

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6278433号  
(P6278433)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int.Cl.	F I
CO 1 G 33/00 (2006.01)	CO 1 G 33/00 A
CO 1 G 35/00 (2006.01)	CO 1 G 35/00 C
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A

請求項の数 13 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-557023 (P2017-557023)	(73) 特許権者	301021533
(86) (22) 出願日	平成28年12月26日(2016.12.26)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/088767		東京都千代田区霞が関1-3-1
(87) 国際公開番号	W02017/130622	(72) 発明者	片岡 邦光
(87) 国際公開日	平成29年8月3日(2017.8.3)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
審査請求日	平成29年10月27日(2017.10.27)		発法人産業技術総合研究所つくばセンター
(31) 優先権主張番号	特願2016-16060 (P2016-16060)	(72) 発明者	高森 千佳
(32) 優先日	平成28年1月29日(2016.1.29)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		発法人産業技術総合研究所つくばセンター
(31) 優先権主張番号	特願2016-16061 (P2016-16061)	(72) 発明者	石崎 晴朗
(32) 優先日	平成28年1月29日(2016.1.29)		茨城県つくば市東1-1-1 国立研究開
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		発法人産業技術総合研究所つくばセンター
早期審査対象出願			内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有ガーネット結晶体および全固体リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成が  $\text{Li}_{1-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x+y < 1$ ) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウム含有ガーネット結晶体。

【請求項2】

$x = 0$  である請求項1に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

【請求項3】

リチウムイオン伝導率が  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  以上である請求項1または2に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

【請求項4】

格子定数  $a$  が  $1.28 \text{ nm}$   $a < 1.30 \text{ nm}$  である請求項1から3のいずれか1項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

【請求項5】

リチウムイオンが結晶構造内の2つ以上の96h席のみを占有する請求項1から4のいずれか1項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

【請求項6】

単結晶X線回折測定で、面指数  $00L$  ( $L = 2 + 4n$ 、 $n$  は整数) および/または面指数  $0KL$  ( $K = L$ 、 $K$  と  $L$  は奇数) の空間群  $Ia-3d$  の禁制反射指数に回折強度を与える請求項1から4のいずれか1項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

## 【請求項 7】

相対密度が 100%である請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体。

## 【請求項 8】

化学組成が  $\text{Li}_{(7-x-y)z} \text{La}_3 \text{Zr}_{2-x-y} \text{Ta}_x \text{Nb}_y \text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < x+y < 1$ ) で表される原料の少なくとも一部を溶融して単結晶育成させる溶融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で前記溶融部を移動して単結晶育成させ、化学組成が  $\text{Li}_{7-x-y} \text{La}_3 \text{Zr}_{2-x-y} \text{Ta}_x \text{Nb}_y \text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x+y < 1$ ) で表され、相対密度が 99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有するリチウム含有ガーネット結晶体を製造するリチウム含有ガーネット結晶体の製造方法。

10

## 【請求項 9】

$x = 0$  である請求項 8 に記載のリチウム含有ガーネット結晶体の製造方法。

## 【請求項 10】

前記移動速度が 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下である請求項 8 または 9 に記載のリチウム含有ガーネット結晶体の製造方法。

## 【請求項 11】

前記溶融部の移動方向と平行な中心軸を中心として、前記溶融部を回転速度 30 rpm 以上で回転させる請求項 8 から 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体の製造方法。

20

## 【請求項 12】

前記回転速度が 30 rpm 以上 60 rpm 以下である請求項 11 に記載のリチウム含有ガーネット結晶体の製造方法。

## 【請求項 13】

正極と、負極と、固体電解質とを有する全固体リチウムイオン二次電池であって、

前記固体電解質が請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム含有ガーネット結晶体から構成されている全固体リチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

本発明は、密度とイオン伝導率が高いリチウム含有ガーネット結晶体と、このリチウム含有ガーネット結晶体を用いた全固体リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

40

## 【0003】

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

## 【0004】

高いリチウムイオン伝導率の実現には、粒界抵抗や界面抵抗を極力低減させる必要がある。このため、固体電解質は、高密度な成型体である固体材料から構成されることが望ま

50

しい。また、高密度な成型体である固体材料は、充放電過程で正負極間での短絡が防止でき、薄片化が可能であるため、全固体リチウムイオン二次電池の将来的な小型化に可能性を与える。しかしながら、これらの立方晶ガーネット関連型構造を有する材料は難焼結性であり、高密度な成型体の作製が困難であることが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-195373号公報

【非特許文献】

【0006】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高密度のリチウム含有ガーネット結晶体およびその製造方法と、このリチウム含有ガーネット結晶体を固体電解質として用いた全固体リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、結晶体の製造方法を工夫することで、粒界が存在しない高密度の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  結晶が得られると考えた。しかし、リチウム含有ガーネット結晶体を含むガーネット関連型構造が熔融する高温で原料を加熱すると、リチウムが揮発してリチウム欠損となり、ランタンジルコニウム酸化物に分解してしまう。つまり、目的とするリチウム含有ガーネット単結晶と同じ組成の原料を、一般的な育成速度の  $4\text{ mm/h}$  程度で育成すると、育成部分が高温で熔融している時間が長いのでリチウムが揮発し、リチウム含有ガーネット単結晶ではなくランタンジルコニウム酸化物単結晶が得られた。また、揮発する成分を含む系を熔融法で育成させると、揮発した気体が熔融部分で停滞して育成が安定しない。

【0009】

これらの問題があるため、ガーネット関連型構造を有する単結晶のFZ法やCZ法による育成はこれまで行われていなかった。そして、熔融するまで温度を上昇させたときのガーネット関連型構造の相は報告されていなかった。本発明者らは、原料の混合試料を高温で熔融し冷却する  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  結晶の製造方法について鋭意検討した。

【0010】

その結果、適切なリチウム量と育成速度を組み合わせることで、リチウムの揮発によるランタンジルコニウム酸化物の生成を抑制できることがわかった。さらに、原料の混合試料を高速で回転させて、揮発気体を熔融部に停滞させることなく、熔融部から早期に放出することで、単結晶育成が安定化できることを見出した。そして、高密度のガーネット関連型構造の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  結晶が育成できること、この  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  結晶が機械的に薄片化できることを確認して、本発明を完成させた。

【0011】

本発明のリチウム含有ガーネット結晶体は、化学組成が  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) で表され、相対密度が99%以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する。 $x=0$  であっても、すなわちTaが含まれていなくてもよい。

【0012】

また、本発明者らは、多結晶  $\text{Li}_{(7-x-y)}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y$

10

20

30

40

50

$O_{1.2} (0 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 1, 0.2 \leq x+y \leq 1, 1 < z \leq 2)$  を棒形状に成形した後、赤外集光加熱を用いた FZ 法によって、この多結晶を溶融・急冷することで、高密度の  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{1.2} (0 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 1, 0.2 \leq x+y \leq 1)$  の結晶の高密度ロッドが作製できることを見出した。この高密度ロッドは高強度であるため、意図しない折損等が起こりにくく、ダイヤモンドカッターなどで容易に切断することができる。この高密度ロッドの切断によって、厚さ 0.1 mm 程度の  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{1.2}$  結晶の薄片が作製できることも合わせて見出した。

#### 【0013】

本発明の リチウム含有ガーネット結晶体 の製造方法は、化学組成が  $Li_{(7-x-y)}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{1.2} (0 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 1, 0.2 \leq x+y \leq 1, 1 < z \leq 2)$  で表される原料の少なくとも一部を溶融して単結晶育成させる溶融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で溶融部を移動して単結晶育成させ、化学組成が  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{1.2} (0 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 1, 0.2 \leq x+y \leq 1)$  で表され、相対密度が 99% 以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する リチウム含有ガーネット結晶体 を製造する。

#### 【0014】

本発明の全固体リチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、固体電解質とを有し、固体電解質が本発明の リチウム含有ガーネット結晶体 から構成されている。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

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

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0016】

【図 1】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶の外観写真。

【図 2】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折パターン。

【図 3】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折装置による 00L スキャン。

【図 4】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折装置による 0KL (K=L) スキャン。

【図 5】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶のガーネット関連型構造の模式図。

【図 6】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶のナイキストプロット。

【図 7】実施例 1 で得られた  $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.25}Nb_{0.25}O_{1.2}$  単結晶の粉末 X 線回折パターン。

【図 8】実施例 2 で得られた  $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{1.2}$  単結晶の外観写真。

【図 9】実施例 2 で得られた  $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折パターン。

【図 10】実施例 2 で得られた  $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折装置による 00L スキャン。

【図 11】実施例 2 で得られた  $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{1.2}$  単結晶の単結晶 X 線回折装置による 0KL (K=L) スキャン。

【図 12】実施例 2 で得られた  $Li_{6.55}La_3Zr_{1.55}Nb_{0.45}O_{1.2}$  単結

10

20

30

40

50

晶のガーネット関連型構造の模式図。

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

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

【図15】実施例3で作製した全固体リチウムイオン二次電池の模式図。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明のリチウム含有ガーネット結晶体、リチウム含有ガーネット結晶体の製造方法、および全固体リチウムイオン二次電池について、実施形態と実施例に基づいて詳細に説明する。なお、重複説明は適宜省略する。

10

【0018】

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

【0019】

20

本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体のうち、Taを含まない結晶体 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $y > 0$ ) は、AサイトをZrおよびNbが、CサイトをLaが、空隙をLiがそれぞれ占有する結晶構造を備えている。本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体のうち、Taを含む結晶体 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $x+y > 0$ ) は、AサイトをZr、Ta、およびNbが、CサイトをLaが、空隙をLiがそれぞれ占有する結晶構造を備えている。

【0020】

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

30

【0021】

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

40

【0022】

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

【0023】

禁制反射とは、X線および粒子線の回折現象において、結晶構造因子が0であるために

50

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

#### 【0024】

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

#### 【0025】

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

#### 【0026】

結晶ドメインが同一方向に揃っている割合が高いリチウム含有ガーネット結晶体は、単結晶を用いたX線回折測定において、回折スポットが明瞭な点として観測される。実験で作製され、結晶ドメインの向きが揃っていない立方晶 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 結晶の試料は、X線回折測定において、回折スポットが複雑になったり、様々なドメインからの回折が重なり合って、リング状に近い回折スポットになったりする。一般にFZ法では、原料の溶融部を $110 \text{ mm/h}$ で移動させて結晶を作製する。このように溶融部の冷却速度が速すぎるため、必ずしも試料内で結晶ドメインの向きが均一になるように育成できない。

#### 【0027】

多結晶体は相対密度を上げることが困難である。このため、交流インピーダンス測定では、多結晶体中の多くの空隙が測定結果に反映される。例えば、報告されている $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の多結晶体では、交流インピーダンス測定によるナイキストプロットが、結晶粒界による抵抗成分と材料自体の抵抗成分の2つの抵抗成分を示す（非特許文献1参照）。これに対して、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体のナイキストプロットは、後述する図6および図13に示すように、結晶粒界による抵抗成分を示さず、材料自体の抵抗成分のみを示す。また、本実施形態のリチウム含有ガーネット結晶体は、単結晶を用いたX線回折測定、中性子回折測定、または電子回折測定において、回折パターンに回折スポットがリング状で現れることがある。

#### 【0028】

本発明者らは、目的のリチウム含有ガーネット結晶体の組成比よりリチウムを過剰に含む混合原料を高温で溶融し冷却すると、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0.2 < x+y < 1$ )の単結晶が得られることを見出した。立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する単結晶をFZ法で育成する場合は、通常、試料棒を $20 \text{ rpm}$ 以下で回転させ、下降速度 $2 \text{ mm/h}$ 程度で下降させる。しかし、この条件では $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.8$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0.2 < x+y < 1$ )に空隙が入り、高密度の結晶が作製できない。

#### 【0029】

空隙がない結晶を作製するために、棒形状の原料を高速回転させながら、移動速度 $8 \text{ mm/h}$ 以上で原料の溶融部を下降させて、この溶融部を高速で冷却する。得られた高密度

10

20

30

40

50

の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶のロッドは、ダイヤモンドカッターなどで任意の厚さに切断できる。また、本実施形態の高密度の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶は、高温でリチウムが揮発することを考慮して、化学組成  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の各金属の化学量論比よりもリチウムを増量した混合原料を熔融することによって製造する。

#### 【0030】

本発明の リチウム含有ガーネット結晶体 は、化学組成が  $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ,  $1 < z \leq 2$ ) で表される原料の少なくとも一部を熔融して単結晶成長させる熔融部を形成し、移動速度  $8 \text{ mm/h}$  以上で熔融部を移動させながら、移動方向と平行な中心軸を中心として、熔融部を高速回転させることによって製造できる。

#### 【0031】

このように、単結晶成長させる熔融部が速度  $8 \text{ mm/h}$  以上で移動でき、移動方向と平行な中心軸を中心として、熔融部を高速回転できる製造方法であれば、FZ法の外、チョクラルスキー (Czochralski: CZ) 法、ブリッジマン法、ペDESTAL法などを用いても本実施形態の高密度の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶が育成できる。製造したい  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶の大きさや形状等に応じて、これらの中から適切な製法を選択すればよい。

#### 【0032】

FZ法によって、相対密度が  $100\%$  である  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶、すなわち本来の  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の単結晶が製造できる。相対密度が  $100\%$  である  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶は、リチウムイオン伝導性が特に優れている。高速回転としては、回転速度  $30 \text{ rpm}$  以上の回転が好ましい。

#### 【0033】

FZ法によって本実施形態の リチウム含有ガーネット結晶体 を製造する場合には、棒形状の原料を長手方向と垂直な面で高速回転させながら熔融し、この原料の熔融部を長手方向に移動することによって結晶を育成する。熔融部の移動速度を  $8 \text{ mm/h}$  以上と速くすることによって、リチウムの揮発に伴う原料の分解を抑えられる。この熔融部の移動速度は  $8 \text{ mm/h}$  以上  $19 \text{ mm/h}$  以下であることが好ましい。また、熔融部ではリチウムが揮発しようとして気泡が発生するが、棒形状の原料の回転速度を  $30 \text{ rpm}$  以上と速くすることによって、気泡を取り除くことができる。原料の回転速度は  $30 \text{ rpm}$  以上  $60 \text{ rpm}$  以下であることが好ましい。原料の熔融および熔融部の移動は乾燥空気雰囲気で行うことが好ましい。

#### 【0034】

こうして、相対密度が  $99\%$  以上である  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶が製造できる。相対密度が  $99\%$  以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する  $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ ) の結晶の育成を例に、本実施形態の リチウム含有ガーネット結晶体 の製造方法を説明する。

#### 【0035】

まず、棒形状の原料を以下のようにして作製する。はじめに、高温でリチウムが揮発することを考慮して、リチウム化合物、ランタン化合物、ジルコニウム化合物、タンタル化

10

20

30

40

50

合物、およびニオブ化合物を  $Li : La : Zr : Ta : Nb$  が  $(7 - x - y)z : 3 : 2 - x - y : x : y$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$ 、 $1 < z \leq 2$ ) の物質質量比 (いわゆるモル比) となるように秤量する。

#### 【0036】

リチウム化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に制限されず、 $Li_2O$  などの酸化物、 $Li_2CO_3$  などの炭酸塩等が挙げられる。ランタン化合物としては、ランタンを含有するものであれば特に制限されず、 $La_2O_3$  などの酸化物、 $La(OH)_3$  などの水酸化物等が挙げられる。ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムを含有するものであれば特に制限されず、 $ZrO_2$  などの酸化物、 $ZrCl_4$  などの塩化物等が挙げられる。タンタル化合物としては、タンタルを含有するものであれば特に制限されず、 $Ta_2O_5$  などの酸化物、 $TaCl_5$  などの塩化物等が挙げられる。ニオブ化合物としては、ニオブを含有するものであれば特に制限されず、 $Nb_2O_5$  などの酸化物、 $NbCl_5$  などの塩化物等が挙げられる。

10

#### 【0037】

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

20

#### 【0038】

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

#### 【0039】

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

30

#### 【0040】

そして、この棒形状の原料を回転速度  $30 \text{ rpm}$  以上で回転させながら赤外線集光加熱炉で溶融させた後に、移動速度  $8 \text{ mm/h}$  以上  $19 \text{ mm/h}$  以下で急冷することによって、相対密度が  $99\%$  以上で、立方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$ ) が製造される。この製法により、長さ  $2 \text{ cm}$  以上の  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$ ) の結晶が得られる。このため、同一品質を有する薄片が切断によって容易に作製できる。

40

#### 【0041】

また、CZ法によって高密度の  $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0.2 \leq x + y \leq 1$ ) 結晶を製造する場合は、以

50



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

#### 【0042】

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

10

#### 【0043】

リチウム空気電池に本実施形態の リチウム含有ガーネット結晶 を用いる場合、本実施形態の リチウム含有ガーネット結晶 は、負極に用いるリチウム金属と正極側の空気が直接接触するのを防ぐセパレータとしての役割も担う。したがって、空気電池から空気が漏れないようにするためにも、固体電解質には高密度の リチウム含有ガーネット結晶 が有用であると言える。また、リチウム硫黄電池では、正極に用いられる硫黄が放電時に電解液中に溶解しやすいため、全固体リチウムイオン二次電池と同様に高イオン伝導率を有する固体電解質材料が求められる。以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

20

#### 【実施例】

#### 【0044】

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

#### (1) 原料の混合

まず、炭酸リチウム  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (レアメタリック製、純度 99.99%) 8.1867 g と、酸化ランタン  $\text{La}_2\text{O}_3$  (レアメタリック製、純度 99.99%) 11.8982 g と、酸化ジルコニウム  $\text{ZrO}_2$  (レアメタリック製、純度 99.99%) 4.5007 g と、酸化タンタル  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (レアメタリック製、純度 99.99%) 2.0179 g、酸化ニオブ  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (レアメタリック製、純度 99.99%) 0.4054 g をメノウ製乳鉢に入れて、エタノールを使用した湿式法によって均一に混合した。

30

#### 【0045】

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

#### 【0046】

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

40

#### 【0047】

#### (2) 棒形状の原料の作製

上記工程でふるいを通した粉末を用いて、以下の手順で棒形状の原料を作製した。ま

50

ず、ゴム製の型にこの粉末 20.122 g を充填して脱気した。つぎに、この型を密閉した状態で水中に入れて、40 MPa で 5 分間維持した。そして、水の圧力を下げた後、成形体を型から取り出した。成形体は、直径 1.0 cm、高さ 7.3 cm の円柱形状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番 KDF009）を用いて、この円柱状の成形体を 1150 で焼成した。取り出した成形体は、直径 0.92 cm、高さ 6.7 cm の円柱形状をしていた。

#### 【0048】

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

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

#### 【0049】

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

#### 【0050】

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

二次元 IP 検出器および検出器にシンチレーションカウンターを有する単結晶 X 線回折装置（リガク社製、R-AXIS RAPID-II、AFC-7S）を用いて、試料 1 の構造を調べた。試料 1 の X 線回折パターンを図 2 に示す。図 2 に示すように、明瞭な回折点が測定できた。また、試料 1 の回折強度データを収集し、結晶構造解析プログラム Jana2006 によって結晶構造を調べたところ、試料 1 は立方晶に属することがわかった。試料 1 をダイヤモンドカッターで切断して厚さ約 0.1 mm の薄片を 2 枚作製し、上述の方法でこれらの相対密度を算出した。その結果、これらの相対密度はそれぞれ 99.8 %、100 % であった。

#### 【0051】

単結晶 X 線回折装置を用いて測定した試料 1 の 00L ( $0 < L < 8.5$ ) のラインスキャンを図 3 に、0KL ( $K = L$ ,  $0 < K, L < 8.5$ ) のラインスキャンを図 4 にそれぞれ示す。これまで報告されている  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$  ( $xy = 0$ ) は、結晶構造の対称性を示す空間群が HM 表記で  $Ia-3d$  である。この空間群  $Ia-3d$  は、消滅測に基づいて、00L では L が 4 の倍数のときにのみ、0KL では K と L が偶数のときにのみ回折線が観測される。

#### 【0052】

しかし、図 3 では 00L が 002、006 と  $L = 2 + 4n$  ( $n$  は整数) で表わされ、図 4 では 0KL が 011、033、055、077 と  $K = L$  かつ K および L が奇数で表わされる禁制反射指数に回折線が観測された。これらの回折線は本来観測されない。したがって、試料 1 の空間群は  $Ia-3d$  よりも低対称であることが示唆される。しかし、回折強度が極めて弱いため、試料 1 の結晶構造解析に反映させることができなかった。このため、結晶構造解析は  $Ia-3d$  として行った。

#### 【0053】

図 5 は試料 1 の結晶構造を模式的に示している。これまで報告されている様々な立方晶ガーネット関連型構造は、結晶構造内に 2 種類のリチウムイオン席（24d 席、96h 席）を有しているが、試料 1 は、結晶構造内に 2 つの 1 種類のリチウムイオン席（2 つの 96h 席）を有していた。すなわち、試料 1 は、リチウムが 96h 席の 1 種類のみイオン席に存在していた。具体的な座標を示すと、 $\text{Li}(x, y, z)$  は  $(0.601, 0.189, 0.072)$  と  $(0.771, 0.113, 0.025)$  であった。この結晶構造

解析の信頼度を示すR因子は2.10%であったため、結晶構造解析結果は妥当である。

#### 【0054】

また、96h席のみを占有するこのリチウムイオンの配列は、これまで報告されている立方晶ガーネット関連型構造と比べて、リチウムイオン同士の距離が近い。このため、試料1のリチウムイオン伝導率は他の立方晶ガーネット関連型構造化合物よりも高いと考えられる。試料1を切断して、直径約0.7cm、厚さ約0.09cmの薄片を作製した。この薄片の表側と裏側に、直径が0.20cmの正円で、厚さが40nmの金をスパッタリングして電極を形成した。この試料を窒素雰囲気中25℃で交流インピーダンス法(測定装置:Solartron、1260)によりリチウムイオン伝導率を測定したところ、図6のようなナイキストプロットが得られ、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

10

#### 【0055】

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

20

#### 【0056】

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

##### (1)原料の混合

実施例1と同様にして、炭酸リチウム $\text{Li}_2\text{CO}_3$  9.7122gと、酸化ランタン $\text{La}_2\text{O}_3$  16.4710gと、酸化ジルコニウム $\text{ZrO}_2$  6.2293gと、酸化ニオブ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  3.7234gから原料の混合物を得た。なお、この混合物の金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Nb}$ は、目的物である $\text{Li}_{6.55}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが40mol%過剰である。すなわち、原料の混合物の分量比は、化学組成が $\text{Li}_{9.17}\text{La}_3\text{Zr}_{1.55}\text{Nb}_{0.45}\text{O}_{12}$ に相当する。つぎに、ふた付きのアルミナるつぼにこの混合物30.138gを充填した。その後は、実施例1と同様にして、仮焼成、粉砕、分級を行った。

30

#### 【0057】

##### (2)棒形状の原料の作製

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

#### 【0058】

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

40

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

#### 【0059】

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

実施例1と同様にして、単結晶X線回折装置を用いて試料2の構造を調べた。試料2のX線回折パターンを図9に示す。図9に示すように、明瞭な回折点が測定できた。また、

50

実施例 1 と同様にして、結晶構造解析プログラムによって結晶構造を調べたところ、試料 2 が立方晶に属することがわかった。ダイヤモンドカッターで試料 2 を切断して厚さ 0.1 mm の薄片を 4 枚作製し、これらの相対密度を算出した。その結果、これらの相対密度は、それぞれ 99.2%、99.7%、99.9%、100% であった。

#### 【0060】

単結晶 X 線回折装置を用いて測定した試料 2 の  $00L$  ( $0 < L < 8.5$ ) のラインスキャンを図 10 に、 $0KL$  ( $K = L$ ,  $0 < K, L < 8.5$ ) のラインスキャンを図 11 にそれぞれ示す。これまで報告されている  $Li_{7-y}La_3Zr_{2-y}Nb_yO_{12}$  ( $y = 0$ ) は、結晶構造の対称性を示す空間群が HM 表記で  $Ia-3d$  である。ここの空間群  $Ia-3d$  は、消滅測に基づいて、 $00L$  では  $L$  が 4 の倍数のときにのみ、 $0KL$  では  $K$  と  $L$  が偶数のときにのみ回折が観測される。

10

#### 【0061】

しかし、図 10 では  $00L$  が  $002$ 、 $006$  と  $L = 2 + 4n$  ( $n$  は整数) で表わされ、図 11 では  $0KL$  が  $011$ 、 $033$ 、 $055$ 、 $077$  と  $K = L$  で  $K$  および  $L$  が奇数で表わされる禁制反射指数に回折線が観測された。これらの回折線は本来観測されない。したがって、試料 2 の空間群は  $Ia-3d$  よりも低対称であることが示唆される。しかし、回折強度が極めて弱いため結晶構造解析に反映させることができなかった。このため、結晶構造解析は  $Ia-3d$  として行った。

#### 【0062】

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

20

#### 【0063】

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

30

#### 【0064】

試料 2 の単結晶 X 線回折測定で観測された反射を用いて、最小二乗法により格子定数  $a$  を求めたところ、 $a = 1.2942 nm \pm 0.0009 nm$  であった。この格子定数から、試料 2 はガーネット関連型構造を有するリチウム複合酸化物であることがわかった。試料 2 を粉砕して粉末 X 線回折測定を行った結果を図 14 に示す。試料 2 の粉末 X 線回折パターンは、これまで報告されている立方晶ガーネット関連型構造の  $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Nb_xO_{12}$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ ) のパターンと同様であった。粉末 X 線構造解析の結果から算出される格子定数  $a$  は、 $a = 1.29481 nm \pm 0.00005 nm$  であった。単結晶 X 線回折測定と粉末 X 線構造解析の結果を併せると、試料 2 の格子定数は、 $1.2942 nm \leq a \leq 1.2949 nm$  である。

40

#### 【0065】

実施例 3：全固体リチウムイオン二次電池の作製

酢酸リチウム 2 水和物 (シグマアルドリッチ製) 0.0105 mol と酢酸コバルト 4 水和物 (和光純薬工業製) 0.01 mol を、エチレングリコール (和光純薬工業製) 100 g に溶解した。つぎに、ポリビニルピロリドン K-30 (和光純薬工業製) 10 g を加えて溶解させることで 0.1 mol/kg のコバルト酸リチウム前駆体溶液を調製した。酢酸リチウム量を酢酸コバルト量より 5 mol% 多くしたのは、焼成時のリチウム蒸発

50

分を加味したためである。つぎに、試料１と試料２をそれぞれ切断して、直径約 0.8 cm、厚さ約 0.10 cm の薄片を作製した。

【 0 0 6 6 】

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

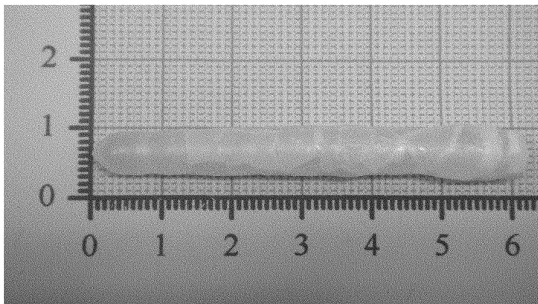
10

【産業上の利用可能性】

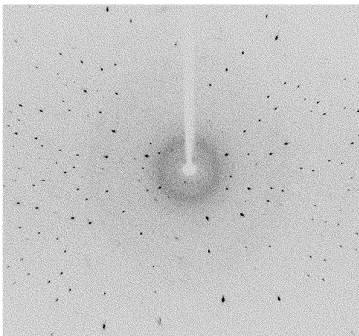
【 0 0 6 7 】

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

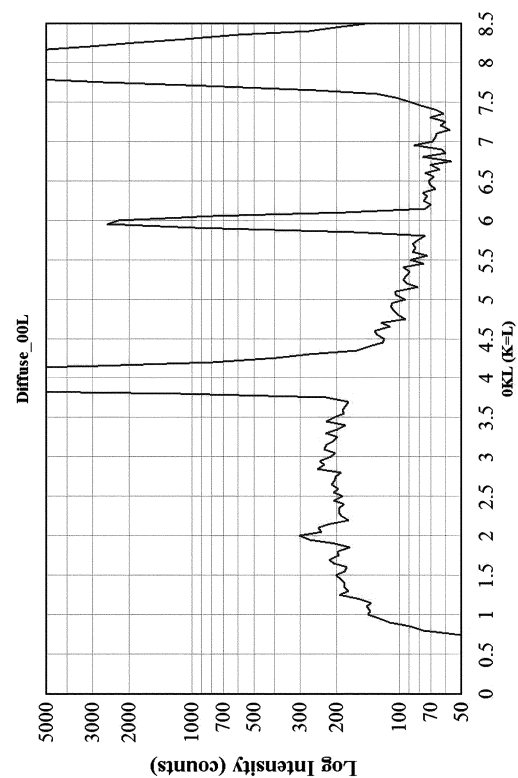
【図 1】



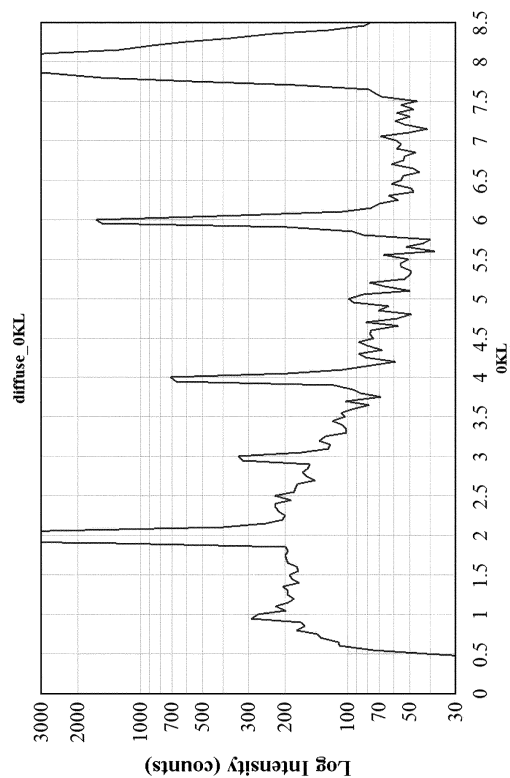
【図 2】



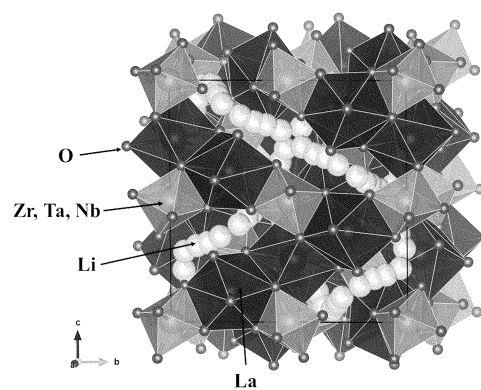
【図 3】



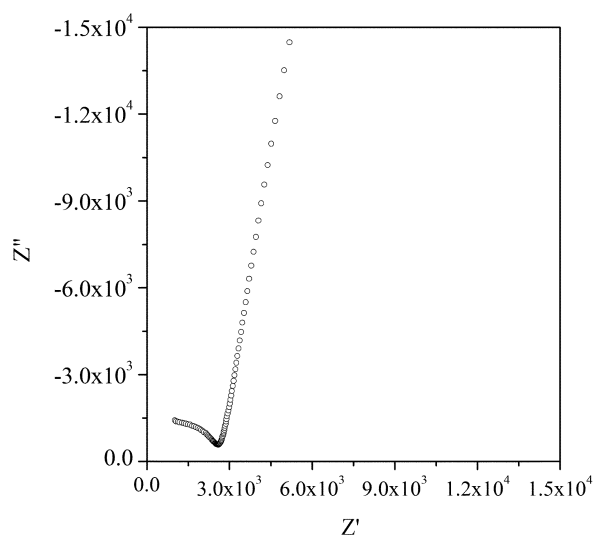
【図 4】



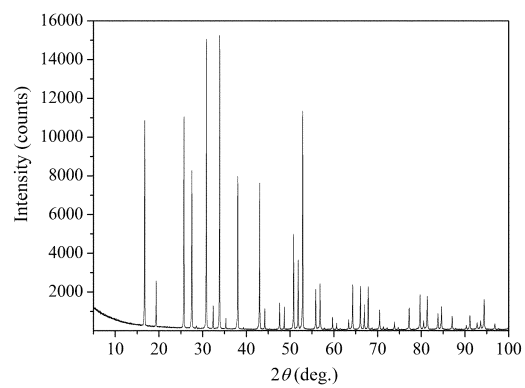
【図 5】



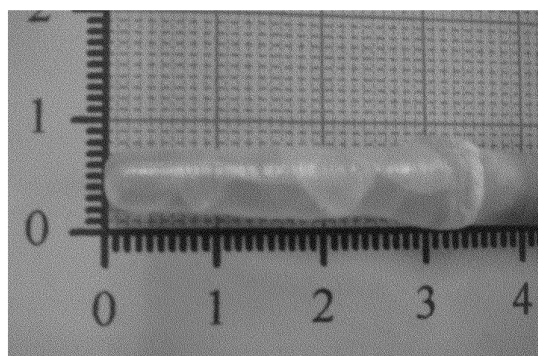
【図 6】



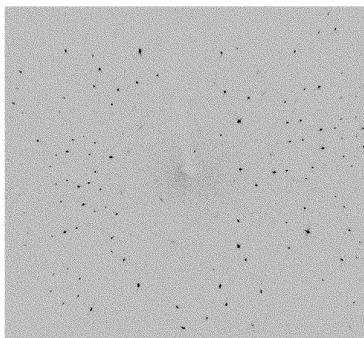
【図 7】



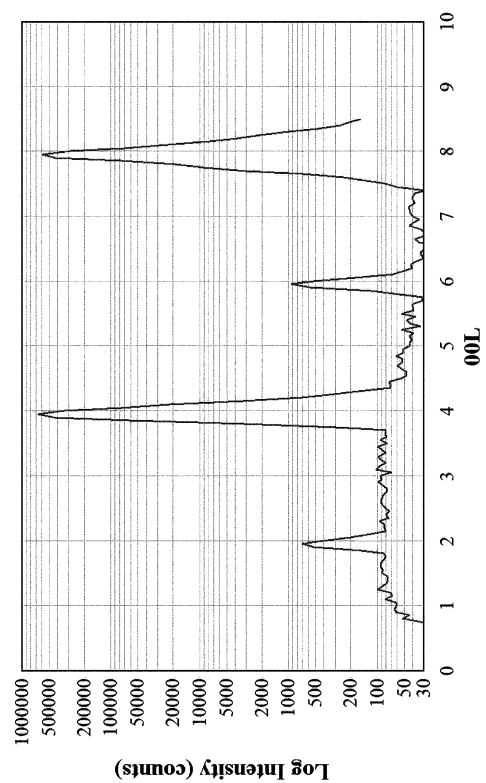
【図 8】



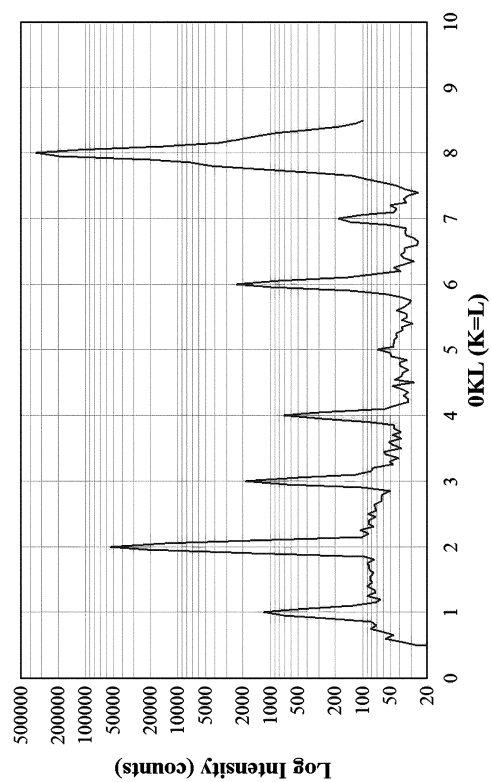
【図 9】



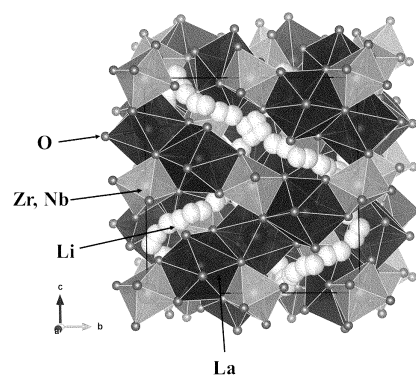
【図 10】



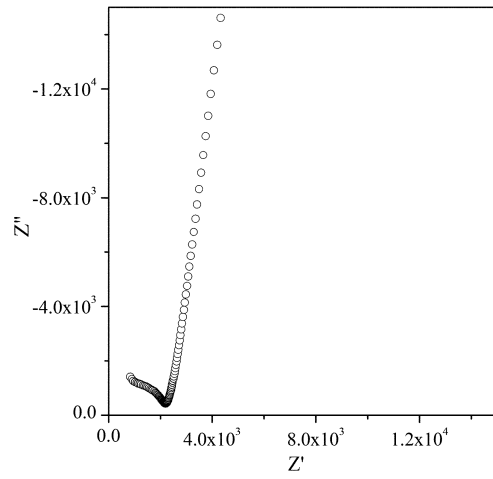
【図 11】



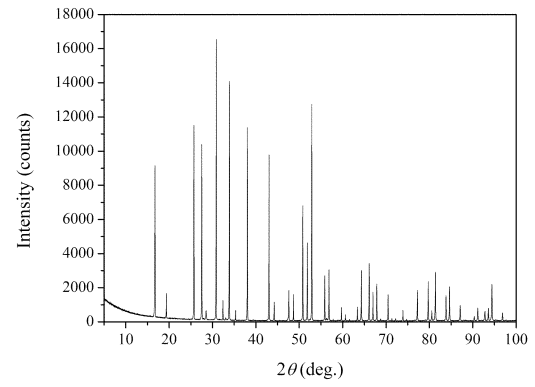
【図 12】



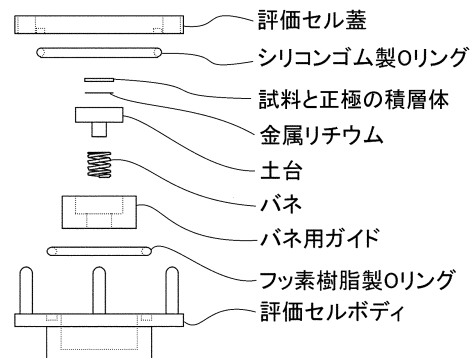
【図 13】



【図 14】



【図 15】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 B 1/08 (2006.01) H 0 1 B 1/08

(72)発明者 秋本 順二  
茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 9 5 3 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 7 2 3 4 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 4 4 0 8 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 7 2 2 1 0 ( J P , A )  
Xia Tong, et al. , Highly Conductive Li Garnets by Multielement Doping Strategy , Inorganic Chemistry , 2 0 1 5 年 3 月 2 0 日 , 54(7) , 3600-3607

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 1 G 3 3 / 0 0  
C 0 1 G 3 5 / 0 0  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7  
C 3 0 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )