

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6028169号  
(P6028169)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	10/0562 (2010.01)	HO 1 M	10/0562
C 3 O B	29/22 (2006.01)	C 3 O B	29/22 Z
C 3 O B	9/12 (2006.01)	C 3 O B	9/12
HO 1 M	10/0525 (2010.01)	HO 1 M	10/0525
HO 1 B	1/06 (2006.01)	HO 1 B	1/06 A

請求項の数 6 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-286842 (P2012-286842)	(73) 特許権者	504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年12月28日(2012.12.28)	(74) 代理人	100077621 弁理士 綿貫 隆夫
(65) 公開番号	特開2014-130700 (P2014-130700A)	(74) 代理人	100146075 弁理士 岡村 隆志
(43) 公開日	平成26年7月10日(2014.7.10)	(74) 代理人	100092819 弁理士 堀米 和春
審査請求日	平成27年10月26日(2015.10.26)	(74) 代理人	100141634 弁理士 平井 善博
(出願人による申告)平成23~24年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「省エネルギー革新技術開発事業/先導研究/全結晶型リチウムイオン二次電池の研究開発」の委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100141461 弁理士 傳田 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用固体電解質およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Li源をフラックス成分として含む複数の金属材料を、基体金属板と共に加熱して、該金属材料および前記基体金属板を基体金属板の融点よりも低い温度で溶解し、次いで冷却して結晶化することにより、Liおよび前記基体金属板の金属を構成金属に含む複数の金属の酸化物からなる単結晶粒子が複数結合した板状をなす固体電解質に形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

【請求項2】

前記板状をなす固体電解質を、表面が、前記単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなす板状体に形成することを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

【請求項3】

前記基体金属板にNb板を用いることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

【請求項4】

前記基体金属板にZr板を用いることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

【請求項5】

前記金属材料および前記基体金属板をルツボ内に収容して加熱することを特徴とする請求項1~4いずれか1項記載のリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

## 【請求項 6】

前記基体金属板にペースト状にした前記金属材料を塗布した後加熱することを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池等の全固体二次電池は正極・固体電解質・負極の 3 層構造からなる。この構造体は、正負各電極活物質表面に成膜、あるいは基材の表面に活物質を形成することにより作製される。通常、固体電解質材料は、原材料の調整、成形（粉末成形、あるいは塗布など）、焼成というプロセスを経て作製されている（例えば特許文献 1）。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 94378 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

20

特許文献 1 におけるリチウムイオン二次電池の固体電解質の製造方法は、ガラス状の  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  と  $\text{BaTiO}_3$  とを混合し、この混合物を所要形状に圧縮成形し、これを焼成して固体電解質焼結体とするものである。

特許文献 1 における固体電解質は、固体電解質材料の調整・成形、焼成という 2 段階プロセスで作製される。このように、固体電解質材料を焼成して得られる固体電解質は、結晶粒子が多結晶となり、結晶粒界が生じ、リチウムイオンの良好なパス（通路）が得られず、また、薄く形成し難いので、良好なイオン伝導性が得られないという課題がある。また、焼成時に、結晶粒子を強固に固化、固定化しにくいという課題がある。

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、単結晶の結晶粒子が強固に結合した板状体をなし、正負極への密着性が良好で、良好なりチウムイオン伝導性が得られるリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法を提供することを目的とする。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明に係るリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法は、Li 源をフラックス成分として含む複数の金属材料を、基体金属板と共に加熱して、該金属材料および前記基体金属板を基体金属板の融点よりも低い温度で溶解し、次いで冷却して結晶化することにより、Li および前記基体金属板の金属を構成金属に含む複数の金属の酸化物からなる単結晶粒子が複数結合した板状をなす固体電解質に形成することを特徴とする。

## 【0008】

また、前記板状をなす固体電解質を、表面が、前記単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなす板状体に形成することを特徴とする。

40

前記基体金属板に Nb 板を用いることができる。

あるいは、前記基体金属板に Zr 板を用いることができる。

前記金属材料および前記基体金属板をルツボ内に収容して加熱するようにしてもよいし、前記基体金属板にペースト状にした前記金属材料を塗布した後加熱するようにしてもよい。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明によれば、単結晶の結晶粒子が強固に結合した板状体をなし、正負極への密着性が良好で、良好なりチウムイオン伝導性が得られるリチウムイオン二次電池用固体電解質

50

の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。

【図2】図1の拡大写真である。

【図3】図1の結晶粒子の模式図である。

【図4】図1の結晶粒子のXRD解析データを示すグラフである。

【図5】単結晶粒子におけるリチウムイオンの移動経路を示す説明図である。

【図6】多結晶粒子におけるリチウムイオンの移動経路を示す説明図である。

【図7】リチウムイオン二次電池用固体電解質の他の一例である、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。

【図8】図7の拡大写真である。

【図9】図7の結晶粒子の模式図である。

【図10】図7の結晶粒子のXRD解析データのグラフである。

【図11】リチウムイオン二次電池用固体電解質のさらに他の一例である、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の単結晶粒子のSEM写真である。

【図12】リチウムイオン二次電池用固体電解質のまたさらに他の一例である、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の単結晶粒子のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下本発明の好適な実施の形態を添付図面を参照して詳細に説明する。

本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池用固体電解質は、上記のように、Liを構成金属の1つとする複数の金属の酸化物からなる単結晶粒子が複数結合して、表面が、前記単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなす板状体に形成されていることを特徴とする。

単結晶粒子を構成する金属は、Li以外には、La、Nb、Zr、Tiなどの遷移金属、AlやGeなどの金属が有効である。

図1は、リチウムイオン二次電池用固体電解質（以下単に固体電解質ということがある）の一例である、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。図2はその拡大写真、図3はその1つの結晶粒子の模式図である。また図4はその結晶粒子のXRD解析データを示すグラフである。

【0012】

図1に示すように、固体電解質は、多数の単結晶粒子（ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ ）が密に結合した板状体をなしている。この板状体の表面は、単結晶粒子が密に複数（多数）結合して、単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなしている。このように、板状をなす固体電解質の表面が凹凸状をなしていることから、アンカー効果により、正極材、負極材との密着性は良好である。また、正極材との接合面積が大きいから、この点からもリチウムイオンの伝導性に優れる。なお、Li:La:Nbの原子比率は上記に限られず、単結晶構造が保たれる限り、多少変動してもよい。

【0013】

全体の結晶構造は複雑であるが、図3に示すように、結晶粒子は、表面に(220)面、および(211)面の結晶面が現れる八面体をなす単結晶粒子となっている。

固体電解質は、このように結晶粒子が単結晶構造をなしていることから、結晶粒境界が生じず、図5に模式的に示すように、リチウムイオンのパス（空隙、通路）が良好に形成され、リチウムイオンの伝導性が良好となる。

一方、結晶粒子が多結晶となるときは、図6に模式的に示すように、結晶の界面に粒界が形成され、リチウムイオンのパスが折れ曲がったり、遮断されることから、リチウムイオンの伝導性が低下することになる。

【0014】

図7は、リチウムイオン二次電池用固体電解質の他の一例である、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。図8はその拡大写真、図9はその1

10

20

30

40

50

つの結晶粒子の模式図である。また図10はその結晶粒子のXRD解析データのグラフである。

図7に示すように、本実施の形態においても、固体電解質は、多数の単結晶粒子( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )が密に結合した板状体をなしている。この板状体の表面は、単結晶粒子が密に複数(多数)結合して、単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなしている。このように、板状をなす固体電解質の表面が凹凸状をなしていることから、アンカー効果により、正極材、負極材との密着性は良好である。また、正極材との接合面積が大きいから、この点からもリチウムイオンの伝導性に優れる。なお、 $\text{Li}:\text{La}:\text{Nb}$ の原子比率は上記に限られず、単結晶構造が保たれる限り、多少変動してもよい。

#### 【0015】

全体の結晶構造は複雑であるが、図9に示すように、結晶粒子は、表面に(110)面、および(211)面の結晶面が現れる単結晶粒子となっている。

本実施の形態においても、固体電解質は、結晶粒子が単結晶構造をなし、結晶粒界が生じず、リチウムイオンのパス(通路)が良好に形成され、リチウムイオンの伝導性が良好となる。

#### 【0016】

図11は、リチウムイオン二次電池用固体電解質のさらに他の一例である、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。なお、 $x$ は0.1~0.5が良好である。

図11に示すように、本実施の形態においても、固体電解質は、多数の単結晶粒子が密に結合した板状体をなしている。この板状体の表面は、単結晶粒子が密に複数(多数)結合して、単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなしている。このように、板状をなす固体電解質の表面が凹凸状をなしていることから、アンカー効果により、正極材、負極材との密着性は良好である。また、正極材との接合面積が大きいから、この点からもリチウムイオンの伝導性に優れる。

#### 【0017】

全体の結晶構造は複雑であるが、図11に示すように、結晶粒子は、表面に(110)面、(012)面および(104)面の結晶面が現れる単結晶粒子となっている。

本実施の形態においても、固体電解質は、結晶粒子が単結晶構造をなすことから、結晶粒界が生じず、リチウムイオンのパス(通路)が良好に形成され、リチウムイオンの伝導性が良好となる。

#### 【0018】

図12は、リチウムイオン二次電池用固体電解質のまたさらに他の一例である、 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の単結晶粒子が結合した板状体のSEM写真である。なお、 $x$ は0.03~0.167が良好である。

図12に示すように、本実施の形態においても、固体電解質は、多数の単結晶粒子が密に結合した板状体をなしている。この板状体の表面は、単結晶粒子が密に複数(多数)結合して、単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなしている。このように、板状をなす固体電解質の表面が凹凸状をなしていることから、アンカー効果により、正極材、負極材との密着性は良好である。また、正極材との接合面積が大きいから、この点からもリチウムイオンの伝導性に優れる。

#### 【0019】

図12に示すように、結晶粒子は、表面に(100)面の結晶面が現れる単結晶粒子となっている。

本実施の形態においても、固体電解質は、結晶粒子が単結晶構造をなすことから結晶粒界が生じず、リチウムイオンのパス(通路)が良好に形成され、リチウムイオンの伝導性が良好となる。

#### 【0020】

本実施の形態のリチウムイオン二次電池用固体電解質は、いわゆるフラックス法(例えば特開2001-63452)によって製造される。

10

20

30

40

50

このフラックス法は、結晶性化合物の結晶成長方法の1つであり、結晶成分となる溶質（結晶原材料）と、目的である結晶性化合物を融点以下の温度で溶解するフラックス（融剤）とを混合して結晶性化合物を得るものである。

すなわち、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池用固体電解質の製造方法は、Li源をフラックス成分として含む複数の金属材料を、基体金属板と共に加熱して、該金属材料および前記基体金属板を基体金属板の融点よりも低い温度で融解し、次いで冷却することにより、Liおよび前記基体金属板の金属を構成金属に含む複数の金属の酸化物からなる単結晶粒が複数結合して、表面が、前記単結晶粒の結晶面が露出する凹凸面をなす板状体に形成することを特徴とする。

#### 【0021】

基体金属板、例えばNb板とともに、フラックス成分であるLi源、および他の金属材料、例えば、La源をルツボ内に入れ、加熱する。フラックス成分であるLi源は、他の金属源よりも当量的に多めに用いる。所要速度で昇温して加熱することにより、フラックス成分であるLi源が存在することから、Nb板およびLa源はその融点よりも低い温度で溶解し始める。Nb板は、所要の間、板状を保ったまま溶解する。この溶解温度を所要時間維持して後、所要速度で冷却することにより、結晶化する。

#### 【0022】

基体金属板が板状を保った状態で徐々に昇温することにより、基体金属板がその表面から他の金属源と反応しつつ溶解し、次いで徐々に冷却することにより、結晶面を形成しつつ単結晶粒に成長すると考えられる。このように結晶粒子は単結晶に成長し、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ などの単結晶粒子が結合した板状体をなす固体電解質が得られる。この板状体を温水で洗浄して、残留した余分な成分を洗い流し、次いで乾燥することによって所要の固体電解質が得られる。この板状をなす固体電解質の表面は、単結晶粒子が密に複数（多数）結合して、単結晶粒子の結晶面が露出する凹凸面をなしている。

#### 【0023】

なお、ルツボを用いるのではなく、基体金属板に、他の金属源をペースト状に調整したものを塗布し、加熱するようにしてもよい。

Li以外の他の金属源としては、前記したように、La、Nb、Zr、Tiなどの遷移金属、AlやGeなどの金属源を用いる。これらの場合、基体金属板として、それぞれZr板、Ti板、Al板、Ge板を用いるとよい。

#### 【実施例】

#### 【0024】

##### 実施例1

1) ルツボ内に次の原料を収納した（原料仕込み）。

Li源：LiOH・H <sub>2</sub> O	4.902～8.757g
La源：La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.981～3.005g
Nb源：Nb基板	0.130～0.140g

2) 加熱、保持、冷却。ルツボを加熱炉に入れ、次の条件で結晶化した。

加熱速度：1000 / h
保持温度：500
保持時間：30min
冷却速度：200 / h

300 まで冷却後、ヒーター電源をオフし、室温まで自然冷却

3) 水洗、洗浄

約80 の温水で洗浄し、100 の温風で乾燥した。

これにより、図1、図4に示す、板状の固体電解質を得た。

4) Li源は、LiOH・H<sub>2</sub>Oに限られず、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiCl等も用いることができる。

また、La源も、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に限られず、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、La(OH)<sub>3</sub>、LaCl<sub>3</sub>・7H<sub>2</sub>O等も用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 5 】

## 実施例 2

## 1) 原料塗布

Li源 : $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.182 ~ 1.705g
La源 : $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.053 ~ 0.113g
Zr源 : Zr (基板)	0.900 ~ 0.100g

Li源、La源を蒸留水と混合してペースト状にし、このペーストをZr基板に塗布した。

## 2) 加熱、保持、冷却。Zr基板を加熱炉に入れ、次の条件で結晶化した。

加熱速度 : 500 / h

保持温度 : 500

保持時間 : 60min

冷却速度 : 50 / h

300 まで冷却後、ヒーター電源をオフし、室温まで自然冷却

10

## 3) 水洗、洗浄

約80 の温水で洗浄し、100 の温風で乾燥した。

これにより、図7、図10に示す、板状の固体電解質を得た。

4) Li源は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に限られず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 等も用いることができる。

また、La源も、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に限られず、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等も用

20

## 【 0 0 2 6 】

## 実施例 3

## 1) ルツボ内に次の原料を収納した(原料仕込み)。

Li源 : $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.394 ~ 0.6839g
Al源 : $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.160 ~ 0.277g
Ge源 : $\text{GeO}_2$	0.982 ~ 1.706g
$\text{PO}_4$ 源 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2.159 ~ 3.750g
フラックス : $\text{LiCl}$	0.461 ~ 2.387g

## 2) 加熱、保持、冷却。ルツボを加熱炉に入れ、次の条件で結晶化した。

加熱速度 : 900 / h

保持温度 : 900

保持時間 : 10h

冷却速度 : 200 / h

500 まで冷却後、ヒーター電源をオフし、室温まで自然冷却

30

## 3) 水洗、洗浄

約80 の温水で洗浄し、100 の温風で乾燥した。

これにより、図11に示す、直方体の固体電解質を得た。

4) Li源は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に限られず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 等も用いることができる。

また、Al源も、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に限られず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等も用いることができる。

40

また、Ge源も、 $\text{GeO}_2$ に限られず、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等も用いることができる。

また、 $\text{PO}_4$ 源も、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ に限られず、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{PO}_4$ 等も用いることができる。

## 【 0 0 2 7 】

## 実施例 4

## 1) ルツボ内に次の原料を収納した(原料仕込み)。

Li源 : $\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.056 ~ 1.119g
--------------------------------	----------------

50

La源 :  $\text{La}_2\text{O}_3$             0.415 ~ 8.327g  
 Ti源 :  $\text{TiO}_2$                 0.365 ~ 7.330g  
 フラックス : NaCl :        0 ~ 10.870g  
 NaF :                            0 ~ 3.899g

2) 加熱、保持、冷却。ルツボを加熱炉に入れ、次の条件で結晶化した。

加熱速度 : 900 / h

保持温度 : 900

保持時間 : 10h

冷却速度 : 200 / h

500 まで冷却後、ヒーター電源をオフし、室温まで自然冷却

3) 水洗、洗浄

約80 の温水で洗浄し、100 の温風で乾燥した。

これにより、図12に示す、直方体の固体電解質を得た。

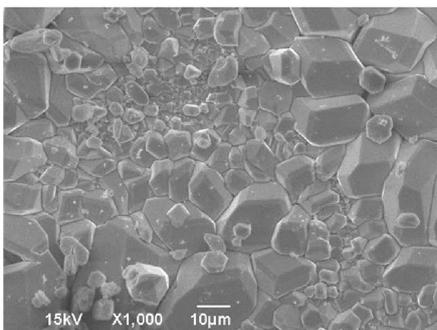
4) Li源は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に限られず、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 等も用いることができる。

また、La源も、 $\text{La}_2\text{O}_3$ に限られず、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等も用いることができる。

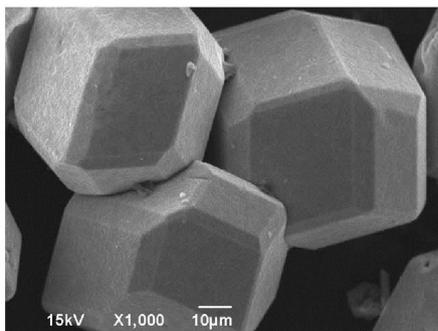
また、Ti源も、 $\text{TiO}_2$ に限られず、 $\text{TiO}$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 等も用いることができる。

10

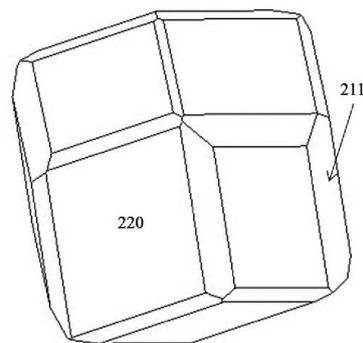
【図1】



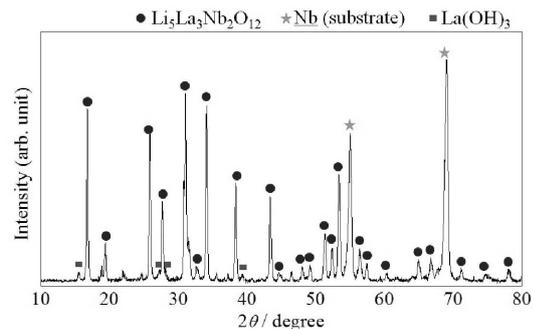
【図2】



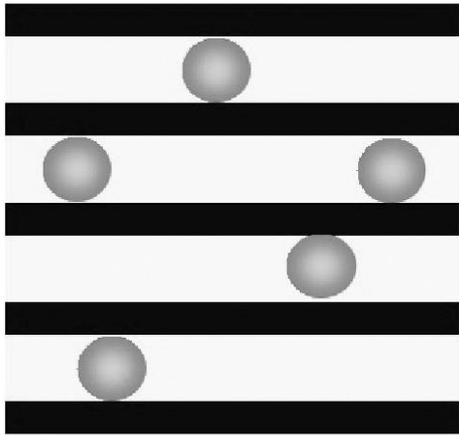
【図3】



【図4】

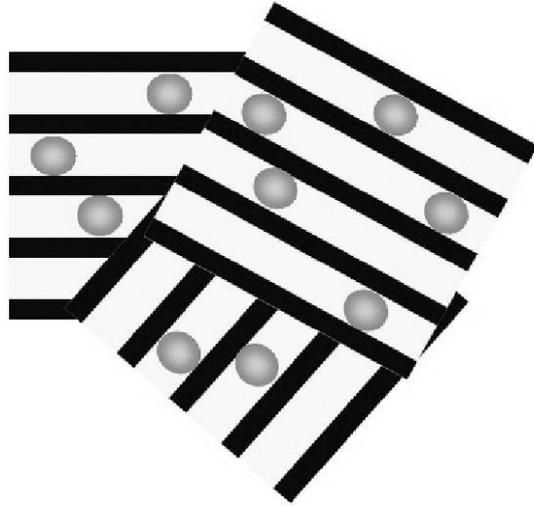


【 図 5 】



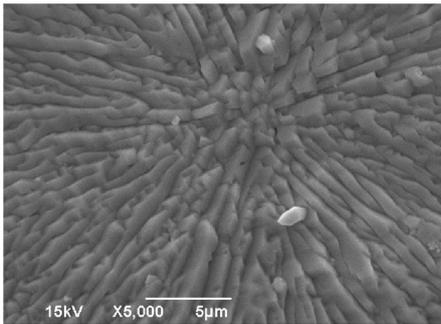
単結晶

【 図 6 】

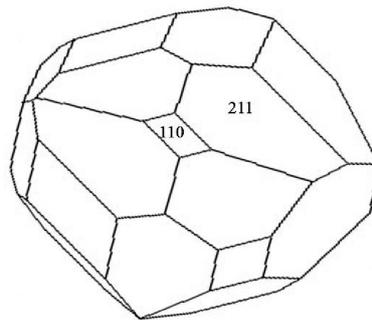


多結晶

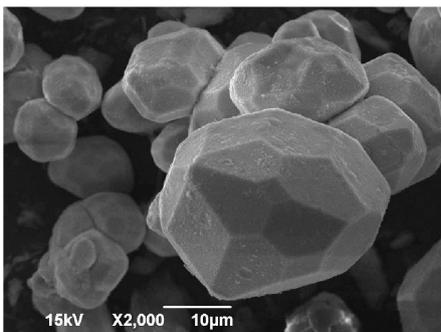
【 図 7 】



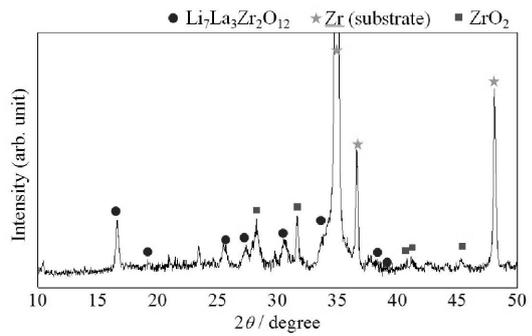
【 図 9 】



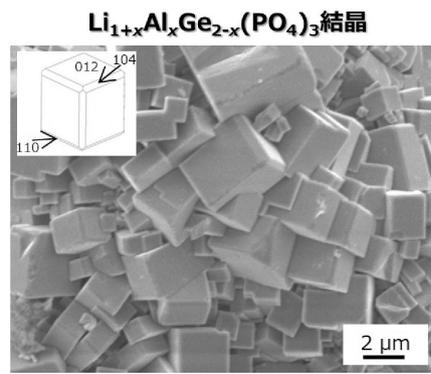
【 図 8 】



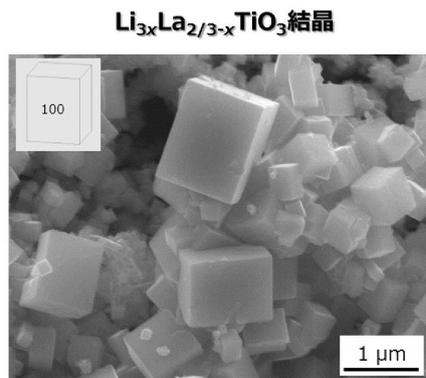
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 B 13/00 (2006.01) H 0 1 B 13/00 Z

(72)発明者 手嶋 勝弥  
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内

(72)発明者 我田 元  
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2012-174659(JP,A)  
特開2011-195372(JP,A)  
特開2010-143785(JP,A)  
特開2010-102929(JP,A)  
特開2010-045019(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2  
C 3 0 B 9 / 1 2  
C 3 0 B 2 9 / 2 2  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5  
H 0 1 B 1 / 0 6  
H 0 1 B 1 3 / 0 0