

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5619000号  
(P5619000)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2011-519018 (P2011-519018)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(86) (22) 出願日	平成21年7月24日 (2009.7.24)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公表番号	特表2011-529243 (P2011-529243A)	(73) 特許権者	502192546 清華大学
(43) 公表日	平成23年12月1日 (2011.12.1)		中華人民共和国北京市海淀区清華大学 郵便100084
(86) 国際出願番号	PCT/CN2009/072911	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02010/009680	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(87) 国際公開日	平成22年1月28日 (2010.1.28)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
審査請求日	平成24年6月1日 (2012.6.1)	(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(31) 優先権主張番号	200810117183.X		
(32) 優先日	平成20年7月25日 (2008.7.25)		
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料であって、化学式が  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) であるチタン酸リチウムランタン結晶粒子間の粒界に、アモルファスの Si が存在していることを特徴とする、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

【請求項2】

前記アモルファスの Si は、Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% である、請求項1に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料。

【請求項3】

請求項1または2に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法であって、ケイ素前駆体溶液に  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) を添加して加熱乾燥させた後、ペレット化して焼結する、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項4】

Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% であるように前記ケイ素前駆体溶液を配合する、請求項3に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項5】

10

20

焼結の温度は1100～1400 である、請求項3または4に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項6】

焼結の温度は1200～1400 である、請求項5に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項7】

焼結の時間は1～10時間である、請求項3～6いずれか一項に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項8】

焼結の時間は2～10時間である、請求項7に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

10

【請求項9】

焼結の時間は2～8時間である、請求項8に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【請求項10】

以下のステップを行うことを特徴とする、請求項3または4に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して  $Li_{3-x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.1$ ) を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

20

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ素前駆体溶液の調製

有機ケイ素化合物を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 50～250 で 1～5 時間加熱する。

30

(6) 乾燥

10～100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100～1400 で 1～10 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【請求項11】

前記ケイ素前駆体溶液の調製ステップにおいて、計量する有機ケイ素化合物は、少なくともテトラエトキシシランとテトラメトキシシランのうちいずれか一つであることを特徴とする、請求項10に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

40

【請求項12】

前記触媒の調製ステップにおいて、水、エタノール、アンモニア水を体積比 1 : 2 : 2 ~ 1 : 4 : 10 の範囲内の配合比に基づき配合して混合溶液 b を調製することを特徴とする、請求項10に記載のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオン電池分野に属しており、リチウムイオン電池用の安全性が高いケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法に関するも

50

のである。

【背景技術】

【0002】

エネルギーおよび環境面での圧力が高まるにつれ、石油に対する依存および環境に対する汚染を低減させるために、クリーンで高効率の交通手段を發展させてガソリンおよび軽油を燃料とする従来型自動車と代替させることは、世界各国で制定される自動車産業發展の戦略的な政策方向となっている。新エネルギー自動車の發展にあたり、その動力エネルギーの貯蔵に対してより高度な要求がなされている。動力電池として電池はより小さい寸法、より軽い重量およびより高い安全性を有することが必要である。リチウムイオン電池はその高い作動電圧、質量密度およびエネルギー密度により、その他の二次電池よりも優れているため、リチウムイオン電池は将来的な新エネルギー自動車における動力電池の最適な選択肢と見なされている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

現在、世界の大手自動車メーカー各社が展開している新エネルギーのコンセプトカーでは、いずれもリチウムイオン電池をその動力電池としているが、実際に量産されている車両型式においては依然としてリチウムイオン電池の姿を見ることは稀である。液状電解質の利点は導電率が高いことであるが、この種の電池は、液状電解質が漏出しないことを保証するため、厳密な封止が必要であり、封止要求によって電池体積の減少に限界が生じていることに加えて、液状またはゲル状の電解質の多くは可燃性の有機物であるため、熱量を受けるまたは電極と化学反応を発生する条件では、電池の燃焼が引き起こされるおそれがある。

20

【0004】

ところが、固体無機電解質は液状またはゲル状電解質の欠点をちょうど補償することが可能であるため、当業者は固体電解質の研究開発に大々的に取り込んでいる。しかし、固体無機電解質の実用化における最大の障壁は、その使用導電率が非常に低く、商用要求（例えば  $10^{-3} \text{ S/cm}$  に達する導電率）には大きく及ばない点である。

【0005】

現在、当業者が発見した数多くの無機固体電解質のうち、導電率が商用水準に比較的接近しているのはチタン酸リチウムランタン化合物（LLTO）であり、その化学式は  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) である。その結晶粒子導電率は室温で既に  $10^{-3} \text{ S/cm}$  に達しているが、その粒界導電率は  $10^{-5} \text{ S/cm}$  を下回っており、このことがLLTOの導電率を低下させているため、実用要求を満たすことはできない。そのため、粒界導電率の向上および改善は、この固体酸化物リチウムイオン導体の導電率を向上させる上での最も直接的かつ効果的な方法であり、それは酸化物固体電解質を使用する上でのボトルネックとなる問題でもある。

30

【0006】

本発明は、LLTOの導電率を効果的に向上させ、高効率の動力リチウムイオン電池に用いられることが有望な、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を提出する。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、新型のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料およびその製造方法を提出する。本発明の発明者は、ケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、チタン酸リチウムランタンの結晶粒子間の粒界にアモルファスのSiまたはSi化合物が存在する際に、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

つまり、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料は、化学式

50

が  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) であるチタン酸リチウムランタン結晶粒子 (1) 間の粒界にアモルファスの Si または Si 化合物が存在することを特徴とする。このアモルファスの Si または Si 化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上する。

【0009】

また、その Si または Si 化合物の含有量は、Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタン (LLTO) に対する質量比が 0.27% ~ 1.35% であることが好ましい。それにより、粒界導電率の向上を確実に実現することができる。

【0010】

本発明は湿式化学法を採用してこのアモルファスの Si または Si 化合物 (2) の粒界への導入を実現しており、この湿式化学法は廉価な有機ケイ化合物を添加物として使用してチタン酸リチウムランタン固体電解質材料中に加え、ケイ素のチタン酸リチウムランタンに対する質量比 (ケイ素は Si 化合物で存在する場合、Si での換算に基づく質量比) が 0.27% ~ 1.35% である際に、焼結を施すことにより、このケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を製造して得ることが可能である。また、用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【0011】

更に、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、前記 Si 化合物は  $SiO_2$  および / または Li イオンが含まれた Si 化合物を含有するのが好ましい。

【0012】

また、本発明では、その Si または Si 化合物はアモルファスのナノ高ケイ素層として存在するのが好ましい。当該アモルファスのナノ高ケイ素層の Si または Si 化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを発見した。

【0013】

一方、本発明は、ケイ素前駆体溶液に  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) を添加して、加熱乾燥させた後、 $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  をペレット化して焼結することを特徴とするケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法を提供する。また、本発明の上記の製造方法において、Si での換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% ~ 1.35% であるように前記ケイ素前駆体溶液を配合する。その製造方法において、前記焼結の温度は 1100 ~ 1400 であり、より好ましいのが 1200 ~ 1400 である。前記焼結の焼結時間は、1 ~ 10 時間であり、より好ましいのが 2 ~ 10 時間、更に好ましいのが 2 ~ 8 時間である。また、前記加熱の温度は 50 ~ 250 であり、好ましいのが 80 ~ 250、より好ましいのが 80 ~ 200、更に好ましいのが 120 ~ 200 であり、前記加熱の時間は 1 ~ 5 時間であり、より好ましいのが 2 ~ 5 時間である。

【0014】

更に、本発明で実施される工程の流れは下記のステップで行われる。

(1) LLTO 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  ( $0 < x < 0.16$ ) を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ素前駆体溶液の調製

ケイ素原料である有機ケイ素化合物を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌す

10

20

30

40

50

る。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 50 ~ 250 で 1 ~ 5 時間加熱する。

(6) 乾燥

10 ~ 100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100 ~ 1400 で 1 ~ 10 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0015】

上記のステップ(3)に用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

10

【0016】

上記の方法により製造された固体電解質材料は、電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、粒界導電率が明らかに向上したことを発見し、この時にエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることを発見し、かつX線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認することが可能である。

【発明の効果】

【0017】

20

本発明の有益な効果は次の点である。即ち、焼結温度を上昇させて導電率を向上させるその他の固体電解質および実験方法に比べ、本願のLLTO複合固体電解質材料は、導電率の向上効果は明確であり、実験方法のプロセスは、簡単で操作が容易であり、かつ、実験期間を大幅に短縮し、合成温度を低下させ、エネルギー消費および生産コストを節減する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明におけるLLTO複合固体電解質材料の概略図である。

【図2】図2は、本発明における焼結試料表面の走査電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明における焼結試料の走査透過型電子顕微鏡(STEM)による高角度散乱暗視野(HAADF)を示す図である。

30

【図4】図4は、図3における直線領域に対するエネルギー分散型X線分光分析(EDX)である。

【図5】図5は、本発明における焼結試料のX線回折図である。

【図6】図6は、本発明における焼結試料の透過型電子顕微鏡(TEM)による観察図である。

【図7】図7は、本発明におけるケイ素含有量が異なる場合の複合LLTO固体電解質の室温導電率の変化規則である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

40

本発明は、ケイ素含有チタン酸リチウムランタンLLTO複合固体電解質材料およびその製造方法を提出する。図1に示すように、本発明は、主に、チタン酸リチウムランタン( $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.16$ ))である結晶粒子1間の粒界にアモルファスのSiまたはSi化合物2が存在することを特徴とする。このアモルファスのSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上する。また、このSiまたはSi化合物の含有量は、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27% ~ 1.35%であるのが好ましく、それにより、粒界導電率の向上を確実に実現することができる。

【0020】

本発明は湿式化学法を採用してこのアモルファスのSiまたはSi化合物2の粒界への

50

導入を実現しており、この湿式化学法は廉価な有機ケイ化合物を添加物として使用してチタン酸リチウムランタン固体電解質材料中に加え、ケイ素含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%である際に、焼結を施すことにより、このケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料を製造して得ることが可能である。また、用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【0021】

更に、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料において、前記Si化合物にはSiO<sub>2</sub>を含有し、および/または前記Si化合物にはLiイオンが含まれたSi化合物を更に含有するのが好ましい。

10

【0022】

また、本発明では、このSiまたはSi化合物はアモルファスのナノ高ケイ素層として存在するのが好ましい。当該アモルファスのナノ高ケイ素層のSiまたはSi化合物の存在により、その粒界導電率が顕著に向上するため、全導電率が向上することを発見した。

【0023】

一方、本発明のケイ素含有チタン酸リチウムランタン複合固体電解質材料の製造方法において、ケイ素前駆体溶液にLi<sub>3-x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (0 < x < 0.16)を添加して、加熱乾燥させた後、Li<sub>3-x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>をペレット化して焼結する。更に、本発明の上記の製造方法において、Siでの換算に基づき、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%~1.35%であるように、前記ケイ素前駆体溶液を配合するのが好ましい。

20

【0024】

更に、本発明で実施される工程の流れは下記のステップで行われる。

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用してLi<sub>3-x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> (0 < x < 0.16)を調製し、原料粉をエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水、エタノール、アンモニア水を一定の体積比に基づき配合して混合溶液bを調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

有機ケイ素化合物(例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなど)を計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

30

(4) 混合液の調製

懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を50~250 で1~5時間加熱する。

(6) 乾燥

10~100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温1100~1400 で1~10時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

40

【0025】

上記のステップ(3)に用いられる有機ケイ素化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどが用いられるが、それらとは限らない。

【実施例】

【0026】

以下、添加されるSiの量が変化する実施例と、Siが添加されない比較例とを列記して本発明について更に説明する。

【0027】

50

1、第1実施形態：テトラエトキシシランを有機ケイ素化合物とし、Siの含有量を変化させる実施形態

【0028】

比較例1

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ を調製し使用に備える。

(2) 焼結

粉体をシート状にプレスした後、高温1400で2時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0029】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在しないことが確認できた。この電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.33 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0030】

実施例1

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.47}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水80ml、エタノール320ml、アンモニア水800mlを配合して混合溶液bを調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン0.2gを計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を250で3時間加熱する。

(6) 乾燥

100で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温1100で10時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0031】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が0.27%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0032】

実施例2

(1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.47}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

10

20

30

40

50

水 80 ml、エタノール 240 ml、アンモニア水 400 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 0.5 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 200 で 1 時間加熱する。

(6) 乾燥

90 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1200 で 8 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0033】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.67% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は  $0.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至り、粒界導電率は  $1.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至る。

【0034】

実施例 3

(1) LLTO 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 20 ml、エタノール 80 ml、アンモニア水 160 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 0.8 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 120 で 2 時間加熱する。

(6) 乾燥

60 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1350 で 6 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0035】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 1.08% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は  $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至り、粒界導電率は  $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至る。

10

20

30

40

50



## 【0036】

## 実施例4

## (1) LLTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

## (2) 触媒の調製

水 10 ml、エタノール 60 ml、アンモニア水 50 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

## (3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラエトキシシラン 1 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る。

## (4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

## (5) 加熱反応

攪拌された混合液を 80 °C で 5 時間加熱する。

## (6) 乾燥

30 °C で乾燥して複合粉体を得る。

## (7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1400 °C で 2 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

## 【0037】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 1.35% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は  $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至り、粒界導電率は  $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至る。

## 【0038】

結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在することを確認する方法について、以下のように例を挙げて説明する。

## 【0039】

1) まず、実施例 3 で得られた複合固体電解質材料試料 (Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 1.08% である) を例として、図 3 に示す当該試料の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による高角度散乱暗視野 (HAADF) に基づいて、粒界に異なる組成を有する物質が存在することを発見する；

## 【0040】

2) 次に、図 3 における直線領域に対してエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) を行うことにより、走査した粒界領域でケイ素の存在を測定した (図 4 参照)。

## 【0041】

それにより、得られた複合固体電解質材料の粒界に Si が存在していることが確認できた。

## 【0042】

3) 更に、上記の比較例と実施例 1 ~ 4 で得られた複合固体電解質材料に対して X 線回折 (XRD) を行うことにより、図 5 の X 線回折図に示すように、Si 化合物の回折ピークを検出しなかったことから、ケイ素はアモルファスとして存在することを証明した。

## 【0043】

4) 更に、図 6 に示すように、実施例 3 で得られた複合固体電解質材料試料 (Si/LLTO が 1.08 質量% である) を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察して、粒界領域にアモルファスが存在していることを確認した。

10

20

30

40

50

## 【0044】

上記の検出から分かるように、本発明のチタン酸リチウムランタンの結晶粒子間の粒界にアモルファスのSiが存在している。

## 【0045】

また、上記の比較例及び実施例1～4で得られた複合固体電解質材料に基づいて、図7に示すように、Siの含有量と導電率の関係図（即ち、Siの含有量に応じて、複合固体電解質材料の室温での導電率が変化する図）を作成した。この図7と上記の比較例と各実施例でのデータから明らかに見えるように、Siを含まない場合、粒界導電率は僅かに $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、総導電率は僅かに $0.33 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である；Siの含有量が0.27質量%に至る（Si/LiTO、以下は同様）ときに、粒界導電率は $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、総導電率は $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、かつSiの含有量が高くなるにつれて、粒界導電率と総導電率は共に顕著に向上し、Siの含有量が1.08質量%に至るとときに、粒界導電率はピーク値の $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、総導電率もピーク値の $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。Siの含有量を更に1.35質量%まで高めると、粒界導電率は $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に低下し、総導電率は $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に低下するが、Siを含まない場合と比べて、この粒界導電率と総導電率は明らかに向上したものである。上記から分かるように、Siの含有量が0.27～1.35質量%の範囲内である場合は、LiTO複合固体電解質材料の総導電率は明らかに向上した。

## 【0046】

2、第2実施形態：テトラメトキシシランを有機ケイ素化合物とし、Siの含有量を変化させる実施形態

## 【0047】

上記の実施例には、有機ケイ素化合物として、テトラエトキシシランを用いたことについて説明した。以下、有機ケイ素化合物として、テトラメトキシシランを用いたことについて説明する。

## 【0048】

## 比較例2

## (1) LiTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を調製し使用に備える。

## (2) 焼結

粉体をシート状にプレスした後、高温1400で2時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

## 【0049】

上記の方法により得られた固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在しないことが確認できた。この電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.33 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

## 【0050】

## 実施例5

## (1) LiTO原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.15}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

## (2) 触媒の調製

水80ml、エタノール320ml、アンモニア水800mlを配合して混合溶液bを調製する。

## (3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン0.085gを計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る

。(4) 混合液の調製  
懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応  
攪拌された混合液を 250 で 3 時間加熱する。

(6) 乾燥  
100 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結  
複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1100 で 10 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。 10

#### 【0051】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.27% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は  $0.40 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至り、粒界導電率は  $0.42 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至る。

#### 【0052】

##### 実施例 6

(1) L L T O 原料粉の準備

固相法またはゾルゲル法を使用して  $\text{Li}_{0.06} \text{La}_{0.65} \text{TiO}_3$  を調製し、原料粉 10 g をエタノール中に分散させて懸濁液 a を得て使用に備える。

(2) 触媒の調製

水 80 ml、エタノール 240 ml、アンモニア水 400 ml を配合して混合溶液 b を調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製

テトラメトキシシラン 0.212 g を計量し、エタノール中に分散させて溶液 c を得る

。

(4) 混合液の調製

懸濁液 a と混合溶液 b とを混合した後、溶液 c をこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応

攪拌された混合液を 200 で 1 時間加熱する。

(6) 乾燥

90 で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結

複合粉体をシート状にプレスした後、高温 1200 で 8 時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。 40

#### 【0053】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX) と透過型電子顕微鏡 (TEM) による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X 線回折 (XRD) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Si の含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が 0.67% である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は  $0.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至り、粒界導電率は  $1.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  に至る。

#### 【0054】

##### 実施例 7

50

(1) LLTO原料粉の準備  
固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.45}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製  
水20ml、エタノール80ml、アンモニア水160mlを配合して混合溶液bを調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製  
テトラメトキシシラン0.339gを計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

(4) 混合液の調製 10  
懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応  
攪拌された混合液を120℃で2時間加熱する。

(6) 乾燥  
60℃で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結  
複合粉体をシート状にプレスした後、高温1350℃で6時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0055】 20

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(EDX)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.08%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.89 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $1.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0056】

実施例8

(1) LLTO原料粉の準備 30  
固相法またはゾルゲル法を使用して $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ を調製し、原料粉10gをエタノール中に分散させて懸濁液aを得て使用に備える。

(2) 触媒の調製  
水10ml、エタノール60ml、アンモニア水50mlを配合して混合溶液bを調製する。

(3) ケイ前駆体溶液の調製  
テトラメトキシシラン0.424gを計量し、エタノール中に分散させて溶液cを得る。

(4) 混合液の調製 40  
懸濁液aと混合溶液bとを混合した後、溶液cをこの混合液中に滴下し、均一に攪拌する。

(5) 加熱反応  
攪拌された混合液を80℃で5時間加熱する。

(6) 乾燥  
30℃で乾燥して複合粉体を得る。

(7) 焼結  
複合粉体をシート状にプレスした後、高温1400℃で2時間焼結して、複合固体電解質材料を得る。

【0057】

上記の方法により得られた複合固体電解質材料のエネルギー分散型X線分光分析(ED 50

X)と透過型電子顕微鏡(TEM)による特性から、粒界にケイ素が存在していることが確認できた。また、X線回折(XRD)及び透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、当該粒界に存在するケイ素はアモルファスであることを確認できた。Siの含有量は、チタン酸リチウムランタンに対する質量比が1.35%である。更に、得られた固体電解質材料を電気化学インピーダンススペクトロスコピーにより測定すると、総導電率は $0.59 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至り、粒界導電率は $0.78 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に至る。

【0058】

前記のように、上記の実施例5~8で得られた複合固体電解質材料に対して、上記の第1実施形態における結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在することを確定する方法と同様に測定すると、上記の第1実施形態と同じ結果、即ち、得られた複合固体電解質材料の結晶粒子間の粒界にアモルファスのケイ素が存在していることを得られる。

10

【0059】

上記の第2実施形態における実施例5~8と比較例2との比較からも分かるように、上記の第1実施形態と同じように、粒界にアモルファスのSi(またはSi化合物)が存在する固体電解質材料において、全体的に比較的高い導電率を示し、それは粒界に存在する当該アモルファスのSiまたはSi化合物が結晶粒子間の電子伝導機能を向上する役割を果たすからであり、それにより従来に総導電率に最も大きな影響を及ぼす粒界導電率が低いことを解決し、固体電解質材料をリチウム電池へより幅広く応用可能になる。しかも、テトラメトキシシランを有機ケイ素化合物とする第2実施形態にも同様にSiの含有量が0.27~1.35質量%の範囲内である場合は、複合固体電解質材料の総導電率は顕著に向上した。

20

【図1】

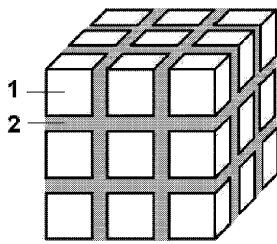


图1

【図3】

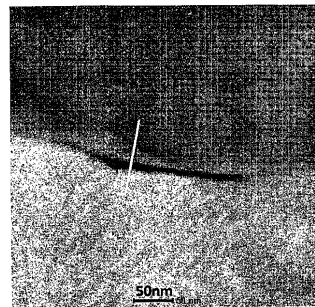


图3

【図2】

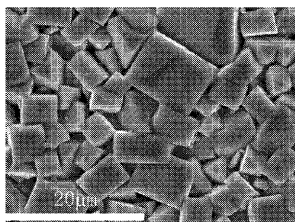


图2

【図4】

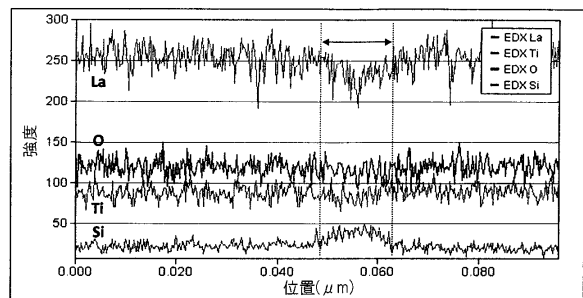
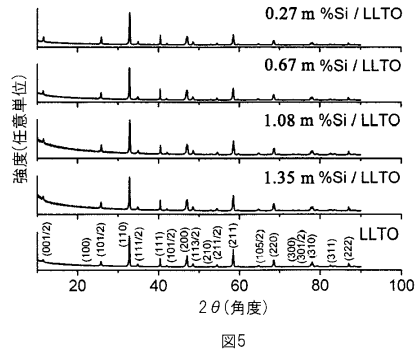
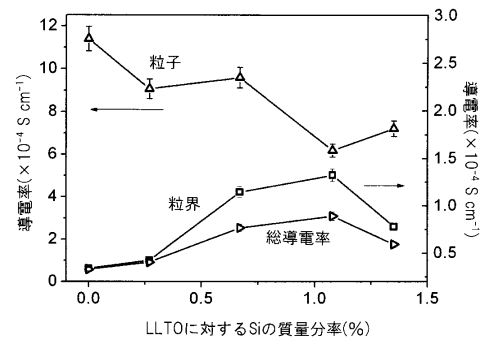


图4

【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】

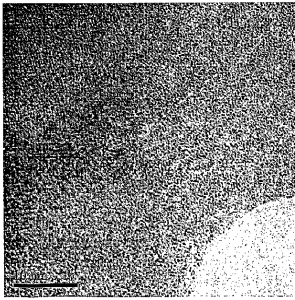


图 6

## フロントページの続き

- (74)代理人 100144417  
弁理士 堂垣 泰雄
- (72)発明者 ナン, セウエン  
中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4
- (72)発明者 メイ, アオ  
中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4
- (72)発明者 フェン, ユーチューアン  
中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4
- (72)発明者 リン, ユアンファ  
中華人民共和国北京市海淀区清華園 1 0 0 0 8 4
- (72)発明者 南田 善隆  
愛知県豊田市トヨタ町1番地
- (72)発明者 横石 章司  
愛知県豊田市トヨタ町1番地

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平11-079746(JP,A)  
特開2001-210374(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562

H01B 1/06

H01M 6/18

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

Science Direct