

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6667182号
(P6667182)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月27日(2020.2.27)

(51) Int.Cl.	F I
C 3 O B 29/30 (2006.01)	C 3 O B 29/30 C
C O 1 G 35/00 (2006.01)	C O 1 G 35/00 C
C O 1 G 33/00 (2006.01)	C O 1 G 33/00 A
C 3 O B 13/28 (2006.01)	C 3 O B 13/28
C 3 O B 1/10 (2006.01)	C 3 O B 1/10

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-519168 (P2018-519168)	(73) 特許権者	301021533
(86) (22) 出願日	平成29年5月2日 (2017.5.2)		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/JP2017/017233		東京都千代田区霞が関1-3-1
(87) 国際公開番号	W02017/203954	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成30年10月12日 (2018.10.12)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2016-104874 (P2016-104874)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成28年5月26日 (2016.5.26)	(72) 発明者	浜尾 尚樹
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内
		(72) 発明者	片岡 邦光
			茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低対称ガーネット関連型構造固体電解質および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 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、結晶構造が斜方晶系であるガーネット関連型構造結晶体。

【請求項2】

結晶構造の対称性を示す空間群が I b c a に属する請求項1に記載のガーネット関連型構造結晶体。

【請求項3】

結晶構造の格子定数 a 、 b 、 c が、それぞれ 1.29 nm $a \leq 1.32 \text{ nm}$ 、 1.26 nm $b \leq 1.29 \text{ nm}$ 、 1.29 nm $c \leq 1.32 \text{ nm}$ である請求項1または2に記載のガーネット関連型構造結晶体。

【請求項4】

結晶構造中に4つ以上のリチウムイオンが占有する席が存在する請求項1から3のいずれかに記載のガーネット関連型構造結晶体。

【請求項5】

リチウムイオン伝導率が、 25°C で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である請求項1から4のいずれかに記載のガーネット関連型構造結晶体。

【請求項6】

相対密度が99%以上である請求項1から5のいずれかに記載のガーネット関連型構造 20

結晶体。

【請求項 7】

前記相対密度が 100%である請求項 6 に記載のガーネット関連型構造結晶体。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の結晶体と、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2$
 $\text{x}_y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、立方晶ガーネット関連型構造を有する結晶体とを含有するガーネット関連型構造焼結体。

【請求項 9】

正極と、負極と、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の結晶体または請求項 8 に記載の焼結体を含有する固体電解質材料とを有する全固体リチウムイオン二次電池。

10

【請求項 10】

化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_2$
 $\text{x}_y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $1 \leq z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を溶解して結晶成長させる熔融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で前記結晶成長させる熔融部を未結晶化原料へ移動して結晶成長させ、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2$
 $\text{x}_y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、斜方晶系に属するガーネット関連型構造結晶体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、低対称ガーネット関連型構造結晶体を含有する固体電解質材料と、この固体電解質材料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。また近年、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、安全性を考慮して、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。

30

【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おり（例えば特許文献 1 参照）、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、 $x = 0.25$ 付近で高いイオン伝導率を有することが報告されている。高い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ため、高密度な成形体である固体材料が望ましい。また、高密度な成形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小型化に可能性を与える。しかしながら、これらのガーネット関連型構造を有する材料は難焼結性であり、高密度な成形体の作成が困難であることが知られている。

40

【0004】

ガーネット関連型構造には、これまでに立方晶を有する化合物群のほか、正方晶を有する化合物群が広く知られている（例えば特許文献 1 および非特許文献 1 参照）。しかしながら、立方晶と正方晶以外の晶系については、ガーネット関連型構造リチウム固体電解質の報告例がなかった。ガーネット関連型構造を有していれば、低対称であっても、そのリチウムイオン導電率が高くなることが予想される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【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)

【非特許文献2】浜尾尚樹, 片岡邦光, 木嶋倫人, 秋本順二, 第35回エレクトロセラミックス研究討論会 発表要項集

【非特許文献3】N. Hamao, K. Kataoka, J.Akimoto, The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics 発表要項集

【発明の概要】

10

【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、立方晶および正方晶よりも対称性が低い高密度のリチウム含有ガーネット関連型構造結晶体と、高密度のリチウム含有ガーネット関連型構造焼結体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、製造方法を工夫することで、粒界が存在しない高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体が得られ、上記問題を解決できると考えた。しかしながら、高温でリチウム含有ガーネット関連型構造結晶体を加熱すると、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った。また、目的のリチウム含有ガーネット関連型構造結晶体と同一組成の原料を、一般的な 4 mm/h 程度の育成速度で結晶育成したところ、目的の結晶体ではなくランタンジルコニウム酸化物の単結晶が得られた。

20

【0009】

揮発成分を含む原料を熔融法で結晶育成する場合、揮発した気体が熔融部分で停滞して育成が安定しないため、単結晶の育成を行うことが困難であった。このような懸念があるため、FZ法やCZ法によって、ガーネット関連型構造単結晶の育成は行われていなかった。また、ガーネット関連型構造が熔融するまで温度を上昇させたときの相構造については、報告がなかった。

30

【0010】

本発明者らは、原料を高温で熔融して冷却する $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体の製造方法について鋭意検討した。その結果、適切なリチウム量と結晶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して、原料を高速で回転させることで、揮発気体が熔融部に停滞せずに熔融部から早期に放出して、単結晶育成の安定化が図れることを見出した。そして、高密度のガーネット関連型構造を備える $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体が育成できることを確認した。また、このガーネット関連型構造結晶体が機械的に薄片化できることを確認した。

40

【0011】

このガーネット関連型構造結晶体は、新規なガーネット関連型構造であるため、本発明者らは、同じ組成の焼結体が作製できるかを検討した。その結果、焼結体原料の圧粉体を母粉末でカバーする埋没法を適用することで、リチウムの揮発を抑えた結晶体が製造できることを確認した。また、 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ のニオブ量 (x) とタンタル量 (y) の少なくとも一方を変化させて $0.2 < x+y \leq 0.6$ とした場合、低い活性化エネルギーを有する斜方晶系ガーネット関連型構造結晶体と、高いイオン導電率を有する立方晶系ガーネット関連型構造結晶体の両方の特性を併せ持つ焼結体が製造できることを確認した。

【0012】

50

また、本発明者らは、 $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $1 < z \leq 2$) 多結晶体を棒形状に成形した後、赤外集光加熱を用いたFZ法でこの多結晶体を熔融・急冷することによって、高密度の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体のロッドが作製できることを見出した。また、この高密度ロッドは高強度であるため、意図しない折損等を生起することなく、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、切断によって厚さ0.1mm程度の薄片が作製できることも合わせて見出した。

【0013】

本発明のガーネット関連型構造結晶は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、結晶構造が斜方晶系である。本発明のガーネット関連型構造焼結体は、発明のガーネット関連型構造結晶と、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、立方晶ガーネット関連型構造を有する結晶とを含有する。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、本発明のガーネット関連型構造結晶または本発明のガーネット関連型構造焼結体を含有する固体電解質材料とを有する。

【0014】

本発明のガーネット関連型構造結晶の製造方法は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、斜方晶系に属するガーネット関連型構造結晶の製造方法であって、化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $1 < z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を熔融して結晶成長させる熔融部を形成し、移動速度8mm/h以上で結晶成長させる熔融部を未結晶化原料へ移動して結晶成長させる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、高いイオン伝導率と低い活性化エネルギーを有する固体電解質材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真。

【図2】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶体の単結晶X線回折パターン。

【図3】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶のガーネット関連型構造を示す模式図。

【図4】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶のナイキストプロット。

【図5】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶のアレニウスプロット。

【図6】実施例1で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶の粉末X線回折パターン。

【図7】実施例2で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶体の外観写真。

【図8】実施例2で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶体の単結晶X線回折パターン。

【図9】実施例2で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶のガーネット関連型構造を示す模式図。

【図10】実施例2で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結

10

20

30

40

50

晶のナイクストプロット。

【図 1 1】実施例 2 で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶のアレニウスプロット。

【図 1 2】実施例 2 で得られた $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 単結晶の粉末 X 線回折パターン。

【図 1 3】実施例 4 で得られた $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$ 焼結体の粉末 X 線回折パターン。

【図 1 4】実施例 4 で得られた $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$ 焼結体のアレニウスプロット。

【図 1 5】実施例 5 で得られた $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 焼結体の粉末 X 線回折パターン。

【図 1 6】実施例 5 で得られた $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 焼結体のアレニウスプロット。

【図 1 7】実施例 6 で得られた $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 焼結体の粉末 X 線回折パターン。

【図 1 8】実施例 6 で得られた $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ 焼結体のアレニウスプロット。

【図 1 9】実施例 7 で得られた $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 焼結体の粉末 X 線回折パターン。

【図 2 0】実施例 7 で得られた $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 焼結体のアレニウスプロット。

【図 2 1】実施例 8 で作製した全固体リチウムイオン二次電池の分解図。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の結晶体、焼結体、固体電解質材料、全固体リチウムイオン二次電池、および結晶体を製造する方法について、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。

【0018】

本発明の実施形態に係るガーネット関連型構造結晶体は、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) で表され、結晶構造が斜方晶系である。本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、結晶構造の対称性を示す空間群が Ibc a に属する。本実施形態のガーネット関連型構造結晶体の構造は、 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、酸素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、その空隙を Li が占有している結晶構造である。

【0019】

すなわち、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体では、A サイトを La が占有し、C サイトを Zr 、 Nb 、および Ta の少なくとも一種が占有し、空隙を Li が占有する結晶構造である。また、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、立方晶よりも低対称である斜方晶に属するため、A サイトの独立サイトが 3 種類、C サイトの独立サイトが 2 種類、酸素の独立サイトが 6 種類存在する。さらに、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体の晶系、結晶構造の空間群、およびリチウムイオンの配列が、これまでに報告されているガーネット関連型構造と異なる。すなわち、従来報告されているガーネット関連型構造は、立方晶または正方晶であり、結晶構造の対称性を示す空間群は、立方晶の場合が $\text{I a} - 3 d$ で、正方晶の場合が $\text{I} 4 1 / a c d$ である。

【0020】

例えば、立方晶の場合、A サイト、C サイト、および酸素イオンは、それぞれ 1 種類の独立サイトである。これをワイコフ位置で示すと、A サイトは $24 c$ サイト、C サイトは $16 a$ サイト、酸素イオンは $96 h$ サイトである。また、 Li イオンは 2 種類であり、リチウムイオンの占有サイトは 1 種類の $24 d$ サイトと 1 種類の $96 h$ サイトである。これ

10

20

30

40

50

に対し、本実施形態の化合物では、晶系が斜方晶であり、結晶構造の対称性を示す空間群は $I b c a$ である。また、A サイトは $8 c$ 、 $8 d$ 、 $8 e$ の 3 種類の独立サイト、C サイトは $8 a$ 、 $8 b$ の 2 種類の独立サイト、酸素イオンは 6 種類の $16 f$ サイトをそれぞれ占有している。また、リチウムイオンは、3 種類の $16 f$ サイトと 1 種類の $8 d$ サイトを占有している。

【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、多重度と呼ばれる結晶構造内における等価点の数と、対称性の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から構成されている。本実施形態の化合物では、前述のように、 Li イオンサイトが従来のガーネット関連型構造と異なり、リチウムイオンの占有率が異なっている。リチウムイオン固体電解質では、リチウムイオンの占有サイトに適度の空隙が存在すると、リチウムイオンが拡散しやすくなる。その結果、活性化エネルギーが低下し、リチウムイオン伝導率の向上が期待できる。

【0022】

空隙がない結晶体を作製するために、回転速度 30 rpm 以上で棒形状の原料を回転させながら、移動速度 8 mm/h 以上で原料の熔融部を下降させて、この熔融部を高速で冷却することが好ましい。得られた高密度の $Li_{7-x-y}La_3Zr_2-x-yTa_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 結晶体のロッドは、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、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、高温でリチウムが揮発することを考慮して、化学組成 $Li_{7-x-y}La_3Zr_2-x-yTa_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) の各金属の化学量論比よりもリチウム量を増量した混合原料を熔融することによって製造することが好ましい。

【0023】

具体的には、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、化学組成が $Li_{(7-x-y)z}La_3Zr_2-x-yTa_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$) で表される原料の少なくとも一部を熔融して結晶成長させる熔融部を形成し、移動速度 8 mm/h 以上で結晶成長させる熔融部を未結晶化原料へ移動して結晶成長させることによって製造できる。

【0024】

このように、結晶成長させる熔融部が 8 mm/h 以上の移動速度で移動できれば、上述の FZ 法のほか、チョクラルスキー (Chochralski: CZ) 法、ブリッジマン法、ベDESTAL 法などを用いても本実施形態のガーネット関連型構造結晶体が育成できる。なお、移動方向と平行な中心軸を中心として、回転速度 30 rpm 以上で原料を回転しながら結晶成長させることが好ましい。製造したい $Li_{7-x-y}La_3Zr_2-x-yTa_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 結晶体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。

【0025】

本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、相対密度が 99% 以上であることが好ましい。相対密度は、作製した薄片の外形を測定して、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。本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、相対密度が高いほど好ましい。なお、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、結晶ドメインが全て同一方向を向いている必要がない。

【0026】

結晶ドメインが同一方向に揃っている割合が高い場合は、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。結晶ドメインの向きが揃っていない立方晶 $Li_{7-x}La_3Zr_2-xNb_xO_{12}$ の試料は、回折スポットが繁雑になったり、様々なドメインからの回折が重なり合って回折スポットがリング状に近くなったりする。FZ 法では、熔融部を 10 mm/h で移動させてガーネット関連型構造結晶体を作

10

20

30

40

50

製するため、溶融部の冷却が速すぎ、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は育成できない。

【0027】

多結晶体は相対密度を上げることが困難であるため、交流インピーダンス測定において、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 $\text{Li}_{0.7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 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、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体のナイキストプロットは、後述する図4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、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、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。

10

【0028】

本発明者らは、目的のガーネット関連型構造結晶体の組成比よりリチウムを過剰に含む原料を高温で溶融させ冷却する方法について鋭意検討した結果、斜方晶系に属するガーネット関連型構造結晶体である $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 単結晶が作製できることを見出し、この単結晶が機械的に薄片化できることを確認した。斜方晶系に属するガーネット関連型構造単結晶をFZ法で育成する場合は、通常、試料棒を20rpm以下で回転させ、下降速度2mm/h程度で下降させる。しかし、この条件では $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) に空隙が入り、高密度の結晶体が作製できない。

20

【0029】

本実施形態のガーネット関連型構造結晶体は、高密度であるため、ダイヤモンドカッターなどで任意の厚さに容易に切断できる。また、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体はイオン伝導率が高い。具体的には、25℃において、リチウムイオン伝導率が $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上で、活性化エネルギーが0.4eV以下である。なお、相対密度が100%である $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体、すなわち本来の $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 単結晶は、FZ法によって製造できる。相対密度が100%であるこの結晶体は、リチウムイオン伝導性が特に優れている。

30

【0030】

FZ法によって本実施形態のガーネット関連型構造結晶体を製造する場合には、棒形状の原料を、回転速度30rpm以上で長手方向と垂直な面で回転させながら原料を溶融し、溶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ことが好ましい。溶融部の移動速度を8mm/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が避けられる。この溶融部の移動速度は8mm/h以上19mm/h以下であることが好ましい。また、溶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30rpm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30rpm以上60rpm以下であることが好ましい。原料の溶融および溶融部の移動は乾燥空気雰囲気で行うことが好ましい。

40

【0031】

こうして、相対密度が99%以上である $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体が製造できる。相対密度が99%以上で、斜方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $\text{Li}_{0.7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_2-x-y\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶体の育成を例に、本実施形態のガーネット関連型構造結晶体の製造方法を説明する。

【0032】

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

50

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、およびニオブ化合物および、またはタンタル化合物を $Li : La : Zr : Nb : Ta$ が $(7 - x - y)z : 3 : 2 - x - y : x : y$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$) のモル比となるように秤量する。

【0033】

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 などの炭酸塩などが挙げられる。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、 $La(OH)_3$ などの水酸化物などが挙げられる。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、 $ZrCl_4$ などの塩化物などが挙げられる。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。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。

【0034】

また、リチウム、ランタン、ジルコニウム、ニオブ、およびタンタルの中から選択される二種類以上を含有する化合物を用いて、 $Li : La : Zr : Nb : Ta$ が $(7 - x - y)z : 3 : 2 - x - y : x : y$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$) 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を含有する化合物として、 $La_2Zr_2O_7$ などのランタンジルコニウム酸化物、 $LaNbO_4$ などのランタンニオブ酸化物、 $LiNbO_3$ などのリチウムニオブ酸化物、 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などが挙げられる。

【0035】

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。

【0036】

つぎに、成形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 $Li_{(7-x-y)z}La_3Zr_{2-x-y}Nb_xTa_yO_{12}$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$) である。こうして、棒形状の原料が製造できる。

【0037】

そして、この棒形状の原料を回転速度 30 rpm 以上で回転させながら赤外線集光加熱炉で熔融させた後に、移動速度 8 mm/h 以上 19 mm/h 以下で急冷することによって、相対密度が 99% 以上で、斜方晶系に属し、ガーネット関連型構造を有する $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) が製造される。この製法により、長さ 2 cm 以上の $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 結晶体が得られる。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。

【0038】

また、CZ法によって高密度の $Li_{7-x-y}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ ($0.05 \leq x + y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 結晶を製造する場合は、以下の手順で行う。まず、原料をルツボに入れて加熱し熔融する。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。熔融部の移動速度、すなわち種結晶の引き上げ速度を 8 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 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) 結晶が得られると考えられる。

【0039】

本実施形態のガーネット関連型構造結晶は、化学組成が $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$, $1 < z \leq 2$) になるように仕込まれた原料を混合した後、仮焼成して得られた混合粉末（以下「母粉末」ということがある）を圧粉体に成型した後、圧粉体を母粉末でカバーする埋没法を適用して、1000℃以上で焼成することによって製造できる。

【0040】

リチウム量を化学量論量の1.2倍にした原料から結晶を製造することで、正方晶ガーネット関連型構造の結晶、または正方晶ガーネット関連型構造と立方晶ガーネット関連型構造の焼結体を得られることが知られていた（非特許文献2および非特許文献3）。リチウム量を化学量論量の1.5倍にすることで、斜方晶ガーネット関連型構造の結晶、または斜方晶ガーネット関連型構造と立方晶ガーネット関連型構造の焼結体を得られた。

【0041】

本発明の実施形態に係るガーネット関連型構造焼結体は、本実施形態のガーネット関連型構造結晶と、化学組成が $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) で表され、立方晶ガーネット関連型構造を有する結晶とを含有する。このガーネット関連型構造焼結体は、原料中の $\text{Zr}:\text{Nb}:\text{Ta}$ を $2-x-y:x:y$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$, $x \geq 0$, $y \geq 0$) に調整して焼結体を製造すると得られる。このガーネット関連型構造焼結体は、斜方晶系ガーネット関連型構造結晶と立方晶系ガーネット関連型構造結晶の二相が混合されている。特に $x+y=0.4$ のときに、活性化エネルギーが低く、リチウムイオン導電率が高いガーネット関連型構造焼結体を得られる。

【0042】

本実施形態のガーネット関連型構造結晶およびガーネット関連型構造焼結体は、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にも使用できる。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、本実施形態のガーネット関連型構造結晶またはガーネット関連型構造焼結体を含有する固体電解質材料とを有する。この固体電解質材料をリチウム空気電池に使用する場合、負極側に用いるリチウム金属と正極側に存在する空気を直接接触させないためのセパレータとしても機能する。

【0043】

リチウム空気電池から空気が漏れないようにするためにも、高密度な固体電解質として本実施形態の固体電解質材料が有用である。また、リチウム硫黄電池では、放電時に正極に用いられる硫黄が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。

【実施例】

【0044】

<実施例1：FZ法による $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶の製造>

（原料の混合）

まず、炭酸リチウム Li_2CO_3 （レアメタリック製、純度99.99%）7.972gと、酸化ランタン La_2O_3 （レアメタリック製、純度99.99%）12.620gと、酸化ジルコニウム ZrO_2 （レアメタリック製、純度99.99%）6.22gと、酸化ニオブ Nb_2O_5 （レアメタリック製、純度99.99%）0.172g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。なお、酸化ランタ

10

20

30

40

50

ンは、あらかじめ900 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 $Li : La : Zr : Nb$ は、目的物である $Li_{6.95}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ の化学量論比よりもリチウムが20mol%過剰である。すなわち、化学組成が $Li_{8.34}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ に相当する分量である。

【0045】

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26.113g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 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36gと、直径5mmのジルコニアボール50gと、エタノール14mLを容量45mL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200rpmで合計300分回転させて粉碎した。粉碎後の粉末を100 で24時間乾燥させ、250μm目開きのふるいを用いて分級した。

【0046】

（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。まず、ゴム製の型にこの粉末20.497g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、40MPa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1.0cm、高さ9.6cm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0.94cm、高さ9.2cmの円柱形状をしていた。

【0047】

（ $Li_{6.95}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ 結晶体の育成）

まず、1kW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、棒形状の原料を長手方向と垂直な面で40rpmで回転させながら、出力25.9%で加熱した。しばらくすると、原料の一部が溶融して溶融部を形成した。そして、棒形状の原料の設置台を10mm/hの移動速度で下降させて高密度の $Li_{6.95}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ 結晶体（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5cmの高密度の $Li_{6.95}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ 結晶体が作製できた。

【0048】

（ $Li_{6.95}La_3Zr_{1.95}Nb_{0.05}O_{12}$ 結晶体の評価）

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）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が斜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0.1mmの薄片を4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%、99.2%、100%、99.5%であった。

【0049】

図3は試料1の結晶構造を模式的に示している。これまでに報告されているガーネット関連型構造結晶は、立方晶または正方晶であり、結晶構造の対称性を示す空間群は、立方晶の場合 $Ia-3d$ 、正方晶の場合 $I41/acd$ である。立方晶の場合は、結晶構造内に1種類のランタンイオン席（24c席）、1種類のジルコニウムイオン席、ニオブイオン席、およびタンタルイオン席の中から選ばれる少なくとも一つの陽イオン席（16a席）、1種類の酸素イオン席（96h席）、2種類のリチウムイオン席（24d席、96

h 席)を有している。

【0050】

正方晶の場合は、結晶構造内に2種類のランタンイオン席(8b席、16e席)、1種類のジルコニウムイオン席、ニオブイオン席、およびタンタルイオン席の中から選ばれる少なくとも一つの陽イオン席(16c席)、3種類の酸素イオン席(3種類の32g席)、3種類のリチウムイオン席(8a席、16f席、32g席)を有している。一方、試料1は、晶系が斜方晶であり、空間群がIbcaであり、結晶構造内に3種類のランタンイオン席(8c席、8d席、8e席)、2種類のジルコニウムイオン席、ニオブイオン席、およびタンタルイオン席のうちの少なくとも一つの陽イオン席(8a席、8b席)、6種類の酸素イオン席(6種類の16f席)、4つの2種類のリチウムイオン席(3つの16f席と1つの8d席)を有していた。

10

【0051】

すなわち、試料1は、リチウムが16f席の3種類のイオン席と8d席の1種類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、(0.0857, 0.1955, 0.0816)と、(0.1669, 0.5569, 0.1627)と、(0.0689, 0.1288, 0.6811)と、(0.25, 0.1270, 0)である。この結晶構造解析の信頼度を示すR因子は1.76%であったため、結晶構造解析結果は妥当であると言える。

【0052】

また、このリチウムイオンの配列は、これまでに報告されている正方晶ガーネット関連型構造と異なり、4種類ある全てのリチウムイオン席が空隙を有している。すなわちリチウムイオンの占有率が1.0ではない。空隙があることで、リチウムイオンの移動に伴うエネルギー障壁も減少する。このため、試料1のリチウムイオン伝導率は正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0.8cm、厚さ約0.10cmの薄片を作製した。この薄片の表側と裏側に、直径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て測定試料を作製した。

20

【0053】

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)により測定した結果、図4のようなナイキストプロットが得られ、リチウムイオン伝導率は $3.06 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また-20℃から40℃までの範囲でイオン導電率を求めることで、図5のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは0.38eVであった。

30

【0054】

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、 $a = 1.31280 \text{ nm} \pm 0.0002 \text{ nm}$ 、 $b = 1.26777 \text{ nm} \pm 0.0003 \text{ nm}$ 、 $c = 1.31226 \text{ nm} \pm 0.0004 \text{ nm}$ 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結晶体であるリチウム複合酸化物であることがわかった。試料1を粉碎して粉末X線回折測定を行った結果を図6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ガーネット関連型構造結晶体である固体電解質の回折パターンと異なっていた。このことから、試料1が新規結晶構造を有する結晶体であることがわかる。

40

【0055】

粉末X線構造解析の結果から算出される格子定数a、b、cは、それぞれ $a = 1.31126 \text{ nm} \pm 0.00008 \text{ nm}$ 、 $b = 1.26769 \text{ nm} \pm 0.00001 \text{ nm}$ 、 $c = 1.31135 \text{ nm} \pm 0.00007 \text{ nm}$ 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の格子定数は、 $a = 1.311 \text{ nm}$ 、 $b = 1.2676 \text{ nm}$ 、 $c = 1.311 \text{ nm}$ であった。

【0056】

<実施例2: FZ法による $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶体の

50

製造 >

金属のモル比 $Li : La : Ta : Zr$ が $8.3 : 3.0 : 0.05 : 1.95$ となるように、すなわち原料の $Li_{(7-x)}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ が $x = 0.05$ 、 $z = 1.2$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化タンタル Ta_2O_5 を混合した点を除いて、実施例 1 と同様にしてリチウム含有ガーネット結晶体を製造し、評価した。試料 2 の外観を図 7 に示す。また試料 2 の X 線回折パターンを図 8 に示す。図 8 に示すように、明瞭な回折点が測定できた。得られた結晶体は、実施例 1 と同じ、新規斜方晶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った。この結晶体の格子定数 $a = 1.31073 \text{ nm} \pm 0.0006 \text{ nm}$ 、 $b = 1.26803 \text{ nm} \pm 0.0006 \text{ nm}$ 、 $c = 1.30982 \text{ nm} \pm 0.0008 \text{ nm}$ であり、化学組成は $Li_{6.92}La_3Zr_{1.952}Ta_{0.048}O_{12}$ であった。図 9 は試料 2 の結晶構造を模式的に示している。この結晶構造解析の信頼度を示す R 因子は 4.09% であったため、結晶構造解析結果は妥当であると言える。

【0057】

この試料を窒素雰囲気中 25°C で交流インピーダンス法により測定した結果、図 10 のようなナイキストプロットが得られ、リチウムイオン伝導率は $2.68 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また -20°C から 40°C までの範囲でイオン導電率を求めることで、図 11 のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは 0.39 eV であった。

【0058】

試料 2 を粉砕して粉末 X 線回折測定を行った結果を図 12 に示す。粉末 X 線構造解析の結果から算出される格子定数 a 、 b 、 c は、それぞれ $a = 1.30963 \text{ nm} \pm 0.0007 \text{ nm}$ 、 $b = 1.27039 \text{ nm} \pm 0.0001 \text{ nm}$ 、 $c = 1.31187 \text{ nm} \pm 0.0006 \text{ nm}$ 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 の格子定数は、 1.310 nm a 1.311 nm 、 1.268 nm b 1.274 nm 、 1.309 nm c 1.312 nm であった。

【0059】

<実施例 3：FZ 法による $Li_{6.95}La_3Zr_{1.90}Ta_{0.025}Nb_{0.025}O_{12}$ 結晶体の製造 >

金属のモル比 $Li : La : Ta : Nb : Zr$ が $8.3 : 3.0 : 0.025 : 0.025 : 1.95$ となるように、すなわち原料の $Li_{(7-x+y)}La_3Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO_{12}$ が $x = 0.025$ 、 $y = 0.025$ 、 $z = 1.2$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化タンタル Ta_2O_5 と、酸化ニオブ Nb_2O_5 を混合した点を除いて、実施例 1 と同様にしてリチウム含有ガーネット結晶体を製造し、評価した。得られた結晶体は、斜方晶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った。この結晶体の格子定数 $a = 1.31091 \text{ nm} \pm 0.0004 \text{ nm}$ 、 $b = 1.26763 \text{ nm} \pm 0.0003 \text{ nm}$ 、 $c = 1.31082 \text{ nm} \pm 0.0008 \text{ nm}$ であり、化学組成は $Li_{6.91}La_3Zr_{1.953}Ta_{0.022}Nb_{0.025}O_{12}$ であった。この結晶構造解析の信頼度を示す R 因子は 2.11% であったため、結晶構造解析結果は妥当であると言える。

【0060】

<実施例 4：埋没法による $Li_{6.8}La_3Zr_{1.8}Ta_{0.2}O_{12}$ 焼結体の製造 >

金属のモル比 $Li : La : Ta : Zr$ が $10.2 : 3.0 : 0.20 : 1.8$ となるように、すなわち原料の $Li_{(7-x)}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ が $x = 0.20$ 、 $z = 1.5$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化タンタル Ta_2O_5 を混合した点を除いて、実施例 1 の原料の混合と同様にして混合粉末を調製した。

【0061】

ふるいを通させたこの混合粉末を用いて、以下の手順で板状の原料を作製した。まず、錠剤成型器にこの粉末 0.7532 g を充填して、油圧プレスで、 60 MPa で 5 分間

維持した。そして、成形体を型から取り出した。成形体は、直径1.30cm、高さ0.15cmの板状をしていた。つぎに、箱型電気炉（デンケン製、型番KDF009）を用いて、この板状の成形体を母粉末でカバーして1200℃で4時間焼成した。取り出した焼結体（以下「試料3」ということがある）は、直径1.20cm、高さ0.12cmの板状をしていた。なお、X線結晶構造解析によって分析した結果、試料3の化学組成は $\text{Li}_{6.81}\text{La}_3\text{Zr}_{1.81}\text{Ta}_{0.19}\text{O}_{12}$ であった。

【0062】

試料3を粉砕して粉末X線回折測定を行った結果を図13に示す。試料3の粉末X線回折パターンは、これまでに報告されているガーネット関連型構造結晶である固体電解質の回折パターンと異なっていた。このことから、試料3が新規結晶構造を有する結晶体であることがわかる。粉末X線構造解析の結果から算出される格子定数a、b、cは、それぞれ $a = 1.30905\text{ nm} \pm 0.00003\text{ nm}$ 、 $b = 1.27437\text{ nm} \pm 0.00005\text{ nm}$ 、 $c = 1.29726\text{ nm} \pm 0.00003\text{ nm}$ であった。リチウムイオン伝導率は、25℃で $2.87 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。また-20℃から40℃までの範囲でイオン導電率を求めることで、図14のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは0.44eVであった。

【0063】

<実施例5：埋没法による $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.60}\text{Ta}_{0.40}\text{O}_{12}$ 焼結体の製造>

金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}$ が9.9:3.0:1.60:0.40となるように、すなわち原料の $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ が $x = 0.40$ 、 $z = 1.5$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化タンタル Ta_2O_5 を混合した点を除いて、実施例4と同様に焼結体（以下「試料4」ということがある）を作製し評価した。粉末X線回折パターンから、試料4は、斜方晶ガーネット関連型構造と立方晶ガーネット関連型構造の二相からなる焼結体であった。

【0064】

試料4を粉砕して粉末X線回折測定を行った結果を図15に示す。粉末X線回折測定で、試料4のそれぞれの相の比率を算出すると、立方晶：斜方晶 = 90：10であった。この焼結体のリチウムイオン伝導率は、25℃で $7.5 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。また-20℃から40℃までの範囲でイオン導電率を求めることで、図16のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは0.42eVであり、高いイオン導電率と低い活性化エネルギーを併せ持つ混合物であった。

【0065】

<実施例6：埋没法による $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.40}\text{Ta}_{0.60}\text{O}_{12}$ 焼結体の製造>

金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}$ が9.6:3.0:1.40:0.60となるように、すなわち原料の $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ が $x = 0.60$ 、 $z = 1.5$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化タンタル Ta_2O_5 を混合した点を除いて、実施例4と同様にして焼結体（以下「試料5」ということがある）を作製し評価した。粉末X線回折パターンから、試料5は、斜方晶ガーネット関連型構造と立方晶ガーネット関連型構造の二相からなる焼結体であった。

【0066】

試料5を粉砕して粉末X線回折測定を行った結果を図17に示す。粉末X線回折測定で、試料5のそれぞれの相の比率を算出すると、立方晶：斜方晶 = 98：2であった。この混合物のリチウムイオン伝導率は、25℃で $8.8 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。また-20℃から40℃までの範囲でイオン導電率を求めることで、図18のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは0.43eVであり、高いイオン導電率と低い活性化エネルギーを併せ持つ混合物であった。

【0067】

10

20

30

40

50

<実施例7：埋没法による $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 焼結体の製造>

金属のモル比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Nb}$ が $10:125:3:0:1.75:0.25$ となるように、すなわち原料の $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ が $x=0.25$ 、 $z=1.5$ となるように、炭酸リチウム Li_2CO_3 と、酸化ランタン La_2O_3 と、酸化ジルコニウム ZrO_2 と、酸化ニオブ Nb_2O_5 を混合した点を除いて、実施例4と同様に焼結体（以下「試料6」ということがある）を作製し評価した。粉末X線回折パターンから、試料6は、斜方晶ガーネット関連型構造と立方晶ガーネット関連型構造の二相からなる焼結体であった。

10

【0068】

試料6を粉碎して粉末X線回折測定を行った結果を図19に示す。試料6の粉末X線回折パターンは、これまでに報告されているガーネット関連型構造結晶体である固体電解質の回折パターンと異なっていた。このことから、試料5が新規結晶構造を有する結晶体であることがわかる。詳しく粉末X線構造解析を行った結果、大部分が斜方晶ガーネット関連型構造であり、微量な立方晶ガーネット関連型構造が混相としていたことがわかった。結晶構造解析の結果から算出される新規結晶構造である斜方晶ガーネット関連型構造の格子定数 a 、 b 、 c は、それぞれ $a=1.30683\text{nm}\pm0.00002\text{nm}$ 、 $b=1.28869\text{nm}\pm0.00003\text{nm}$ 、 $c=1.29377\text{nm}\pm0.00003\text{nm}$ であった。粉末X線回折測定で、試料6のそれぞれの相の比率を算出すると、立方晶：斜方晶 $=97:3$ であった。この焼結体のリチウムイオン伝導率は、 25°C で $3.6\times10^{-4}\text{S/cm}$ であった。また -20°C から 40°C までの範囲でイオン導電率を求めることで、図20のようなアレニウスプロットが得られ、活性化エネルギーは 0.41eV であり、高いイオン導電率と低い活性化エネルギーを併せ持つ混合物であった。

20

【0069】

<実施例8：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 モルと、酢酸コバルト4水和物（和光純薬工業製） 0.01 モルを、エチレングリコール（和光純薬工業製） 100g に溶解した。つぎに、ポリビニルピロリドン（和光純薬工業製、K-30） 10g を加えて溶解させることで 0.1 モル/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モル%多くしたのは、焼成時のリチウム蒸発分を加味したためである。

30

【0070】

つぎに、試料1を切断して、直径約 0.8cm 、厚さ約 0.10cm の薄片を作製した。この薄片に上記前駆体溶液を $10\mu\text{L}$ 滴下して 400°C で20分仮焼成を行った後、 850°C で10分焼成して、試料1の表面に正極としてコバルト酸リチウムを形成して試料（以下「試料7」ということがある）を作製した。そして、グローブボックス中で、図721に示すような市販の電池評価用HSセル（宝泉株式会社製）に、試料7と、直径 4mm の円形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、開回路電圧 2.53V を示したことより、電池として機能していることが確認された。

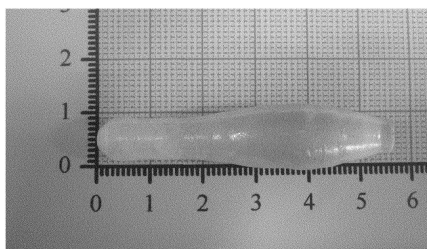
40

【産業上の利用可能性】

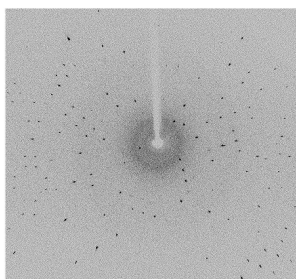
【0071】

本発明の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ （ $0.05\leq x+y\leq0.2$ 、 $x\geq0$ 、 $y\geq0$ ）結晶体、および本発明の $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ （ $0.2<x+y\leq0.6$ 、 $x\geq0$ 、 $y\geq0$ ）焼結体は、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、セパレータなどに利用できる。

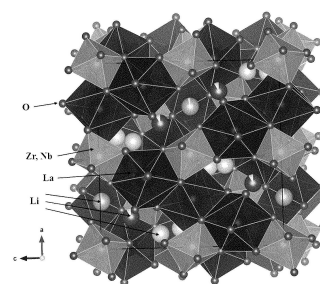
【図 1】



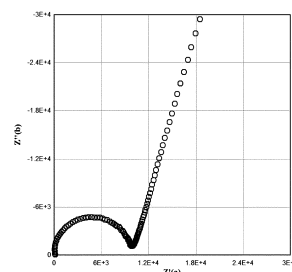
【図 2】



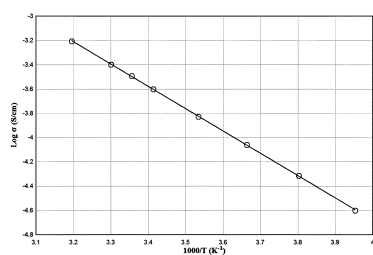
【図 3】



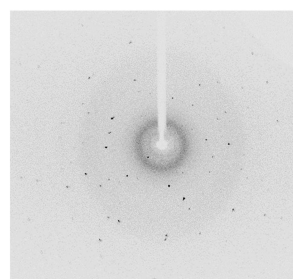
【図 4】



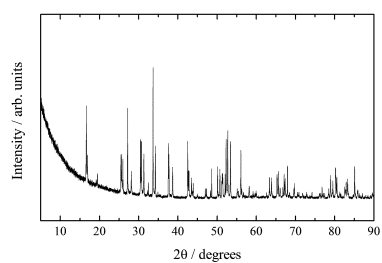
【図 5】



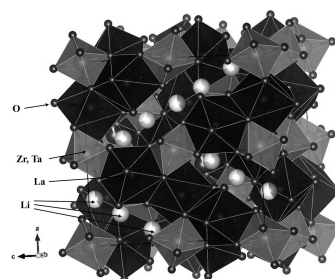
【図 8】



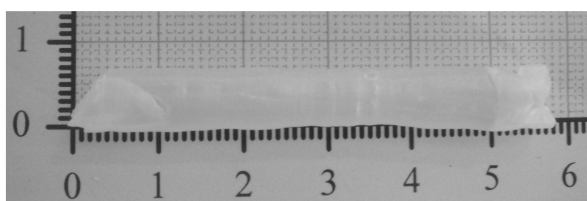
【図 6】



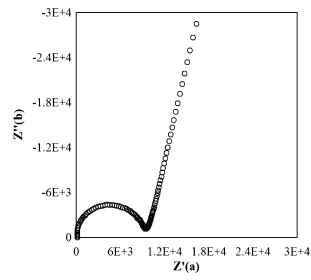
【図 9】



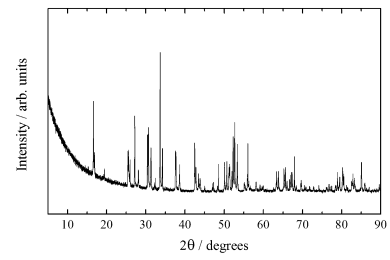
【図 7】



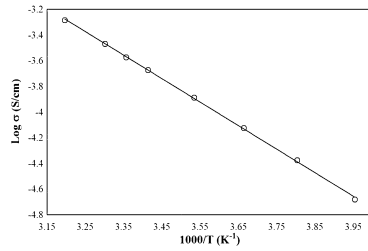
【図 10】



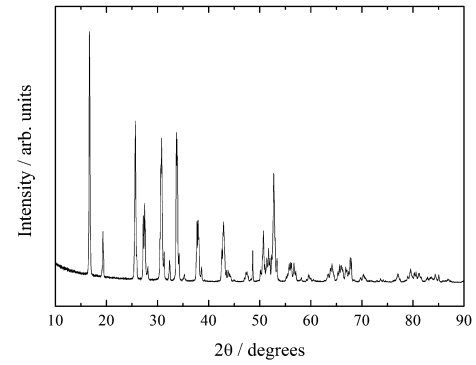
【図 12】



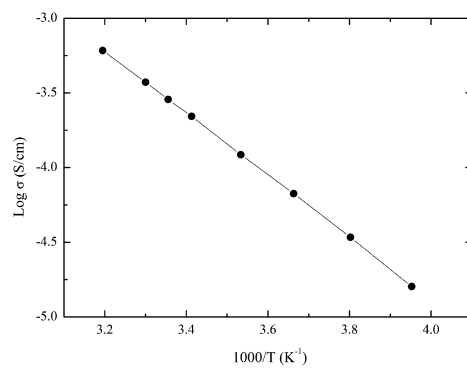
【図 11】



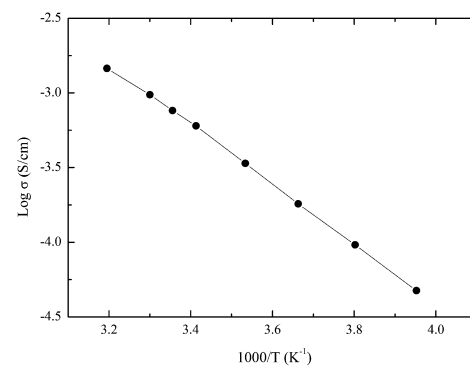
【図 13】



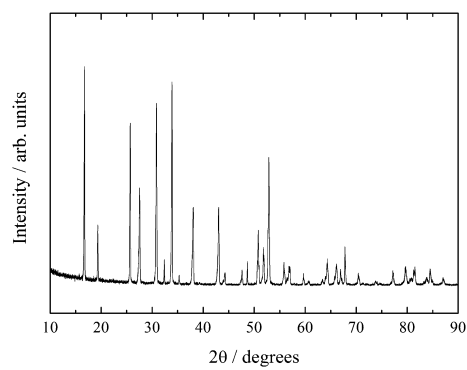
【図 14】



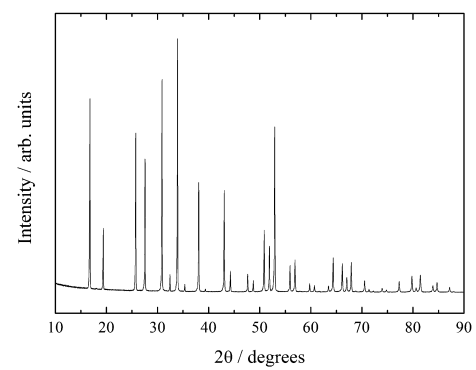
【図 16】



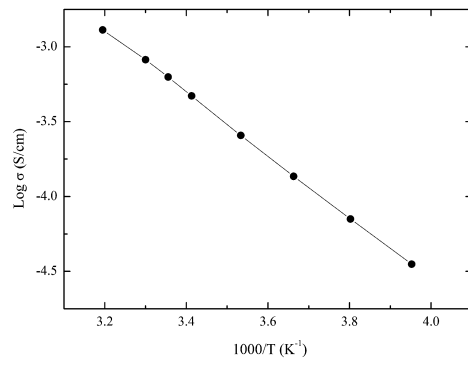
【図 15】



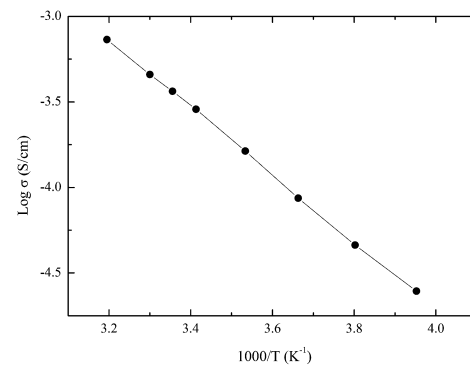
【図 17】



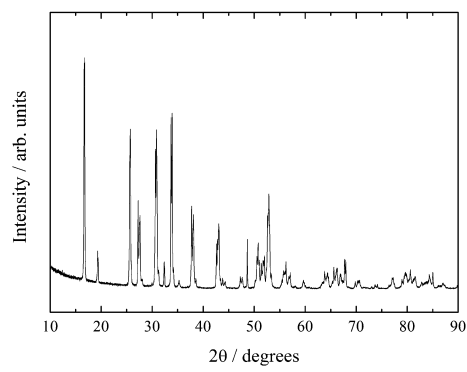
【図 18】



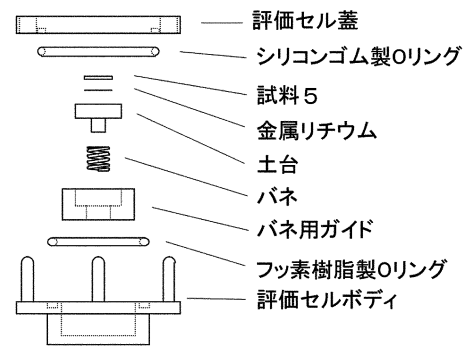
【図 20】



【図 19】



【図 21】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 4 B</i>	<i>35/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i> 35/50
<i>C 0 4 B</i>	<i>35/488</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 4 B</i> 35/488
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 10/052
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/0562</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 10/0562
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i> 1/06 A
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 B</i> 1/08

(72)発明者 秋本 順二
茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

審査官 小野 久子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 0 6 8 0 4 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 7 2 2 1 0 (J P , A)
WANG, Yuxing, et al., High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ Compositions, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 0 1 2 年 2 月 2 9 日, Vol. 15, No. 5, A68-A71

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 3 0 B 2 9 / 3 0
C 0 1 G 3 3 / 0 0
C 0 1 G 3 5 / 0 0
C 0 4 B 3 5 / 4 8 8
C 0 4 B 3 5 / 5 0
C 3 0 B 1 / 1 0
C 3 0 B 1 3 / 2 8
H 0 1 B 1 / 0 6
H 0 1 B 1 / 0 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
J S T C h i n a (J D r e a m I I I)