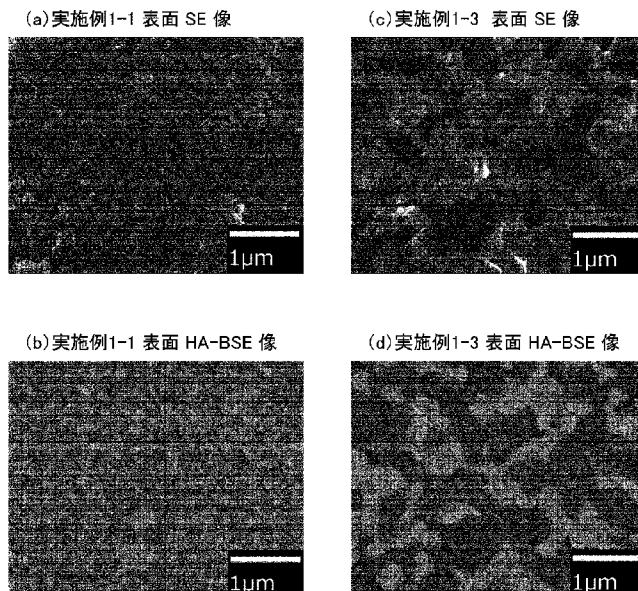


FIG. 8:
(a) Example 1-1 Surface SE image
(b) Example 1-1 Surface HA-BSE image
(c) Example 1-3 Surface SE image
(d) Example 1-3 Surface HA-BSE image

(57) Abstract: Provided is a sintered body which is a composite of an electrode active material and an oxide-based solid electrolyte. The sintered body used is characterized by containing lithium titanate having the spinel crystal structure and/or lithium titanate having the ramsdellite crystal structure, and lithium lanthanum titanate having the perovskite crystal structure. The sintered body can be obtained by, for example, a sintered body production method including a step for obtaining a molded body by molding a mixture of a precursor for lithium titanate and a precursor for lithium lanthanum titanate, or a mixture of lithium titanate and lithium lanthanum titanate, and a sintering step for sintering the molded body, or the like.

(57) 要約: 電極活物質と酸化物系固体電解質とを複合化した焼結体を提供する。スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウム及び／又はラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムと、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンと、を含むことを特徴とする焼結体を用いる。この焼結体は、例えば、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物や、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物を成形して成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する焼結工程と、を含む焼結体の製造方法等により得ることができる。



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとを含む焼結体、その製造方法、及びリチウム電池

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとが複合化した焼結体とその製造方法に関し、特に、リチウム一次電池又はリチウム二次電池の電極に使用できる焼結体及びその製造方法等に関する。

背景技術

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

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

[0004] リチウムイオン電池の負極活物質の一種として、スピネル型結晶構造を持つ酸化物であるチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （LTOとも呼ばれる）が知られている（特許文献1）。LTOは充放電に伴う格子サイズの変化がほとんどないことから、黒鉛系炭素材料（リチウムイオン電池の負極として多用されているものの、充放電に伴い黒鉛層間がc軸方向に10%程度膨張収

縮することが知られている）等と比較して、全固体電池の負極活物質として優れた性質を有すると考えられる。

[0005] また、リチウムイオン電池の負極活物質の一種として、ラムズデライト（ラムズデライトとも呼ばれる）型結晶構造を持つチタン酸リチウム（例えば、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ）が知られている（特許文献2）。

[0006] 一方、全固体電池の正極層と負極層との間に介在する固体電解質層として、高いリチウムイオン伝導度を持つ、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタン $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ （ $0 \leq x \leq 1/6$ 、LLTOとも呼ばれる）の焼結体を用いることが報告されている（特許文献3）。

[0007] 実用化されている電解液を用いるリチウムイオン電池の電極は、正極と負極との空隙に浸透している電解液がリチウムイオンの伝導経路として機能している。一方、全固体電池は電解液を用いないため、電極活物質の单相を電極とすると、ほとんどの電極活物質が充放電に参加できなかった。電極活物質へのリチウムイオン伝導パスを形成するため、電極活物質と固体電解質を混合させた複合体を電極とすることが検討されている（特許文献4、5）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2012-104280号公報

特許文献2：特開平11-283624号公報

特許文献3：特開2013-140762号公報

特許文献4：特開2010-033877号公報

特許文献5：特開2013-080637号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献4、5に記載の電極用複合体は、固体電解質として、界面抵抗が低くなる傾向のある、硫黄とリチウムとを含む硫化物系固体電解質を使用している。

電極用の焼結体では、電極活物質の結晶粒と固体電解質の結晶粒とは低抵抗の界面で密着している必要があるが、安全性と高温耐久性とに優れた酸化物系固体電解質と電極活物質とを複合化した焼結体は報告されていなかった。

[0010] 本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、電極活物質と酸化物系固体電解質とを複合化した焼結体を提供することを目的とする。なお、電極活物質と固体電解質とが複合化したとは、それぞれの結晶粒が接合し、固体電解質の結晶粒を介して電極活物質の結晶粒へのリチウムイオン伝導パスが形成されている状態を意味する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意検討の結果、加熱によりチタン酸リチウムとなる前駆体と、加熱によりチタン酸リチウムランタンとなる前駆体との混合物か、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物を、成形した後に加熱することで、チタン酸リチウムの結晶粒とチタン酸リチウムランタンの結晶粒とが接合した焼結体が見出され、本発明を完成させるに至った。

[0012] 本発明の第1の形態は、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウム及び／又はラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムと、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンと、を含むことを特徴とする焼結体である。

また、本発明の第2の形態は、リチウムを吸蔵放出する負極とリチウムを吸蔵放出する正極とをセパレータを介して対向して電解液中に配置しており、前記負極又は前記正極として前記焼結体を使用することを特徴とするリチウム電池である。

また、本発明の第3の形態は、リチウムを吸蔵放出する負極層と、リチウムを伝導する固体電解質層と、リチウムを吸蔵放出する正極層とをこの順に積層しており、前記負極層及び／又は前記正極層として前記焼結体を使用することを特徴とする全固体リチウム電池である。

また、本発明の第４の形態は、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する焼結工程と、を含む焼結体の製造方法である。

また、本発明の第５の形態は、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を仮焼成して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体の粉末を成形して成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する焼結工程と、を含む焼結体の製造方法である。

また、本発明の第６の形態は、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する焼結工程と、を含む焼結体の製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明により、電極活物質と酸化物系固体電解質とを複合化した焼結体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図１]第１の前駆体の製造方法を経る焼結体の製造方法のフローチャート。
[図２]第２の前駆体の製造方法を経る焼結体の製造方法のフローチャート。
[図３]第３の前駆体の製造方法を経る焼結体の製造方法のフローチャート。
[図４]第４の前駆体の製造方法を経る焼結体の製造方法のフローチャート。
[図５]実施例１に係る沈殿体と前駆体の粉末Ｘ線回折図形。
[図６]実施例１－１～１－４に係る焼結体の粉末Ｘ線回折図形。
[図７]実施例１－５に係る焼結体の粉末Ｘ線回折図形。
[図８]実施例１－１、１－３に係る焼結体の走査型電子顕微鏡写真。
[図９]実施例２－４に係る焼結体の粉末Ｘ線回折図形。
[図１０]実施例４に係る焼結体の粉末Ｘ線回折図形。
[図１１]実施例５－３に係る焼結体の粉末Ｘ線回折図形。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の焼結体とその製造方法について詳細に説明する。

[0016] <焼結体>

本発明に係る焼結体は、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウム及び／又はラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムと、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンと、を含む。即ち、焼結体は、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムとラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムのいずれか一方を含んでいてもよいし、両方を含んでいてもよい。

[0017] スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムは、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である。チタン酸リチウムを構成する元素の一部が別の元素に置き換わっていてもよく、別の元素をドーピングしていてもよい。

[0018] ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムは、例えば、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ である。チタン酸リチウムを構成する元素の一部が別の元素に置き換わっていてもよく、別の元素をドーピングしていてもよい。ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムとしては、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の他に、 LiTi_2O_4 等、多数の物質が知られており、それらの固溶体、例えば $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と LiTi_2O_4 の固溶体等も知られている。

[0019] また、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンとは、例えば、一般式 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 1/6$) で表されるチタン酸リチウムランタンである。チタン酸リチウムランタンを構成する元素の一部が別の元素の置き換わっていてもよく、別の元素をドーピングしていてもよい。

[0020] チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンの同定はX線回折法を用いて行うことができる。本発明に係る焼結体は、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンの両方を含むことを特徴としており、焼結体をX線回折パターンにおいて、チタン酸リチウムの最強線強度とチタン酸リチウムランタンの最強線強度との比が、100倍以下であることを特徴とする。即ち、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムの最強線強度 I_s と、ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムの最強線強度 I_R と、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンの最強線強度 I_P が、 $(I_s + I_R)$

$I_p = 0.01$ 以上 100 以下の関係であることが好ましく、 0.02 以上 50 以下の関係であることがより好ましく、 0.05 以上 20 以下の関係であることが更に好ましい。なお、 $CuK\alpha$ 線を用いる場合、通常は、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムの最強線は 17° 以上 19° 以下に現れ、ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムの最強線は 19° 以上 21° 以下に現れ、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンの最強線は 32° 以上 34° 以下に現れる。

[0021] 焼結体中に含まれるチタンとランタンとのモル比が、 $La/Ti = 0.0001$ 以上 0.66 以下であることが好ましく、チタン酸リチウムの生成の促すためには $La/Ti = 0.0001$ 以上 0.5 以下であることがより好ましく、十分な充放電容量を確保するためには $La/Ti = 0.05$ 以上 0.2 以下であることが更に好ましい。チタン酸リチウムランタンは、リチウムイオン伝導性を持つため、焼結体中に所定量のランタンが含まれることにより、焼結体にチタン酸リチウムランタンのネットワークが形成され、焼結体内部のリチウムイオンの移動を助けることができる。また、 $0.0001 \leq La/Ti \leq 0.66$ の場合は、 La が過剰となりにくく、焼結時にペロブスカイト型チタン酸リチウムランタン以外の $La(OH)_3$ や La_2O_3 や $La_2Ti_2O_7$ 等の不純物相が生成しにくいことに加え、チタン酸リチウムランタン相が少なすぎず、リチウムイオン伝導率向上の効果が十分に得られやすい。

[0022] 焼結体の実密度が 2.5 g/cm^3 以上であることが好ましく、 2.8 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 3.0 g/cm^3 以上であることが更に好ましい。実密度が高い方が焼結体中に空隙が少なく、高いリチウムイオン伝導率を達成できる。焼結体の実密度の上限は、特に限定されず、例えば、 6.0 g/cm^3 以下でよく、 5.0 g/cm^3 以下でもよい。

[0023] 焼結体の 25°C でのリチウムイオン伝導率が $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが更に好ましい。本発明において、リチウ

ムイオン伝導率は、焼結体を、電解液を含むセパレータを介して金属リチウム電極で挟んだセルを用いて測定するノンブロッキング電極測定法を用いて評価した値を意味する。焼結体の25℃でのリチウムイオン伝導率の上限は、特に限定されず、例えば、 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以下でよく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以下でもよい。

[0024] 焼結体をリチウム電池用の電極として用いる際は、板状又はシート状の焼結体の厚さが3 μm 以上であることが好ましい。焼結体が薄いと、チタン酸リチウム単相でも充放電が可能となることが多いため、特に焼結体が厚い場合の方が、本発明は有効である。十分な充放電容量を得るためには、焼結体の厚さは5 μm 以上がより好ましく、10 μm 以上が更に好ましく、30 μm 以上が特に好ましい。一方で、厚さが1 mm以下であると、抵抗が大きくなりにくいため、好ましい。

[0025] リチウムを吸蔵放出する負極とリチウムを吸蔵放出する正極とをセパレータを介して対向して電解液中に配置しているリチウム電池において、負極又は正極として本発明の焼結体を使用することができる。なお、電解液をポリマーに含ませてゲル化したリチウムイオンポリマー電池としてもよい。また、電解液の代わりに固体電解質層を用いて、リチウムを吸蔵放出する負極層と、リチウムを伝導する固体電解質層と、リチウムを吸蔵放出する正極層とをこの順に積層しており、負極層及び／又は正極層として本発明に記載の焼結体を使用することができる。なお、固体電解質層として、ポリマー中にリチウム塩を含有するドライポリマー電解質層を用いてもよい。

[0026] なお、チタン酸リチウムは、リチウムイオン二次電池の負極活物質として用いられる場合が多いが、金属リチウムやリチウム合金等、充放電電位がチタン酸リチウムに対して相対的に卑な材料を対極（負極）に用いれば、正極活物質として用いることができる。また、本発明の焼結体を、金属リチウムやリチウム合金等を対極として、一次電池の電極として用いてもよい。なお、本発明で、リチウム電池とは、一次電池と二次電池の両方を含み、更に、金属リチウムやリチウム合金を電極として用いる電池だけでなく、正極及び

負極間でリチウムイオンが移動する電池全体を含む。

- [0027] 焼結体は、チタン酸リチウムの結晶粒と、チタン酸リチウムランタンの結晶粒とが集まって構成されており、それぞれの結晶粒の直径は、焼結体の厚さの $1/3$ 以下であることが好ましく、焼結体の厚さの $1/5$ 以下であることがより好ましく、焼結体の厚さの $1/10$ 以下であることが更に好ましい。焼結体を構成する結晶粒の直径は、電子顕微鏡により確認することができる。上記結晶粒の直径の下限は、特に限定されず、例えば、焼結体の厚さの $1/100$, 000 以上でよく、 $1/10$, 000 以上でもよい。
- [0028] また、本発明の焼結体は、チタン酸リチウムランタン相のネットワークがリチウムイオンの伝導に貢献しており、チタン酸リチウムランタンによるネットワークを介してチタン酸リチウムへのリチウムイオン伝導パスができているため、焼結体の状態で充放電が可能である。従って、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ に加工した本発明の焼結体を負極又は正極とし、電解液を用いたセルにおいて、 0.1 mA/cm^2 のレートで充放電試験をした際の前記焼結体の初期充電容量及び／又は初期放電容量が 10 mAh/g 以上であることが好ましく、 20 mAh/g 以上であることがより好ましく、 30 mAh/g 以上であることが更に好ましい。上記容量は、上記セルの容量を前記焼結体の質量で除して得られる、前記焼結体の単位質量当たりの容量を意味する。上記セルは、より具体的には、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ に加工した本発明の焼結体を負極又は正極とし、所定の対極と電解液とを用いたセルであり、所定の対極としては、例えば、当該焼結体を負極とする場合には、リチウム含有遷移金属リン酸化合物（例えば、リン酸鉄リチウム）、リチウム含有遷移金属複合酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）等の正極材料を含む正極が挙げられ、当該焼結体を正極とする場合には、金属リチウム、黒鉛等の負極材料を含む負極が挙げられる。上記初期充電容量及び／又は初期放電容量の上限は、特に限定されず、例えば、 336 mAh/g 以下でよく、 250 mAh/g 以下でもよい。また、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下に加工した前記焼結体を負極又は正極とし、固体電解質を用いた全固体型のセルにおいて、温度 60°C 、 0.02 m

A/cm^2 のレートで充放電試験をした際の前記焼結体の初期充電容量及び／又は初期放電容量が 10mAh/g 以上であることが好ましく、 20mAh/g 以上であることがより好ましく、 30mAh/g 以上であることが更に好ましい。上記容量は、上記全固体型のセルの容量を前記焼結体の質量で除して得られる、前記焼結体の単位質量当たりの容量を意味する。上記全固体型のセルは、より具体的には、厚さ $10\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下に加工した前記焼結体を負極又は正極とし、所定の対極と固体電解質とを用いた全固体型のセルであり、所定の対極は、上述の通りである。上記初期充電容量及び／又は初期放電容量の上限は、特に限定されず、例えば、 336mAh/g 以下でよく、 250mAh/g 以下でもよい。

[0029] なお、焼結体には、チタン酸リチウム、チタン酸リチウムランタンに加えて、電子伝導性を有する導電剤が含まれていても良い。このような導電剤としては、例えば、金、銀、銅、ニッケル等の金属や、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウムスズ等の酸化物や、炭素等の材料を、粒子や繊維、ロッド、チューブ等の形態で用いることができる。炭素系導電剤としては、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、グラファイト等を用いることができる。また、チタン酸リチウムやチタン酸リチウムランタンの粒子の表面に導電剤の皮膜を形成してもよい。成形する前の粉末に導電剤を混合して加えてもよいし、前駆体の製造時に導電剤を加えても良い。

[0030] <焼結体の製造方法>

本発明の焼結体の製造方法としては、特に限定されず、例えば、加熱によりチタン酸リチウムやチタン酸リチウムランタンとなる前駆体の混合物を成形して焼結する方法と、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物を成形して焼結する方法のいずれも採用することができる。

[0031] 即ち、本発明に係る第1の焼結体の製造方法は、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、成形体を焼結する工程とを含む製造方法である。なお、前

駆体の混合物とは、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体とが、それぞれ別の粒子となっている場合を意味するだけでなく、チタン、ランタン、リチウムが一体化した固体状物質の中から、加熱によりチタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンが生成する場合も意味する。また、前駆体はチタン酸リチウム又はチタン酸リチウムランタンの結晶を含んでいても良い。

[0032] また、本発明に係る第2の焼結体の製造方法は、チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を仮焼成して仮焼体を得る工程と、仮焼体の粉末を成形して成形体を得る工程と、成形体を焼結する焼結工程と、を含む焼結体の製造方法である。焼結工程の前に仮焼成工程を行うことで、焼結工程における成形体のガス発生や質量減少を緩和することができる。

[0033] 仮焼成工程では、チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を、250℃以上1500℃以下、好ましくは400℃以上1300℃以下で加熱することで、チタン酸リチウム及び／又はチタン酸リチウムランタンを生成する。より低い温度で仮焼成を行いチタン酸リチウムのみを生成させ、チタン酸リチウムランタンを生成させなくてもよいし、より高い温度で仮焼成を行い、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンの両方を生成させてもよい。

[0034] また、本発明にかかる第3の焼結体の製造方法は、チタン酸リチウム、例えば、スピネル型及び／又はラムズデライト型の結晶構造を持つチタン酸リチウムと、チタン酸リチウムランタン、例えば、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンとの混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、成形体を焼結する工程とを含む製造方法である。チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物を得るには、それぞれの粉末を混合して得る方法があるが、前述の第2の焼結体の製造方法で仮焼成して得られた仮焼体がこれに該当する場合もある。

[0035] チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンの混合方法は、ボールミル

等で混合して得ることができる。ボールミル等で混合する場合、チタン酸リチウムの粉末とチタン酸リチウムランタンの粉末を、水やアルコール等の溶媒中で、数分から数十時間、好ましくは10分以上混合し、粉末の微粒化と均一化を達成することが好ましい。

[0036] [成形工程]

チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物や、チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンの混合物を成形する。成形工程は、混合物の粉末に圧力をかけて所定の形状に成形することが好ましい。また、成形する前に粉末に導電剤を混合して加えてもよい。混合物の粉末は、金型に入れられるか、シート状に成形される。シート状に成形する場合、例えば粉末を溶媒に分散させ、得られた分散体を塗布し、溶媒を乾燥させ、ロールプレス等を用いて圧力をかける方法が考えられる。なお、分散体には、必要に応じて可塑剤、バインダ、分散剤等を添加しても良い。成形圧力は、金型では例えば、100MPa以上1000MPa以下の範囲とすることができる。シート状では例えば、線圧20N/mm以上2000N/mm以下の範囲とすることができる。シート状に成形する場合、成形工程で正極層やセパレータ（固体電解質）層、あるいはそれらの前駆体と共に積層構造を形成しても良い。

[0037] [焼結工程]

焼結工程では、成形体を250℃以上1500℃以下、好ましくは400℃以上1300℃以下で加熱することで、成形体の構成粒子同士を結合させる。焼結温度が、1000℃付近を境として、より高い温度の場合、ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムが生成しやすく、より低い温度の場合、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムが生成しやすい。特に、焼結温度が1200℃まで到達すると、ほとんどのチタン酸リチウムがラムズデライト型になる。焼結工程における、成形後の加熱方法は特に限定されず、例えば、抵抗加熱、マイクロ波加熱等を適用することができる。また、成形工程と焼結工程を同時に行う、通電焼結、放電プラズマ焼結等の公知

の焼結方法を適用することもできる。焼結中の雰囲気は、空気雰囲気、窒素等の不活性雰囲気、酸素等の高酸化性雰囲気、希釈水素等の還元性雰囲気のいずれも使用することができる。また、焼結温度の保持時間は、焼結温度等に応じて適宜変更することができ、現実的には24時間以下が好ましい。なお、焼結温度が600℃以上の場合、焼結温度の保持時間は、1時間以下の短時間であってもよく、更には保持時間を0分とし、焼結温度到達後すぐに加熱を停止してもよい。冷却方法も特に限定されず、自然放冷（炉内放冷）してもよいし、自然放冷よりも急速に冷却してもよく、冷却中にある温度で保持してもよい。

[0038] この焼結工程により、電極活物質として用いることができるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム、及び／又は、電極活物質として用いることができるラムズデライト型結晶構造を有するチタン酸リチウムと、固体電解質として用いることができるペロブスカイト型結晶構造を有するチタン酸リチウムランタンとが複合化した焼結体を合成することができる。この焼結体は、リチウム電池用の電極として用いることができる。

[0039] 第1の焼結体の製造方法の焼結工程や、第2の焼結体の製造方法の仮焼成工程と焼結工程、即ち、加熱によりチタン酸リチウムやチタン酸リチウムランタンとなる前駆体の混合物を加熱する工程では、前駆体からの結晶相の変化及び／又は結晶性の向上が起こる。結晶相の変化及び／又は結晶性の向上は粉末X線回折法によって確認できる。結晶相の変化は回折パターンの変化として、結晶性の向上は回折線の幅の減少としてX線回折図形に反映される。例えば、前駆体中に存在する $(\text{Li}_{1.81}, \text{H}_{0.19})\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [ICDD番号00-047-0123]、 $\text{Li}_{0.77}\text{H}_{1.23}(\text{Ti}_3\text{O}_7) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [ICDD番号00-040-0304]、 $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{1.333}$ [ICDD番号01-075-0614] に比定できる回折パターンは焼結によって消失し、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウム、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [ICDD番号00-049-0207]、ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウム、例えば、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [ICDD番号00-0

34-0393]、 $\text{Li}_{0.94}\text{Ti}_2\text{O}_4$ [ICDD番号01-088-0609]、ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタン、例えば $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x \leq 1/6$) [ICDD番号01-074-4217、00-046-0467、01-087-0935、00-046-0466等] が生成する。

[0040] <前駆体の製造方法>

本発明に係る第1又は第2の焼結体の製造方法において成形工程に使用される、チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物は、以下に記載のソルボサーマル法を利用した第1～第4の前駆体の製造方法を用いて得ることが好ましい。

[0041] 本発明の前駆体の製造方法は、少なくとも、Ti元素源とLi元素源と溶媒とを含む混合物をソルボサーマル処理する必要がある。La元素源の化合物は、後述する第2の前駆体の製造方法のように、後から添加することができるが、La元素源とTi元素源とLi元素源と溶媒とを含む混合物をソルボサーマル処理法により加熱する工程を含む前駆体の製造方法を用いることもできる。この製造方法は、第1の前駆体の製造方法、第2の前駆体の製造方法の変形例、第3の前駆体の製造方法、第4の前駆体の製造方法の上位概念に対応する。このようなソルボサーマル処理工程により、チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物が得られる。

[0042] <第1の前駆体の製造方法>

本発明に係る第1の前駆体の製造方法として、図1に示すように、Laカチオン及びTiカチオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、前記水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、La元素の酸化物及び／又は水酸化物と、Ti元素の酸化物及び／又は水酸化物とを含む沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、前記同時沈殿処理工程で得られた沈殿物、Li元素源の化合物、及び溶媒を含む混合物をソルボサーマル処理法により固体状物質を形成する工程と、を含むことを特徴とする前駆体の製造方法が挙げられる。

[0043] [水溶液調製工程]

水溶液調製工程では、 La カチオン及び Ti カチオンを含む水溶液を調製する。 La カチオンとしては、 La^{3+} が挙げられ、 Ti カチオンとしては Ti^{4+} が挙げられる。 La カチオン及び Ti カチオンのそれぞれは、水、アンモニア、酸化物イオン、水酸化物イオンや後述の対アニオン等を配位子として、錯体を形成していてもよい。 La カチオン及び Ti カチオンの対アニオンとしては、酸化物イオン及び水酸化物イオン以外に、例えば、塩化物イオン等の塩素含有アニオンや、硝酸アニオン等が挙げられる。上記の対アニオンは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0044] 上記水溶液は、例えば、溶解により La カチオンを生成するランタン化合物と、溶解により Ti カチオンを生成するチタン化合物とを、水や酸性の水溶液に溶解させることにより調製される。これらのランタン化合物及びチタン化合物としては、例えば塩化物、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩等が挙げられ、入手が容易である点や安価である点から、塩化物又はオキシ塩化物が好ましい。また、溶解が容易である点からは硝酸塩が好ましい。上記のランタン化合物及びチタン化合物の形態としては特に限定されず、例えば、粉末等の固体、水溶液等の液体等が挙げられる。上記のランタン化合物及びチタン化合物の各々は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0045] 水溶液調製工程で調製した水溶液は、 pH が7未満、即ち、酸性であることが好ましい。 La カチオンは強酸性から弱酸性までの領域で高い水溶液を示すが、 Ti カチオンは強酸性領域のみで高い水溶性を示す。よって、水溶液調製工程で調製される水溶液は、安定性の観点から、強酸性（例えば、 pH 3以下）であることが好ましい。

[0046] [同時沈殿処理工程]

同時沈殿処理工程では、水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、ランタンの酸化物及び／又は水酸化物と、チタンの酸化物及び／又は水酸化物とを含む沈殿物を得る。水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合する方法としては、特に限定されず、例えば、水

溶液調製工程で得た水溶液を塩基性水溶液に滴下又は噴霧する方法が挙げられる。

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

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

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

[0050] 本発明に係る水溶液調製工程では、ゾルゲル法で使用する高価なアルコキシドではなく、塩化物等の安価な原料を使用できる。また、同時沈殿処理工程で得た沈殿物は、ゾルゲル法で発生する、焼結時の有機配位子の脱離等に伴う大きな質量減少を防ぐことができる。

[0051] [ソルボサーマル処理工程]

ソルボサーマル処理工程では、同時沈殿処理工程で得た沈殿物等のLaカチオン及びTiカチオンを含む固形物又は溶液と、リチウム元素源の化合物と、溶媒とを混合して、大気圧よりも高い圧力の下で加熱し、前駆体を得る。

- [0052] リチウム元素源の化合物としては、特に限定されず、例えば、炭酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、これらの水和物が挙げられる。これらのリチウム化合物を単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、リチウム化合物の形態は、例えば、粉末等の固体であっても、水溶液であってもよく、特に限定されない。
- [0053] ソルボサーマル処理工程を行う前の混合物中のTi元素に対するLa元素の含有比率が、 $La/Ti \leq 0.66$ であることが好ましい。 $La/Ti \leq 0.66$ の場合は、目標混合組成のチタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンを含む電極複合体が必要とする以上のLaが焼成後に残留しにくいため、焼成によってLTiO又はLLTiO以外のLa(OH)₃やLa₂O₃やLa₂Ti₂O₇等の不純物相が生成しにくい。
- [0054] 本発明では、ソルボサーマル処理として、溶媒として水を使用する水熱処理を主に行う。水熱処理とは、高温高压の熱水の存在下で行われる化合物合成法又は結晶成長法をいい、常温常圧の水溶液中では起こらない化学反応が進行する場合がある。本発明では、Laカチオン及びTiカチオンを含む固形物又は溶液に対して、リチウム元素を含有する水溶液を加え、高温高压処理を行うことで、常温常圧では水溶性であるリチウム元素をチタン元素と複合塩化して複合塩中に取り込ませることができ、この複合塩を溶媒から分離することで前駆体を得られる。なお、水熱処理では溶媒として水を用いるが、水以外の溶媒（例えば、有機溶媒等）を用いる方法（ソルボサーマル法）でも同様の効果が期待できる。
- [0055] 本発明の水熱処理においては、大気圧よりも高く8.7MPaよりも低い絶対圧、温度は60℃以上300℃以下の環境下で、より好ましくは、絶対圧は0.15MPa以上4.0MPa以下、温度は60℃以上250℃以下の環境下で、1時間以上100時間以下程度加熱することが好ましい。圧力と温度が上記範囲内であると、反応が進行しやすく、不純物が生じにくくなる上に、高度な耐圧容器が不要となり、製造コストの上昇を招きにくい。また、反応時間が上記範囲内であると、生産性が低下しにくい。

[0056] <第2の前駆体の製造方法>

本発明に係る第2の前駆体の製造方法として、Ti元素源と、Li元素源と、溶媒とを含む混合物をソルボサーマル処理法により、LiとTiとの複合塩を形成するソルボサーマル処理工程と、複合塩にLa元素源を添加し、固体状物質を形成する工程と、を含むことを特徴とする前駆体の製造方法が挙げられる。Ti元素源としては、Ti元素の酸化物及び／又は水酸化物を含む微粒子（固形物）を用いることができる。

[0057] [Ti含有微粒子（固形物）の合成方法]

上記のTi元素の酸化物及び／又は水酸化物を含む微粒子（固形物）の合成法としては、四塩化チタニウムを気相酸化する方法、含水酸化チタンをまず水酸化ナトリウム、次いで塩酸で処理する方法、沈殿反応を利用する方法等がある。一例として、以下に沈殿反応を利用する方法を示す。

この方法では、Tiカチオンを含む水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、Ti元素の酸化物及び／又は水酸化物を含む微粒子を合成する。

[0058] [水溶液調製工程]

水溶液調製工程では、Tiカチオンを含む水溶液を調製する。第2の前駆体の製造方法の水溶液調製工程は、ランタン化合物を添加しない点以外は、第1の前駆体の製造方法の水溶液調製工程と同様に行うことができる。

[0059] [沈殿処理工程]

沈殿処理工程では、水溶液調製工程で得たTiカチオンを含む水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、チタンの酸化物及び／又は水酸化物を含む沈殿物を得る。第2の前駆体の製造方法の沈殿処理工程は、第1の前駆体の製造方法の沈殿処理工程と同様に行うことができる。

[0060] [ソルボサーマル処理工程]

ソルボサーマル処理工程では、沈殿処理工程で得た沈殿物等のTiカチオンを含む固形物であるTi元素源と、リチウム元素源の化合物と、溶媒とを混合して、大気圧よりも高い圧力の下で加熱し、LiとTiとの複合塩を得る。第2の前駆体の製造方法のソルボサーマル処理工程は、第1の前駆体の

製造方法のソルボサーマル処理工程と同様に行うことができる。

[0061] [L a 元素源添加工程]

第2の前駆体の製造方法では、ソルボサーマル処理工程に続いてL a 元素源の添加を行う。L a 元素源添加工程は、ソルボサーマル処理後の複合塩を溶媒から分離する前に行っても、溶媒から分離した後に行っても良い。L a 元素源の形態は、例えば、粉末等の固体であっても、水溶液であってもよく、特に限定されず、複合塩を溶媒から分離する前に添加する場合は水や酸性の水溶液に溶解するランタン化合物を使用でき、これらのランタン化合物としては、例えば塩化物、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩が挙げられ、入手が容易である点や安価である点から、塩化物又はオキシ塩化物が好ましい。また、溶媒から分離した後に添加する場合のランタン化合物としては、例えば、酸化ランタンや水酸化ランタン等が挙げられる。上記のランタン化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0062] <第2の前駆体の製造方法の変形例>

また、複合塩にL a 元素源を添加して固体状物質を形成する工程では、複合塩にL a 元素源を単純に混合してもよく、図2に示すように、L a 元素源を添加したソルボサーマル処理法により固体状物質を形成することもできる。その場合、L i とT i との複合塩を形成するソルボサーマル処理工程を第1ソルボサーマル処理工程とし、固体状物質を形成する工程を第2ソルボサーマル処理工程とする。

[0063] また、第2のソルボサーマル処理工程を行う場合、第1ソルボサーマル処理工程を行う反応容器内におけるリチウムのチタンに対するモル比 ($L i / T i$) は、0.5以上3.5以下であることが好ましく、0.8以上3.0以下であることがより好ましく、1.0以上2.5以下であることが更に好ましい。チタン量に対して十分なりチウム量を供給することで、複合塩化されないT i カチオンを低減することができる。また、適切な範囲の量のリチウムは、第2ソルボサーマル処理工程で酸により除去される量を低減するため、製造コストの上昇を招きにくい。

[0064] [第2ソルボサーマル処理工程]

第2ソルボサーマル処理工程を行う場合は、第1ソルボサーマル処理工程で得た Li と Ti との複合塩に La 元素源を添加した後で、大気圧よりも高い圧力の下で加熱し、前駆体を得る。

[0065] La 元素源としては、水や酸性の水溶液に溶解するランタン化合物を使用でき、これらのランタン化合物としては、例えば塩化物、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩が挙げられ、入手が容易である点や安価である点から、塩化物又はオキシ塩化物が好ましい。また、溶解が容易である点からは硝酸塩が好ましい。上記の La 元素源の形態としては特に限定されず、例えば、粉末等の固体、水溶液等が挙げられる。上記のランタン化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0066] 第2ソルボサーマル処理工程は、 La 元素源と共に酸も添加した状態で実施しても良い。酸としては、無機酸も有機酸も使用することができ、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、酢酸等を用いることができる。

[0067] 酸の添加量としては、酸のチタンに対するモル比（酸/ Ti ）のリチウムのチタンに対するモル比（ Li / Ti ）からの差が、 $0.1 < [(\text{Li}/\text{Ti}) - (\text{酸}/\text{Ti})] < 1.5$ を満たすことが好ましく、 $0.3 < [(\text{Li}/\text{Ti}) - (\text{酸}/\text{Ti})] < 1.1$ を満たすことが更に好ましい。また、酸の添加後の溶液の pH は8以上14以下であることが好ましい。酸の添加量を調整することで、第2ソルボサーマル処理後の固形物に含まれるリチウムの量を好ましい範囲に調整することができる。

[0068] 第2ソルボサーマル処理工程で利用できるソルボサーマル処理としては、第1ソルボサーマル処理工程で利用できるソルボサーマル処理と、同様の水熱処理方法を使用することができる。

[0069] 第2のソルボサーマル処理工程において酸を添加する第2の前駆体の製造方法の変形例では、第1のソルボサーマル工程においてチタン量に対して十分なりチウム量を供給するため、複合塩を形成していない Ti カチオンの量を低減することができる。その結果、焼成後の不純物相を低減することがで

き、成形後に加熱する焼結を行う際には焼結密度を高くすることもできる。

[0070] 第1のソルボサーマル処理工程と第2のソルボサーマル処理工程とを行う第2の前駆体の製造方法の変形例では、第1ソルボサーマル処理工程において、 $Li-O$ の前駆体となる $Li-Ti$ 複合塩を形成した後、第2ソルボサーマル処理工程において、 $LiLi-O$ の前駆体となる固体状物質が形成されるため、焼成後のチタン酸リチウム複合生成物において、 $Li-O$ の周囲を $LiLi-O$ で被覆した構造を形成することが期待される。

[0071] <第3の前駆体の製造方法>

本発明に係る第3の前駆体の製造方法として、図3に示すように、 La カチオン及び Ti カチオンを含む水溶液を調製する水溶液調製工程と、前記水溶液調製工程で得た水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、 La 元素の酸化物及び／又は水酸化物と、 Ti 元素の酸化物及び／又は水酸化物とを含む沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、前記同時沈殿処理工程で得られた沈殿物、 Li 元素源の化合物、及び溶媒を含む混合物をソルボサーマル処理法により固体状物質を形成する第1ソルボサーマル処理工程と、更に酸を添加して、ソルボサーマル処理法により固体状物質を形成する第2ソルボサーマル処理工程と、を含むことを特徴とする前駆体の製造方法が挙げられる。

[0072] 第3の前駆体の製造方法の水溶液調製工程、同時沈殿処理工程、及び第1ソルボサーマル処理工程は、それぞれ、第1の前駆体の製造方法の水溶液調製工程、同時沈殿処理工程、及びソルボサーマル処理工程と同様の方法であり、第1ソルボサーマル処理工程を行う反応容器内におけるリチウムのチタンに対するモル比(Li/Ti)は、0.5以上3.5以下であることが好ましく、0.8以上3.0以下であることがより好ましく、1.0以上2.5以下であることが更に好ましい。チタン量に対して十分なりチウム量を供給することで、複合塩化されない Ti カチオンを低減することができる。また、適切な範囲の量のリチウムは、第2ソルボサーマル処理工程で酸により除去される量を低減するため、製造コストの上昇を招きにくい。

[0073] 第2ソルボサーマル処理工程では、第1ソルボサーマル処理工程で得られ

た $\text{Li}-\text{Ti}$ 複合塩と La 元素源とを含む固体状物質に対して、酸を添加し、大気圧より高い圧力の下で加熱し、前駆体を得る。

[0074] 酸としては、無機酸も有機酸も使用することができ、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、酢酸等を用いることができる。

[0075] 酸の添加量としては、チタンに対するモル比（酸／ Ti ）のリチウムのチタンに対するモル比（ Li ／ Ti ）からの差が、 $0.1 < [(\text{Li}/\text{Ti}) - (\text{酸}/\text{Ti})] < 1.5$ を満たすことが好ましく、 $0.3 < [(\text{Li}/\text{Ti}) - (\text{酸}/\text{Ti})] < 1.1$ を満たすことが更に好ましい。また、酸の添加後の溶液の pH は 8 以上 14 以下であることが好ましい。酸の添加量を調整することで、第 2 ソルボサーマル処理後の固形物に含まれるリチウムの量を好ましい範囲に調整することができる。

[0076] 第 2 ソルボサーマル処理工程で使用するソルボサーマル処理としては、第 1 ソルボサーマル処理工程で使用するソルボサーマル処理と、同様の水熱処理方法を使用することができる。

[0077] 第 3 の前駆体の製造方法では、第 1 のソルボサーマル工程においてチタン量に対して十分なりチウム量を供給するため、複合塩を形成していない Ti カチオンの量を低減することができる。その結果、焼成後の不純物相を低減することができ、成形後に加熱する焼結を行う際には焼結密度を高くすることもできる。

[0078] <第 4 の前駆体の製造方法、単塩のソルボサーマル処理工程>

また、本発明に係る前駆体は、図 4 に示すように、 La 元素の単塩、 Ti 元素の単塩、 Li 元素の単塩と溶媒とを含む混合物を大気圧よりも高い圧力の下で加熱するソルボサーマル処理工程によっても Li と Ti との複合塩を得ることができる。即ち、 La 元素源として La 元素の単塩、 Ti 元素源として Ti 元素の単塩を用いることができる。また、ソルボサーマル処理工程としては、同時沈殿法で得られた沈殿物に対するソルボサーマル処理と同様の方法で行うことができる。

[0079] La 元素の単塩としては、特に限定されず、ランタンの酸化物及び／又は

水酸化物が挙げられる。Ti 元素の単塩としては、特に限定されず、チタンの酸化物及び／又は水酸化物が挙げられる。Li 元素の単塩としては、特に限定されず、例えば、炭酸リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、これらの水和物が挙げられる。

[0080] また、Ti 元素の単塩の平均粒径は、100 nm 以下であることが好ましく、50 nm 以下であることがより好ましく、30 nm 以下であることが特に好ましい。Ti 元素の単塩の粒子が上記範囲内であると、ソルボサーマル処理時にLi とTi との複合塩化が進行しやすいためである。

[0081] [乾燥工程]

その後、ソルボサーマル処理工程で得られた前駆体を乾燥しても良い。乾燥工程の条件としては、例えば60℃以上250℃以下、1時間以上10時間以下が挙げられる。

実施例

[0082] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

[0083] [実施例1]

(1) 前駆体の作製

(同時沈殿処理工程)

塩化ランタン7水和物を水に溶解させて得た溶液を四塩化チタン水溶液と混合し、La濃度0.50 mmol/g、Ti濃度2.60 mmol/g、Cl濃度8.23 mmol/gの水溶液を調製した。この際のLa/Ti比は0.192 (モル比)であった。この水溶液は透明であり、室温で放置しても沈殿を生成しなかった。この水溶液350 gを28質量%アンモニア水500 g中に噴霧すると沈殿が生成した。沈殿を分離し、水で洗浄し、200℃で乾燥し、機械的に解砕した。該沈殿についてCu K α 線を用いた粉末X線回折測定を行ったところ、図5 (沈殿体)に示すように、顕著な回折ピークは認められなかった。

[0084] (水熱合成処理)

上記沈殿 9. 31 g を耐圧容器に入れ、4 N 水酸化リチウム水溶液 39. 58 mL (水酸化リチウム 0. 158 mol 相当) を加えた。上記耐圧容器を密封し、120℃に設定した恒温槽で12時間加熱して水熱処理を行った。更に、酢酸 6. 17 mL を添加し、180℃で12時間水熱処理を行った。放冷後、沈殿を分離し、水と2-プロパノールを等体積混合した液体で洗浄した後、200℃で乾燥させることで固体状の前駆体を得た。

得られた前駆体についてCuK α 線を用いた粉末X線回折測定を行ったところ、図5 (前駆体) に示すように、(Li₂TiO₃)_{1. 333} [ICDD 番号 01-075-0614] に比定されるLiとTiとの複合塩の回折線が検出された。

[0085] [実施例 1-1]

(2) 焼結体の作製

(成形工程)

得られた前駆体の一部を、直径13mmの金型に詰め、740MPaで、ペレット状に加圧し、成形体を得た。

[0086] (焼結工程)

成形体を空气中で、焼結温度850℃かつ保持時間12時間で焼結し、厚さ500 μ mの焼結体を得た。

また、焼結体を粉砕してCuK α 線を用いた粉末X線回折測定を行ったところ、図6 (実施例 1-1) に示すように、スピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0087] [実施例 1-2 ~ 1-5]

焼結温度を、900℃、950℃、1000℃、1050℃に変更する以外は、実施例 1-1 と同様にして実施例 1-2 ~ 1-5 の焼結体を作製した。

[0088] 実施例 1-2 ~ 1-5 の焼結体についても実施例 1-1 と同様の方法で粉末X線回折測定を行った。実施例 1-2 ~ 1-4 の結果を図6に、実施例 1

－ 5 の結果を図 7 に示す。実施例 1－2、1－3 では、スピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。実施例 1－4、1－5 では、スピネル相のチタン酸リチウムとラムズデライト相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0089] 実施例 1－1 と 1－3 に係る焼結体の表面を、走査型電子顕微鏡で観察した結果を、図 8 (a) ～ (d) に示す。図 8 (a) ～ (d) を比較すると、850℃で焼結した実施例 1－1 に比べて、950℃で焼結した実施例のほうが、結晶粒サイズが大きくなり、実密度も 3.3 g/cm^3 から 3.6 g/cm^3 に増加した。なお、図 8 (b)、(d) において、明るい領域が La を多く含む領域、即ちチタン酸リチウムランタン相の結晶粒であり、暗い領域が、La がより少ないチタン酸リチウム相の結晶粒であり、互いの結晶粒が接合している。

[0090] [実施例 2－1～2－4]

塩化ランタン 7 水和物を水に溶解させて得た溶液を四塩化チタン水溶液と混合し、La/Ti 比は 0.065 (モル比) となる溶液を作製した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2－1～2－4 の焼結体を作製した。

実施例 2－4 に係る焼結体についても、実施例 1－1 と同様の方法で粉末 X 線回折測定を行った。結果を図 9 に示す。実施例 2－1～2－4 のいずれにおいてもスピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0091] [実施例 3－1]

実施例 1 と同様の方法で前駆体を得た。前駆体を 800℃で 5 時間仮焼成し、仮焼体を得た。仮焼体をジルコニア製のボールミルジャーに入れ、ジルコニアボール及び 2－プロパノールを加え、遊星ボールミル処理を 300 rpm で 12 時間行った。得られた粉末をボールと 2－プロパノールから分離し、200℃にて乾燥し、仮焼粉碎体を得た。

得られた仮焼粉碎体の一部を、直径 13 mm の金型に詰め、740 MPa

で、ペレット状に加圧成形した。成形体を空気中にて950℃で12時間焼結し、厚さ500μmの焼結体を得た。

実施例3-1に係る焼結体についても、実施例1-1と同様の方法で粉末X線回折測定を行った。その結果、実施例3-1においてもスピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンの両方の生成が確認された。

[0092] [実施例3-2]

仮焼体を得る際の仮焼温度を400℃とする以外は、実施例3-1と同様の方法により焼結体を得た。実施例3-2においてもスピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンの両方の生成が確認された。

[0093] [実施例4]

水熱合成法を利用しない製造方法の例として、以下の手順で焼結体を得た。

まず、ペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンの粉末は以下の手順で作製した。リチウム源に炭酸リチウム、ランタン源に酸化ランタン、チタン源に二酸化チタンを用い（モル比で $Li : La : Ti = 0.35 : 0.56 : 1.000$ ）、秤量してジルコニア製のボールミルジャーに入れた（原料はそれぞれ乾燥処理を施した）。ジルコニアボール及び2-プロパノールを加え、遊星ボールミル処理を400rpmで2時間行った。

その後、200℃で3時間乾燥し溶媒を揮発させ、粉末をメノウ乳鉢で粉碎混合し前駆体を得た。前駆体を1150℃で2時間仮焼成し、仮焼体を得た。

得られた仮焼体をジルコニア製のボールミルジャーに入れ、ジルコニアボールを加え、乾式で遊星ボールミル処理を400rpmで1時間行い、その後2-プロパノールを加え更に400rpmで1時間処理した。200℃で3時間乾燥し溶媒を揮発させ、粉末をメノウ乳鉢で粉碎混合し、1350℃で6時間焼成し、焼成体を得た。CuKα線を用いて粉末X線回折測定を行

ったところ、ペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンのピークが観測された。

次いで、得られたペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンの粉末とスピネル相のチタン酸リチウムの粉末（和光純薬製）とを、ジルコニアボールを用いたボールミルで12時間混合して、前駆体を得た。 La/Ti は0.192であった。

得られた前駆体の一部を、直径13mmの金型に詰め、740MPaで、ペレット状に加圧成形した。成形体を空气中で950℃で12時間焼結し、厚さ500 μm の焼結体を得た。

実施例4に係る焼結体についても、実施例1-1と同様の方法で粉末X線回折測定を行った。結果を図10に示す。実施例4においてもスピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンの両方の生成が確認された。

[0094] [実施例5-1～5-3]

焼結温度とその保持時間を、それぞれ（1100℃，10分）、（1050℃，0分）、（1200℃，0分）とする以外は、実施例1-1と同様に、実施例5-1～5-3の焼結体を作製した。実施例5-1と実施例5-2では、スピネル相のチタン酸リチウムとラムズデライト相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。図11に実施例5-3の粉末X線回折測定結果を示す。実施例5-3では、ラムズデライト相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0095] [実施例6]

成形工程で用いる前駆体の量を4分の1にすることと、焼結温度とその保持時間を、それぞれ（950℃，12時間）、（1150℃，0分）とする以外は、実施例1-1と同様に、実施例6-1、6-2の焼結体を作製した。得られた焼結体の厚さはいずれも130 μm であった。実施例6-1では、スピネル相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウ

ムランタンとに相当する回折線が検出された。実施例 6-2 では、スピネル相のチタン酸リチウムとラムズデライト相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0096] [実施例 7]

実施例 1 に記載の方法で得られた前駆体を、バインダであるポリビニルブチラールと共に、トルエンとイソプロピルアルコールを体積比 2 : 1 で混合した溶媒に分散し、スラリーを形成した。PET フィルム上に塗布し、120℃で10分間乾燥し、80℃の熱板プレスを用いて440MPaでプレスした後、PET フィルムを剥離し、500℃で2時間加熱してバインダを除去した。その後、1150℃かつ保持時間2時間で焼結し、厚さ30μmの焼結体シートを得た。なお、この焼結体シートの一部を粉末X線回折測定を行った結果、ラムズデライト相のチタン酸リチウムとペロブスカイト相のチタン酸リチウムランタンとに相当する回折線が検出された。

[0097] [比較例 1]

チタン酸リチウムの粉末（和光純薬製）を、直径13mmの金型に詰め、740MPaで、ペレット状に加圧成形した。成形体を空气中で950℃で12時間焼結し、厚さ500μmの焼結体を得た。

[0098] [比較例 2]

金型に詰めるチタン酸リチウム粉末の量を4分の1にすること以外は比較例 1 と同様にして、比較例 2 の焼結体を作製した。得られた焼結体の厚さは130μmであった。

[0099] [比較例 3]

チタン酸リチウムの粉末（和光純薬製）を、焼結温度とその保持時間を、950℃、12時間とする以外は実施例 7 と同様にして、比較例 3 の焼結体シートを作製した。得られた焼結体シートの厚さは10μmであった。

[0100] <評価方法>

[実密度の評価]

得られた焼結体について、乾燥質量を実寸から求めた体積で除することに

より実密度を求めた。

[0101] [充放電試験及びリチウムイオン伝導率測定]

実施例 1-3、1-5、2-3、3-2、4、5-1～5-3の焼結体を用いて、試験用電解液セルを用いた充放電試験及びリチウムイオン伝導率の測定を行った。また、参考として、比較例 1 の焼結体についても電解液セルを用いた充放電試験を行った。実施例 6-1、6-2、比較例 2 の焼結体を用いて、試験用全固体セルを用いた充放電試験及びリチウムイオン伝導率の測定を行った。実施例 7、比較例 3 の焼結体シートについても試験用全固体セルを用いた充放電試験を行った。

[0102] [試験用電解液セルを用いた充放電試験]

試験用電解液セルはグローブボックス内で作製した。焼結体試料の片面に金を蒸着し、蒸着面を下にしてステンレス製のセル外装下部の上に置いた。その上にセパレータ及び正極を順に重ねて置き、電解液で全体を浸し、セル外装上部を被せ、焼結体／セパレータ／正極の積層体に圧縮応力を加える形で密封した。なお、電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に LiPF_6 を濃度 1 mol/L で溶解したものを、正極にはリン酸鉄リチウムとカーボンとポリテトラフルオロエチレンとを 85 : 10 : 5 の割合（質量比）で混合したものを使用した。

充放電は、温度 25°C 、 0.1 mA/cm^2 の定電流で、上限のカットオフ電位を 2.3 V とし、下限のカットオフ電位を 1.0 V として行った。

[0103] [試験用全固体セルを用いた充放電試験]

試験用全固体セルはグローブボックス内で作成した。重量平均分子量 60 万のポリエチレンオキシドと、ポリエチレンオキシドに対する質量比が 35 % のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを、アセトニトリル中で混合し、下面に金を蒸着した焼結体の上面と周囲に塗布した。その後、 130°C 12 時間減圧乾燥を行い、アセトニトリルを完全に除去することで、ドライポリマー電解質と焼結体の積層体を得た。この積層体のドライポリマー電解質側に金属リチウムを密着させ、コイン型容器に密封すること

で、焼結体を正極、ドライポリマー電解質を固体電解質、金属リチウムを負極とする試験用コイン型全固体セルを作製し、 60°C で充放電試験を行った。充放電は放電から開始し、 0.02 mA/cm^2 の定電流で、上限のカットオフ電位を 2.5 V とし、下限のカットオフ電位を 1.25 V として行った。

[0104] [リチウムイオン伝導率の測定]

測定用セルはグローブボックス内で作製した。ステンレス製のセル外装下部の上に金属リチウム箔を置き、その上に電解液を染み込ませたセパレータ、焼結体試料、電解液を染み込ませたセパレータ、金属リチウム箔の順に重ねて置き、セル外装上部を被せ、金属リチウム箔／セパレータ／焼結体試料／セパレータ／金属リチウム箔正極の積層体に圧縮応力を加える形で密封した。なお、電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒に LiClO_4 を濃度 1 mol/L で溶解したものを使用した。

測定は温度 25°C で行った。測定にはインピーダンスアナライザを用い（周波数 $1\text{ Hz}\sim 32\text{ MHz}$ 、振幅電圧 100 mV ）、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値からリチウムイオン伝導率を算出した。

[0105] 一連の評価結果を表1、表2、表3に示す。なお、表2の初期充電容量、初期放電容量は試験用電解液セルを、表3の初期放電容量、初期充電容量は試験用全固体セルを用いて測定した値である。また、各容量は、焼結体の乾燥質量で除した、焼結体の単位質量当たりの容量を示す。

[0106]

[表1]

	成形用粉末の 作成法	La/Ti [mol比]	焼結温度 [°C]	保持 時間	実密度 [kg/L]	結晶相
実施例1-1	二段水熱	0.192	850	12h	3.3	スピネル相＋ ペロブスカイト相
実施例1-2	二段水熱	0.192	900	12h	3.4	
実施例1-3	二段水熱	0.192	950	12h	3.6	
実施例1-4	二段水熱	0.192	1000	12h	3.6	
実施例1-5	二段水熱	0.192	1050	12h	3.7	スピネル相＋ ラムズデライト相＋ ペロブスカイト相
実施例2-1	二段水熱	0.065	850	12h	3.3	
実施例2-2	二段水熱	0.065	900	12h	3.3	スピネル相＋ ペロブスカイト相
実施例2-3	二段水熱	0.065	950	12h	3.3	
実施例2-4	二段水熱	0.065	1000	12h	3.3	
実施例3-1	二段水熱 ＋仮焼成 (800°C)	0.192	950	12h	3.8	
実施例3-2	二段水熱 ＋仮焼成 (400°C)	0.192	950	12h	3.6	
実施例4	固相	0.192	950	12h	3.5	
実施例5-1	二段水熱	0.192	1100	10分	3.8	スピネル相＋ ラムズデライト相＋ ペロブスカイト相
実施例5-2	二段水熱	0.192	1050	0分	3.7	
実施例5-3	二段水熱	0.192	1200	0分	3.8	ラムズデライト相＋ ペロブスカイト相
実施例6-1	二段水熱	0.192	950	12h	3.9	スピネル相＋ ペロブスカイト相
実施例6-2	二段水熱	0.192	1150	0分	3.9	スピネル相＋ ラムズデライト相＋ ペロブスカイト相
実施例7	二段水熱	0.192	1150	2h	3.7	ラムズデライト相＋ ペロブスカイト相
比較例1	LTO粉末のみ	0	950	12h	3.4	スピネル相

[0107] [表2]

	成形用粉末 の作成法	La/Ti [mol比]	焼結 温度 [°C]	保持 時間	実密度 [kg/L]	Liイオン 伝導率 [S/cm]	初期充 電容量 [mAh/g]	初期放 電容量 [mAh/g]
実施例1-3	二段水熱	0.192	950	12h	3.6	9.4×10^{-6}	56	50
実施例1-5	二段水熱	0.192	1050	12h	3.7	1.5×10^{-5}	77	65
実施例2-3	二段水熱	0.065	950	12h	3.2	8.3×10^{-8}	31	24
実施例3-2	二段水熱 ＋仮焼成	0.192	950	12h	3.6	2.3×10^{-8}	83	70
実施例4	固相	0.192	950	12h	3.5	2.9×10^{-6}	69	58
実施例5-1	二段水熱	0.192	1100	10分	3.8	2.1×10^{-5}	89	79
実施例5-2	二段水熱	0.192	1050	0分	3.7	4.9×10^{-6}	94	88
実施例5-3	二段水熱	0.192	1200	0分	3.8	1.3×10^{-5}	88	78
比較例1	LTO粉末のみ	0	950	12h	3.4	3.8×10^{-9}	0.67	0.15

[0108]

[表3]

	成形用粉末 の作成法	La/Ti [mol比]	焼結 温度 [°C]	保持 時間	実密度 [kg/L]	焼結体 厚さ [μm]	Liイオン 伝導率 [S/cm]	初期放 電容量 [mAh/g]	初期充 電容量 [mAh/g]
実施例6-1	二段水熱	0.192	950	12h	3.9	130	1×10^{-5}	24	19
実施例6-2	二段水熱	0.192	1150	0分	3.9	130	2×10^{-5}	62	59
実施例7	二段水熱	0.192	1150	2h	3.7	30	—	70	66
比較例2	LTO粉末 のみ	0	950	12h	3.4	130	4×10^{-9}	<1	<1
比較例3	LTO粉末 のみ	0	950	12h	3.2	10	—	5	5

—: 未測定

[0109] 実施例1-1～1-5、実施例5-1～5-3を比較すると、焼結温度が1000℃以上で、ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムが生成していることが分かり、焼結温度が1200℃である実施例5-3では、スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウムはほとんど観察されなかった。

[0110] 本発明で得られた、実施例1-3、1-5、2-3、3-2、4、5-1～5-3のチタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとを含む焼結体は、電解液型セルにおいて充放電が可能であった。焼結温度の保持時間が短い実施例5-1～5-3でも、十分な焼結体を得られており、省エネルギーである上に、組成の変動と粒子径の粗大をもたらす高温環境に長時間さらさなくてもよい点で好ましい。一方、チタン酸リチウム粉末だけの焼結体である比較例1は、固体電解質を含まず、また、緻密な焼結体の内部まで電解液が浸透しないため、焼結体内部のチタン酸リチウムへの伝導パスがなかったため、ほとんど充放電ができなかった。

[0111] 本発明で得られた、実施例6-1、6-2のチタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとを含む厚さ130μmの焼結体、実施例7のチタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとを含む厚さ30μmの焼結体シートは、電解液を用いずに、固体電解質であるドライポリマー電解質を用いた全固体電池において、充放電可能であった。なお、チタン酸リチウム粉末だけの焼結体である比較例2、3は、電解液セルを用いた充放電試験と同様に、全固体セルを用いた充放電試験においてもほとんど充放電できなかった。

請求の範囲

- [請求項1] スピネル型結晶構造を持つチタン酸リチウム及び／又はラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムと、
ペロブスカイト型結晶構造を持つチタン酸リチウムランタンと、
を含むことを特徴とする焼結体。
- [請求項2] 前記焼結体中に含まれるチタンとランタンとのモル比が、 $\text{La} / \text{Ti} = 0.0001$ 以上 0.66 以下であることを特徴とする請求項1に記載の焼結体。
- [請求項3] 前記焼結体中に含まれるチタンとランタンとのモル比が、 $\text{La} / \text{Ti} = 0.05$ 以上 0.2 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の焼結体。
- [請求項4] 前記焼結体の実密度が $2.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の焼結体。
- [請求項5] 前記焼結体の 25°C での Li イオン伝導率が $1 \times 10^{-8} \text{ S} / \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の焼結体。
- [請求項6] 前記焼結体が板状又はシート状であり、厚さが $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の焼結体。
- [請求項7] 前記焼結体を構成する前記チタン酸リチウムの結晶粒の直径、及び、前記焼結体を構成する前記チタン酸リチウムランタンの結晶粒の直径の各々が、前記焼結体の厚さの $1/3$ 以下であることを特徴とする請求項6に記載の焼結体。
- [請求項8] 厚さ $500 \mu\text{m}$ に加工した前記焼結体を負極又は正極とし、電解液を用いたセルにおいて、 $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のレートで充放電試験をした際の前記焼結体の初期充電容量及び／又は初期放電容量が $10 \text{ mAh} / \text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の焼結体。
- [請求項9] 厚さ $10 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下に加工した前記焼結体を負極又は

正極とし、固体電解質を用いた全固体型のセルにおいて、温度 60°C 、 0.02 mA/cm^2 のレートで充放電試験をした際の前記焼結体の初期充電容量及び／又は初期放電容量が 10 mAh/g 以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 に記載の焼結体。

[請求項10] リチウムを吸蔵放出する負極とリチウムを吸蔵放出する正極とをセパレータを介して対向して電解液中に配置しており、

前記負極又は前記正極として請求項 1 に記載の焼結体を使用することを特徴とするリチウム電池。

[請求項11] リチウムを吸蔵放出する負極層と、リチウムを伝導する固体電解質層と、リチウムを吸蔵放出する正極層とをこの順に積層しており、

前記負極層又は前記正極層として請求項 1 に記載の焼結体を使用することを特徴とする全固体リチウム電池。

[請求項12] 請求項 1 に記載の焼結体の製造方法であって、

チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、

前記成形体を焼結する焼結工程と、
を含む焼結体の製造方法。

[請求項13] 請求項 1 に記載の焼結体の製造方法であって、

チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を仮焼成して仮焼体を得る工程と、

前記仮焼体の粉末を成形して成形体を得る工程と、
前記成形体を焼結する焼結工程と、

を含む焼結体の製造方法。

[請求項14] チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との前記混合物を、

La 及び Ti を含む水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、 La の酸化物及び／又は水酸化物と、 Ti の酸化物及び／又は水酸化物とを含む沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、

前記沈殿物と、 Li 元素源と、溶媒とを含む混合物を、ソルボサーマル処理することにより、チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を得る工程と、

により得ることを特徴とする

請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載の焼結体の製造方法。

[請求項15] チタン酸リチウムの前駆体と、チタン酸リチウムランタンの前駆体との前記混合物を、

La 及び Ti を含む水溶液と塩基性水溶液とを混合することにより、 La の酸化物及び／又は水酸化物と、 Ti の酸化物及び／又は水酸化物とを含む沈殿物を得る同時沈殿処理工程と、

前記沈殿物と、 Li 元素源と、溶媒とを含む混合物を、ソルボサーマル処理する第 1 ソルボサーマル処理工程と、

更に酸を添加し、ソルボサーマル処理することで、チタン酸リチウムの前駆体とチタン酸リチウムランタンの前駆体との混合物を得る第 2 ソルボサーマル処理工程と、

により得ることを特徴とする

請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載の焼結体の製造方法。

[請求項16] 前記焼結工程において、焼結温度が 1000°C 以上であり、

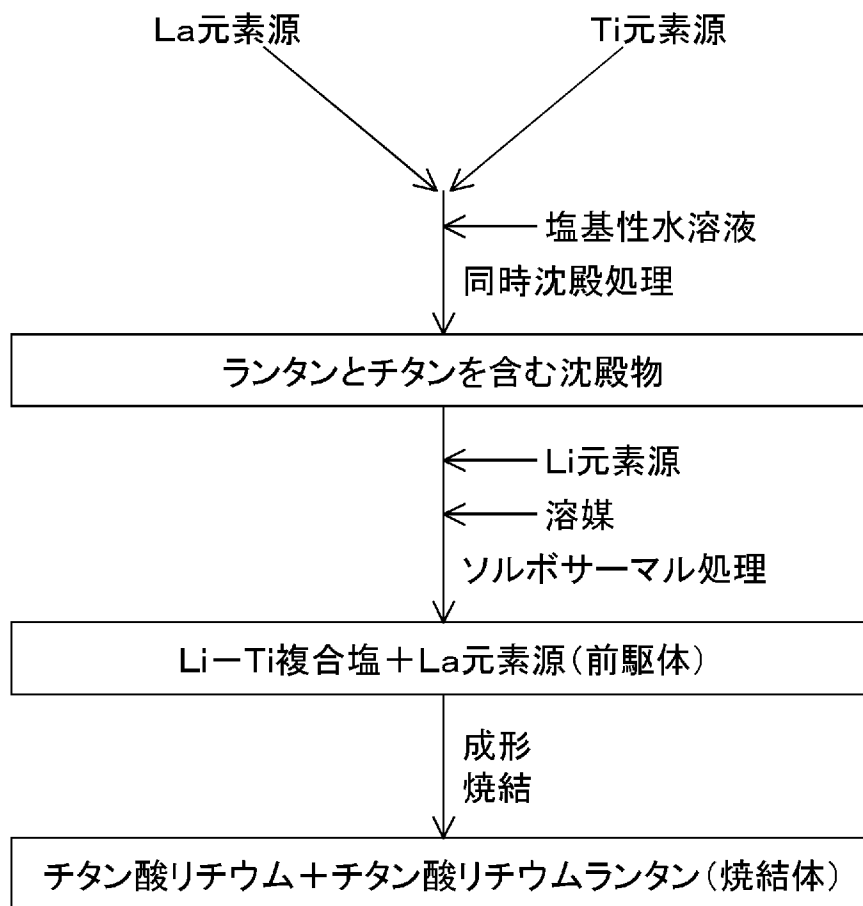
ラムズデライト型結晶構造を持つチタン酸リチウムを含む焼結体を得ることを特徴とする請求項 1 2 又は請求項 1 3 に記載の焼結体の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 に記載の焼結体の製造方法であって、

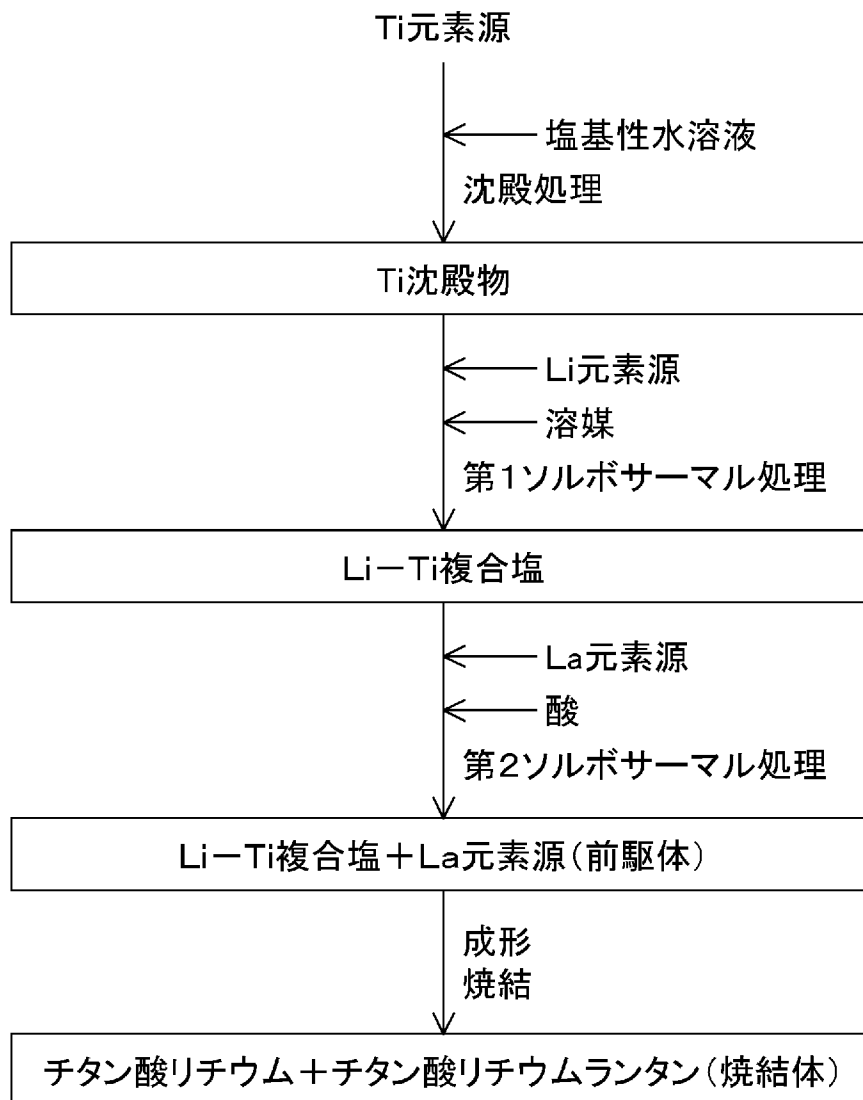
チタン酸リチウムとチタン酸リチウムランタンとの混合物の粉末を成形して成形体を得る工程と、

前記成形体を焼結する焼結工程と、
を含む焼結体の製造方法。

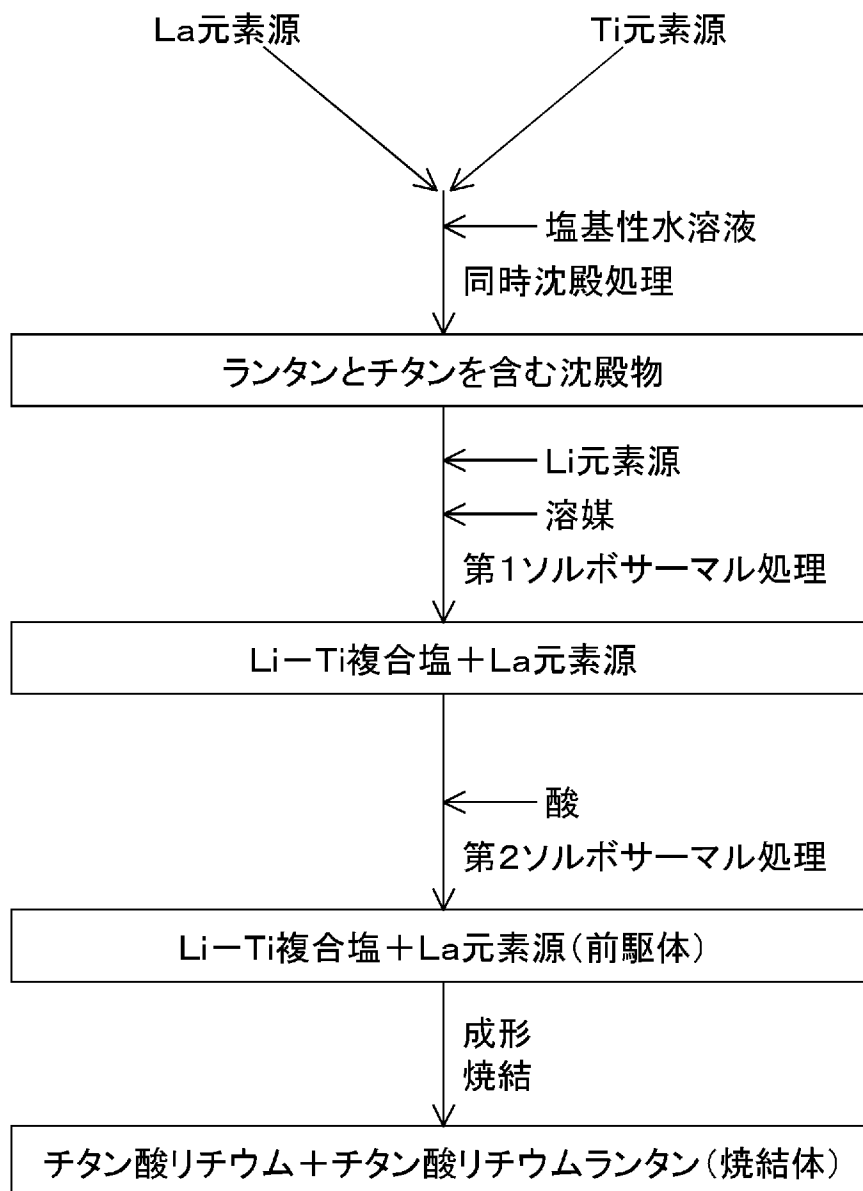
[図1]



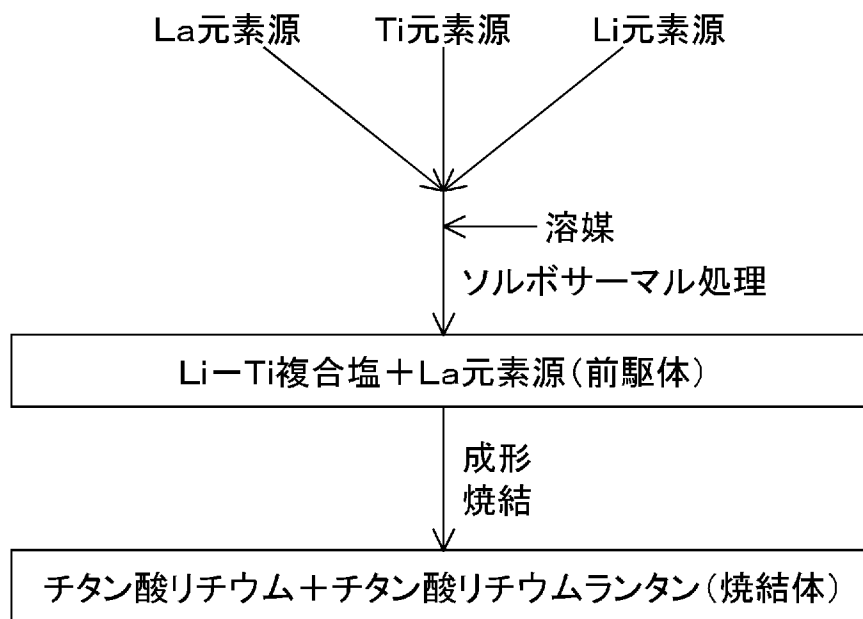
[図2]



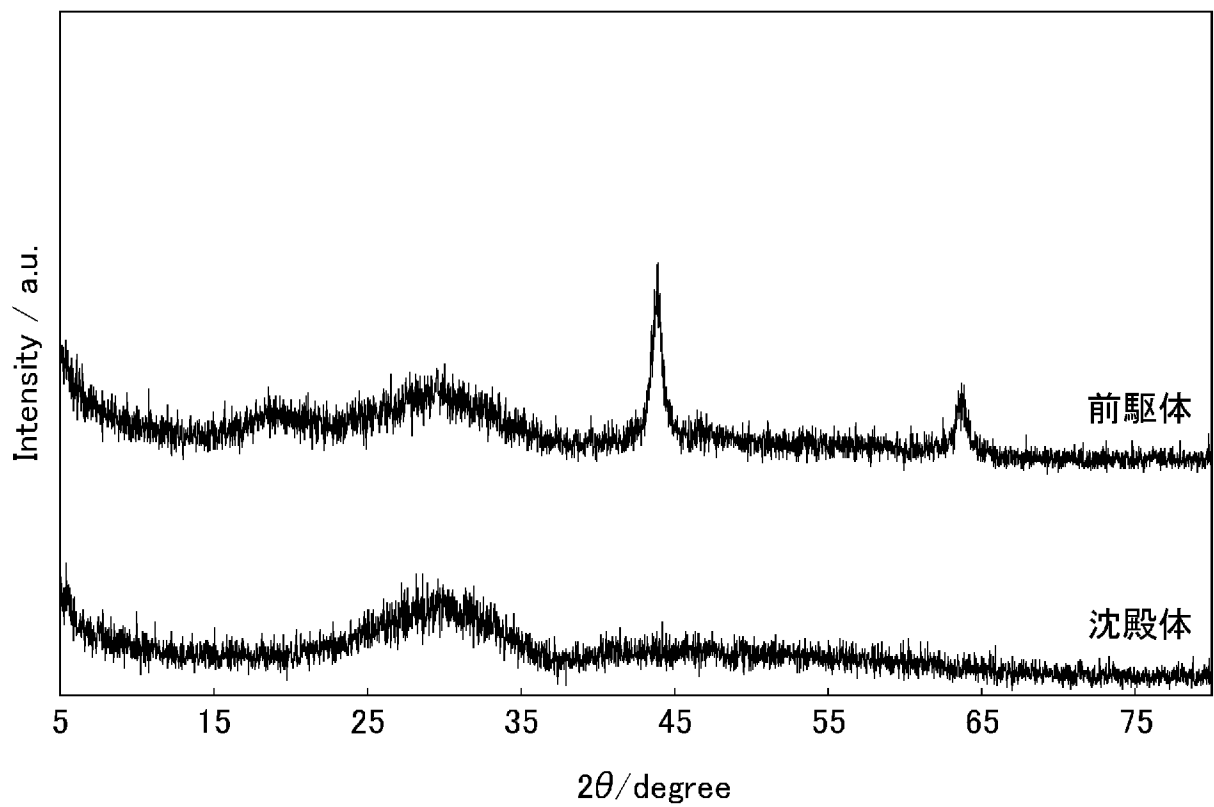
[図3]



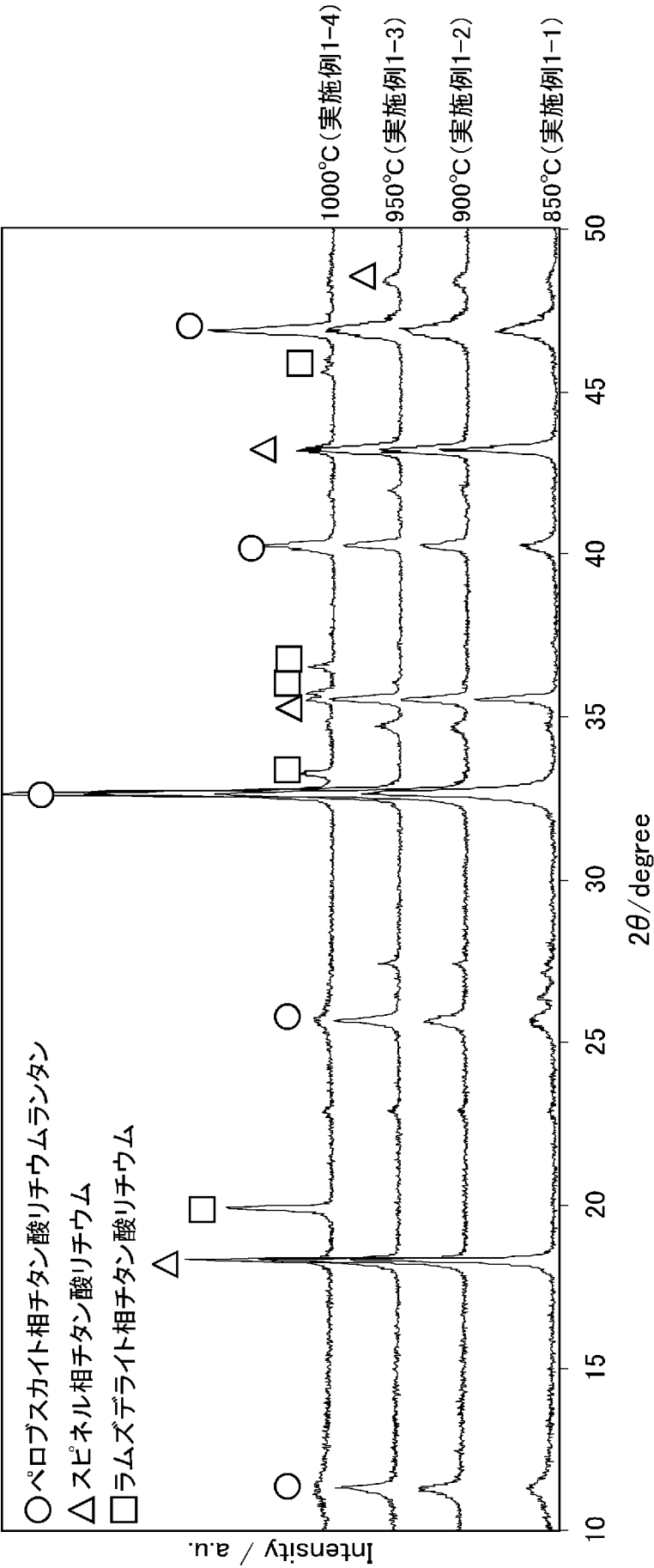
[図4]



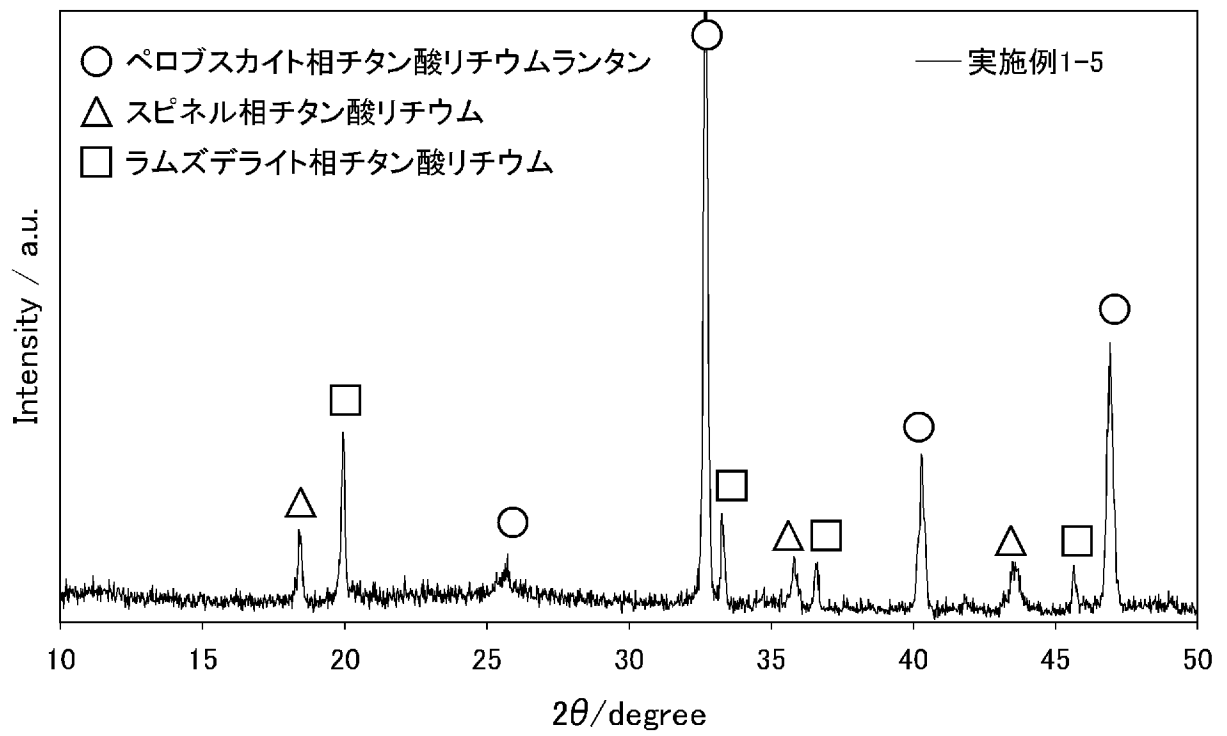
[図5]



[図6]

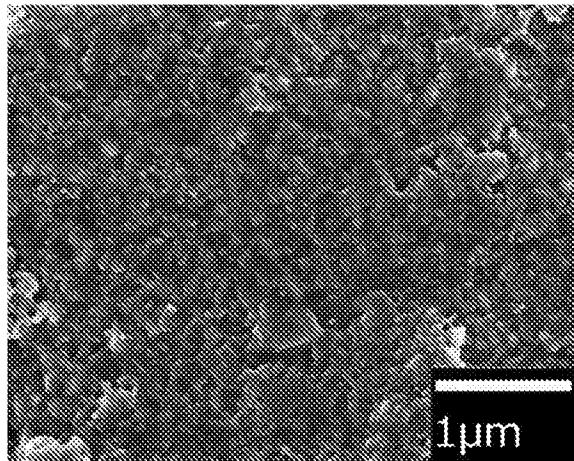


[図7]

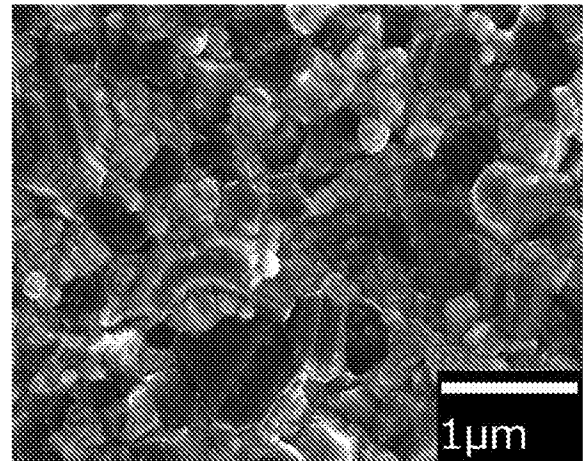


[図8]

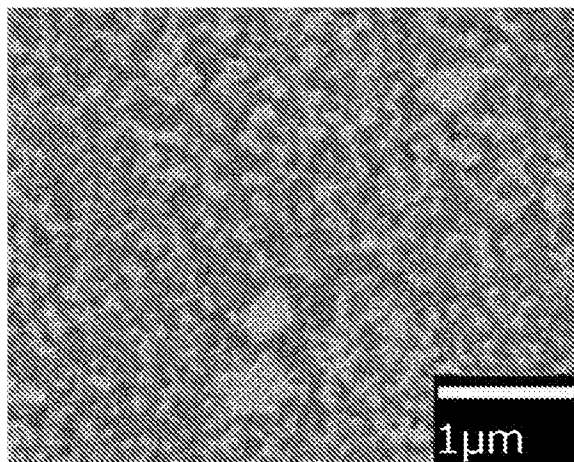
(a) 実施例1-1 表面 SE 像



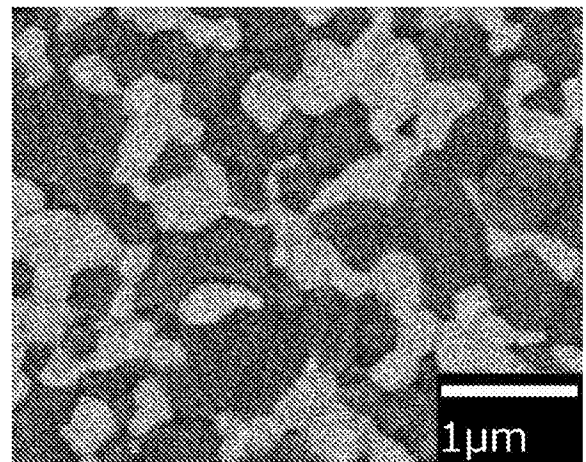
(c) 実施例1-3 表面 SE 像



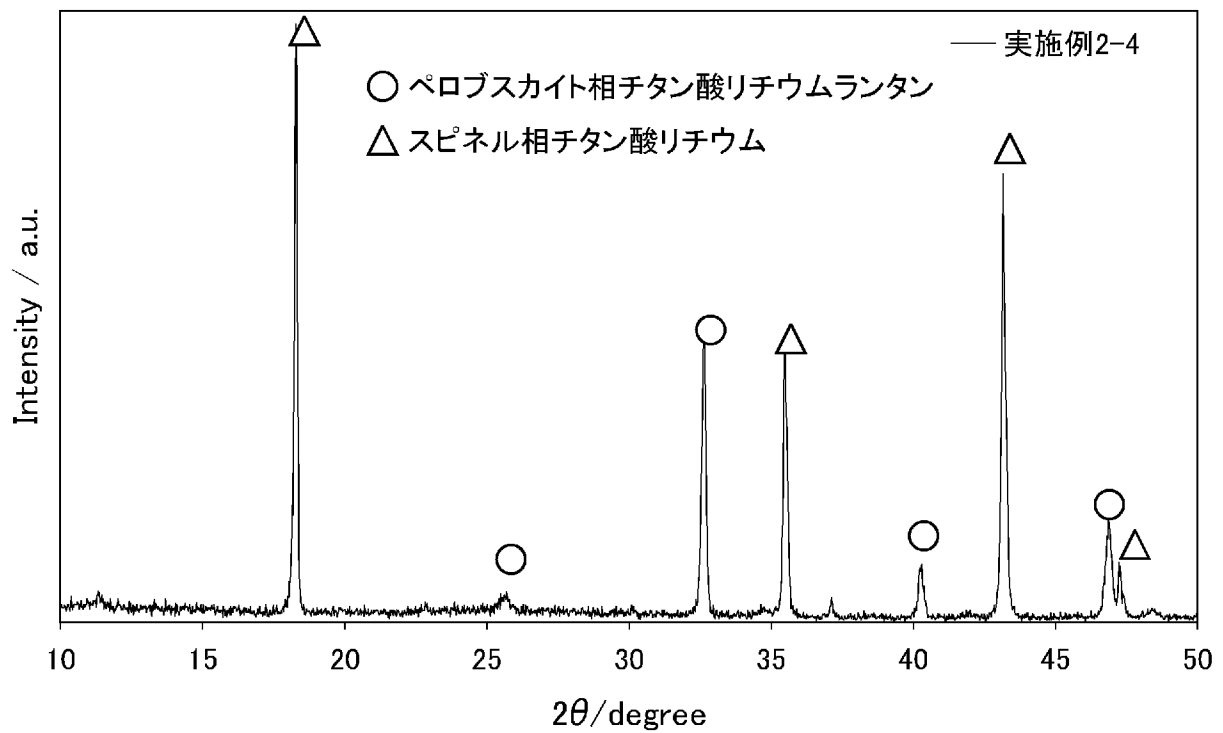
(b) 実施例1-1 表面 HA-BSE 像



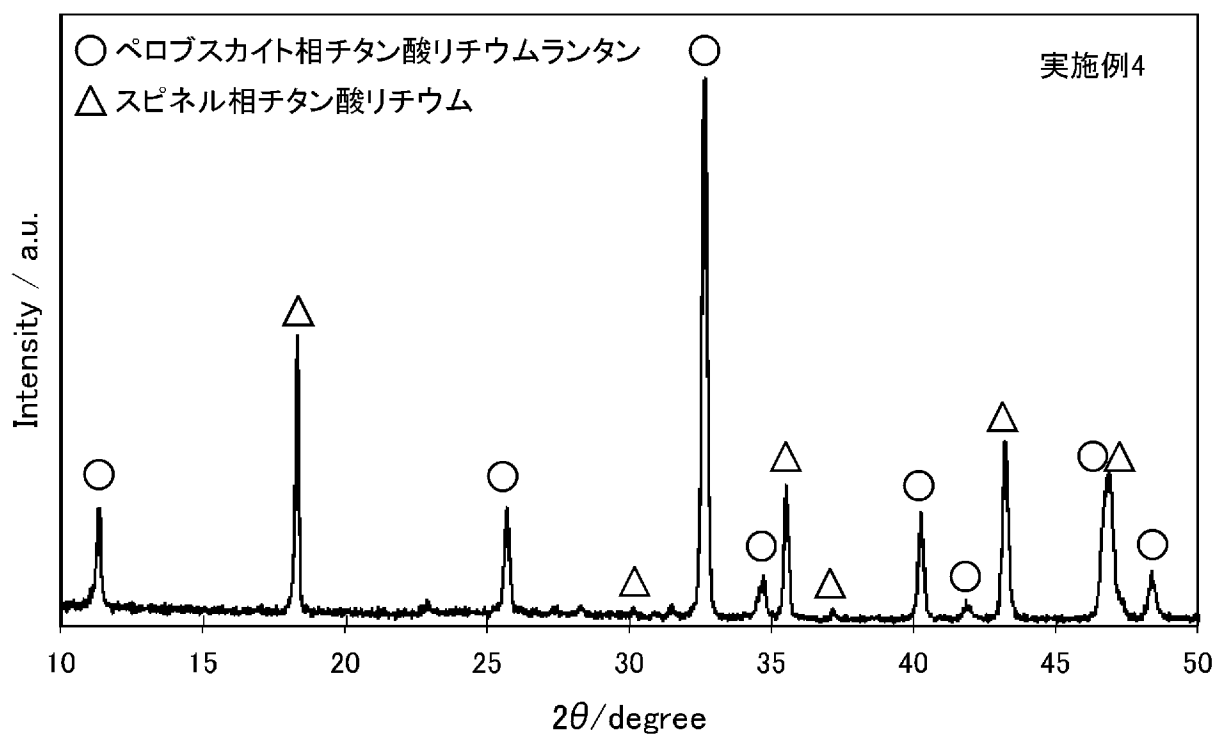
(d) 実施例1-3 表面 HA-BSE 像



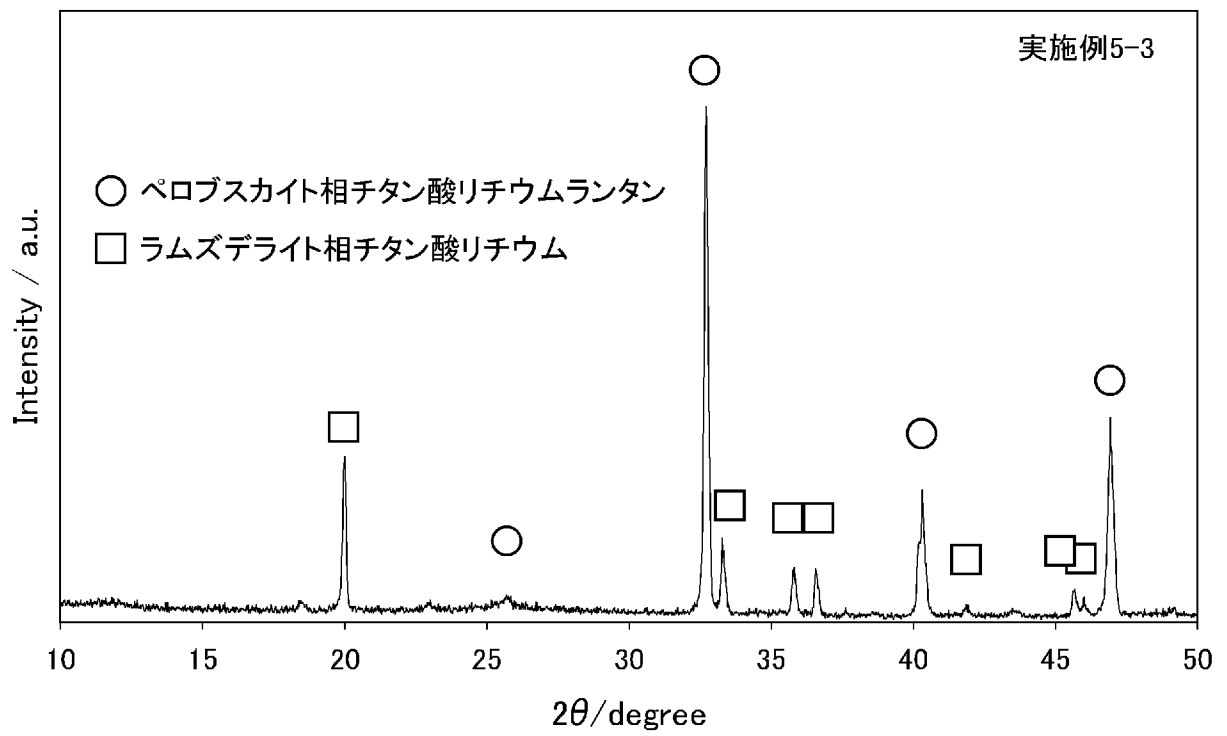
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/46(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/46, C01G23/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/58, H01M10/0525, H01M10/0562, H01M10/0566

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

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-105646 A (Seiko Epson Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; paragraph [0008]; example 1; paragraph [0061]; fig. 2 & US 2013/0122376 A1 claims; paragraph [0014]; example 1; paragraph [0120]; fig. 2	1-11 12-17
X A	YI Ting-Feng, Synthesis and application of a novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite as anode material with enhanced fast charge-discharge performance for lithium-ion battery, Electrochimica Acta, 2014. 07.10, Vol.134, P.377-383	1-11, 17 12-16
X A	SUN Li, High-strength all-solid lithium ion electrodes based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Journal of Power Sources, 2011.08.01, Vol.196 No.15, P.6507-6511	1-11, 17 12-16

☒ 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
27 September 2016 (27.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072205

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2016/017745 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 04 February 2016 (04.02.2016), claims (Family: none)	12-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0525(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46, C01G23/00, H01M4/131, H01M4/36, H01M4/485, H01M4/58, H01M10/0525, H01M10/0562, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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
X A	JP 2013-105646 A (セイコーエプソン株式会社) 2013.05.30, 特許請求の範囲, [0008], 実施例1, [0061], 図2 & US 2013/0122376 A1 特許請求の範囲, [0014], 実施例1, [0120], 図2	1-11 12-17
X A	YI Ting-Feng, Synthesis and application of a novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite as anode material with enhanced fast charge-discharge performance for lithium-ion battery, Electrochimica Acta, 2014.07.10, Vol.134, P.377-383	1-11, 17 12-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

9270

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
X A P, X	SUN Li, High-strength all-solid lithium ion electrodes based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Journal of Power Sources, 2011.08.01, Vol.196 No.15, P.6507-6511 W0 2016/017745 A1 (セントラル硝子株式会社) 2016.02.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11, 17 12-16 12-17