

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5413090号
(P5413090)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int. Cl. F I
 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 M 4/40 (2006.01) HO 1 M 4/40

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-221140 (P2009-221140)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成21年9月25日 (2009.9.25)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2011-70939 (P2011-70939A)		愛知県長久手市横道4 1 番地の1
(43) 公開日	平成23年4月7日 (2011.4.7)	(74) 代理人	110000017
審査請求日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	太田 慎吾
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	小林 哲郎
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	朝岡 賢彦
			愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体型リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を有する正極と、

Mg, Al, Si, In, Ag 及び Sn のうち少なくとも1以上の所定元素を10重量%以上30重量%以下の範囲で含むリチウム合金を含む負極活物質を有する負極と、

前記正極と前記負極との間に介在し組成式 $Li_{5+x}La_3(Zr_x, A_{2-x})O_{12}$ (式中、AはNb及びTaからなる群より選ばれた1種類以上の元素、Xは1.4 $X < 2$) で表されるガーネット型酸化物の固体電解質と、

を備えた全固体型リチウム二次電池。

【請求項2】

前記負極は、Al及びInのうち少なくとも1以上の前記所定元素を含むリチウム合金である、請求項1に記載の全固体型リチウム二次電池。

【請求項3】

前記固体電解質は、XRDにおける(220)回折の強度を1に規格化したときの(024)回折の規格化後の強度が9.2以上のガーネット型酸化物である、請求項1又は2に記載の全固体型リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体型リチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体型リチウム二次電池は、非水電解液を用いるリチウム二次電池に比べて、固体電解質を用いるため発火の心配がない。こうした全固体型リチウム二次電池としては、固体電解質にリチウムランタンチタン複合酸化物を採用したもの（特許文献1）や $Li_2S-P_2S_5$ 系組成物を採用したもの（特許文献2）が提案されているが、未だ実用化には至っていない。この原因の一つに固体電解質自体の問題がある。固体電解質に求められる主な特性として、リチウムイオン伝導度が高いこと、化学的安定性に優れていること、電位窓が広いこと、の3つが挙げられるが、これらの特性を十分満足する固体電解質は見いだされていない。

10

【0003】

ガーネット型酸化物は、こうした特性のうち、化学的安定性に優れ、電位窓が広いという利点を持つため、固体電解質の候補の一つであるが、一般的に伝導度が低いという欠点がある。しかし、近年、ウェップナー（Weppner）は、固相反応法で合成したガーネット型酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ につき、伝導度が $1.9 \sim 2.3 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ （25）で活性化エネルギーが $0.34 eV$ であったと報告している（非特許文献1）。この伝導度の値は、従来のガーネット型酸化物に比べて二桁近く高い。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【特許文献1】特開2008-226639号公報

【特許文献2】特開2008-84798号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】アンゲバンテ・ヘミー・インターナショナル・エディション（Angew. Chem. Int. Ed.），2007年、46巻、7778-7781頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

30

しかしながら、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の伝導度は従来のガーネット型酸化物に比べて高いものの、ガーネット型酸化物以外のリチウムイオン伝導性酸化物と比べると、さほど有意な差があるとはいえない。例えば、ガラスセラミックス $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ （以下、LAGPという）の伝導度は $7.0 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ 程度であるため、これと同等に過ぎず、ガラスセラミックス $Li_{1+x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12} \cdot AlPO_4$ （以下、オハラ電解質という）の伝導度は $1 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ であるため、これに比べるとまだ一桁程度低い。このため、より高い伝導度を有するガーネット型酸化物の開発が望まれている。なお、LAGPは $0.5 V$ 以下（対リチウムイオン）で還元性を示し、オハラ電解質は $1.5 V$ 以下（対リチウムイオン）で還元性を示すため、いずれも二次電池の固体電解質に要求される電位窓を満たさない。

40

【0007】

また、全固体型リチウム二次電池は、一般的に固体電解質と電極との界面での抵抗が問題となることがある。例えば、界面抵抗がより大きい場合は、その界面でリチウムイオンの移動が律速になり、例えば急速な充電に対応できないことがある。このため、固体電解質と電極とにおいて界面抵抗をより低減することが求められている。

【0008】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、化学的安定性に優れ、電位窓が広く、リチウムイオン伝導度をより高めた固体電解質を提供すると共に、固体電解質と負極との界面抵抗をより低減することができる全固体型リチウム二次電池を提供することを主目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、La、Zr及びNbを含むガーネット型酸化物の固体電解質が化学的安定性に優れ、電位窓が広く、リチウムイオン伝導度が高いことを明らかにすると共に、この固体電解質に対してInやAlなどを含むリチウム合金を負極とすると、固体電解質と負極との界面抵抗をより低減することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明の第1の全固体型リチウム二次電池は、正極活物質を有する正極と、Mg、Al、Si、In、Ag及びSnのうち少なくとも1以上の所定元素を含むリチウム合金を含む負極活物質を有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在し組成式 $Li_{5+X}La_3(Zr_X, A_{2-X})O_{12}$ （式中、AはSc、Ti、V、Y、Nb、Hf、Ta、Al、Si、Ga及びGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素、Xは $1.4 < X < 2$ ）で表されるガーネット型酸化物の固体電解質と、を備えたものである。

10

【0011】

また、本発明の第2の全固体型リチウム二次電池は、正極活物質を有する正極と、Mg、Al、Si、In、Ag及びSnのうち少なくとも1以上の所定元素を含むリチウム合金を含む負極活物質を有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在し組成式 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ のZrサイトがZrとはイオン半径の異なる元素で置換され、XRDにおける(220)回折の強度を1に規格化したときの(024)回折の規格化後の強度が9.2以上のガーネット型酸化物の固体電解質と、を備えたものである。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の第1及び第2の全固体型リチウムイオン二次電池は、固体電解質として新規なガーネット型酸化物を採用している。この新規なガーネット型酸化物は、従来のガーネット型酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ に比べて、化学的安定性や電位窓の広さは同等でありながら、リチウムイオン伝導度が高く、該伝導度の温度に対する変化の割合が小さい。このため、このガーネット型酸化物を固体電解質として採用した全固体型リチウムイオン二次電池は、優れた電池特性を備えており、特に高出力が要求される自動車への適用が期待される。ここで、固体電解質として採用した新規なガーネット型酸化物では、リチウムイオン伝導度が高く、該伝導度の温度に対する変化の割合が小さいが、その理由は、以下のように推察される。すなわち、ガーネット型の結晶構造中には、4つの酸素イオンを頂点とする四面体を形成する四配位のリチウムイオンと、6つの酸素イオンを頂点とする六面体を形成する六配位のリチウムイオンが存在することが知られている。ここで、ZrサイトをZrとは異なるイオン半径を有する元素A（Aは前出のとおり）で置換すると、リチウムイオンの周りの酸素イオンの原子座標が変化する。このとき、置換する量を調整すると、リチウムイオンの周りの酸素イオンの距離が広くなり、リチウムイオンの移動が容易になる。その結果、伝導度が向上したり、活性化エネルギーが低下して温度に対する伝導度の変化の割合が小さくなったりしたと推察される。また、本発明の第1及び第2の全固体型リチウム二次電池は、負極と固体電解質との界面抵抗をより低減することができる。このような効果が得られる理由は明らかではないが、リチウム合金中に含まれる所定元素が、リチウム金属内へのリチウムの挿入脱離の際に必要な過電圧を下げる働きをしているためではないかと推測される。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】全固体型リチウム二次電池20の構造の一例を示す説明図である。

【図2】全固体型リチウム二次電池20の構造の一例を示す説明図である。

【図3】実験例1、3、5、7のXRDパターンを示すグラフである。

【図4】実験例1～7（4を除く）の格子定数のX値依存性を示すグラフである。

【図5】実験例1～7のリチウムイオン伝導度のX値依存性を示すグラフである。

50

【図6】ガーネット型酸化物の結晶構造に含まれる部分構造の説明図である。

【図7】ガーネット型酸化物の結晶構造の説明図であり、(a)は全体像、(b)は六面体の LiO_6 (II)を露出させた様子を示す。

【図8】実験例1, 3, 5~7の LiO_4 (I)結晶構造のX値依存性を示すグラフであり、(a)は酸素イオンが形成する三角形の辺a, bのX値依存性を示し、(b)は該三角形の面積のX値依存性を示す。

【図9】実験例1, 3, 5~7の各回折強度を(220)回折強度で規格化したときの規格化後強度のX値依存性を示すグラフである。

【図10】実験例1, 3, 5~7の(024)の規格化後強度のX値依存性を示すグラフである。

10

【図11】実験例1~7のアレニウスプロットのグラフである。

【図12】実験例1~7の活性化エネルギーのX値依存性を示すグラフである。

【図13】実験例5の室温大気中での化学的安定性を示すグラフである。

【図14】実験例5の電位窓の測定結果を示すグラフである。

【図15】対称セル30の説明図である。

【図16】実験例11のCV操作の測定結果である。

【図17】実験例11のCV操作前後での交流インピーダンス測定結果である。

【図18】実験例8~12の界面の面抵抗率の時間依存性を示す図である。

【図19】実験例13, 14の充放電特性を表すグラフである。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の第1の全固体型リチウム二次電池は、正極活物質を有する正極と、Mg, Al, Si, In, Ag及びSnのうち少なくとも1以上の所定元素を含むリチウム合金を含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在し組成式 $Li_{5+X}La_3(Zr_X, A_{2-X})O_{12}$ (式中、AはSc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga及びGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素、Xは $1.4 < X < 2$)で表されるガーネット型酸化物の固体電解質と、を備えている。ここで用いるガーネット型酸化物は、Xが $1.4 < X < 2$ を満たすため、公知のガーネット型酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (つまり $X = 2$)と比べて、リチウムイオン伝導度が高くなり且つ活性化エネルギーも小さくなる。例えば、AがNbの場合、伝導度が $2.5 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ 以上、活性化エネルギーが $0.34 eV$ 以下になる。したがって、この酸化物を固体電解質として採用した本発明の第1の全固体型リチウム二次電池によれば、リチウムイオンが伝導しやすくなるため、電解質抵抗が低くなり、電池の出力が向上する。また、活性化エネルギーが小さい、つまり温度に対する伝導度の変化の割合が小さいため、電池の出力が安定する。また、Xが $1.6 < X < 1.95$ を満たせば、伝導度がより高く、活性化エネルギーがより低くなるため、より好ましい。更に、Xが $1.65 < X < 1.9$ を満たせば、伝導度がほぼ極大、活性化エネルギーがほぼ極小となるため、一層好ましい。なお、Aとしては、NbやNbとイオン半径が同等のTaが好ましい。

30

【0015】

本発明の第2の全固体型リチウム二次電池は、正極活物質を有する正極と、Mg, Al, Si, In, Ag及びSnのうち少なくとも1以上の所定元素を含むリチウム合金を含む負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在し組成式 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ のZrサイトがZrとはイオン半径の異なる元素で置換され、XRDにおける(220)回折の強度を1に規格化したときの(024)回折の規格化後の強度が9.2以上のガーネット型酸化物の固体電解質と、を備えている。(024)回折の規格化後の強度が9.2を超えると、 LiO_4 (I)の四面体の酸素イオンが形成する三角形が正三角形に近づき、その三角形の面積が大きくなるため、公知のガーネット型酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (つまり $X = 2$)と比べて、伝導度が高くなり且つ活性化エネルギーも小さくなる。例えば、AがNbの場合、伝導度が $2.5 \times 10^{-4} S cm^{-1}$ 以上、活性化エネルギーが $0.34 eV$ 以下になる。したがって、この酸化物を全固体型リチウム二次電池に用いた場合、

40

50

リチウムイオンが伝導しやすくなるため、電池の出力が向上する。また、活性化エネルギーが小さい、つまり温度に対する伝導度の変化の割合が小さいため、電池の出力が安定する。また、(024)回折の規格化後の強度が10.0以上であれば、伝導度がより高く、活性化エネルギーがより低くなるため、より好ましい。更に、(024)回折の規格化後の強度が10.2以上であれば、伝導度がほぼ極大、活性化エネルギーがほぼ極小となるため、一層好ましい。なお、Zrとはイオン半径の異なる元素としては、Sc, Ti, V, Y, Nb, Hf, Ta, Al, Si, Ga及びGeからなる群より選ばれた1種類以上の元素が挙げられ、このうち、NbやNbとイオン半径が同等のTaが好ましい。

【0016】

ここで、ガーネット型酸化物は、主としてガーネット型の構造を有していればよく、例えば、固体電解質として他の構造が一部含まれていたり、例えばX線回折のピーク位置がシフトしているなどガーネットからみて歪んだ構造を含むものとしてもよい。また、組成式で示しているが、固体電解質には他の元素や構造などが一部含まれていてもよい。

【0017】

本発明の第1及び第2の全固体型リチウム二次電池において、固体電解質層と正極との間にポリマー電解質層が介在していてもよい。こうすれば、固体電解質層と正極との密着性が向上するため、電池特性が良好になる。

【0018】

本発明の第1及び第2の全固体型リチウム二次電池において、正極に含まれる正極活物質としては、遷移金属元素を含む硫化物や、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物などを用いることができる。具体的には、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 などの遷移金属硫化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウムマンガン複合酸化物、 $LiCoO_2$ などのリチウムコバルト複合酸化物、 $LiNiO_2$ などのリチウムニッケル複合酸化物、 $LiMnCoO_4$ などのリチウムマンガンコバルト複合酸化物、 $LiFeO_2$ などのリチウム鉄複合酸化物、 $LiFePO_4$ などのリチウム鉄リン酸化合物、 LiV_2O_2 などのリチウムバナジウム複合酸化物、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物などを用いることができる。

【0019】

本発明の第1及び第2の全固体型リチウム二次電池において、正極を作製する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、気相法や固相法を採用することができる。気相法としては、PLD(パルスレーザー堆積)やスパッタリング、蒸着、CVD(MO-CVDなどを含む)などが挙げられる。固相法としては、焼結法やゾルゲル法、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、スラリーキャスト法、粉体の圧着などが挙げられる。ドクターブレード法などでスラリーを作製する場合、その溶媒としては例えばトルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、エタノールやプロパノールなどのアルコール系溶媒を用いることができる。また、スラリーに樹脂バインダーを添加する場合、その樹脂バインダーとしては例えばポリビニル系高分子樹脂を用いることができる。また、粉体の圧着により二次電池を作製する場合、正極活物質と固体電解質とが粉末であってもよいし、固体電解質が固形物で正極活物質が粉末であってもよいし、固体電解質が粉末で正極活物質が固形物であってもよい。

【0020】

本発明の第1及び第2の全固体型リチウム二次電池において、負極は、Mg, Al, Si, In, Ag及びSnのうち少なくとも1以上の所定元素を含むリチウム合金を含む負極活物質を有している。このリチウム合金のうち、Alを含むものやInを含むものなどがより好ましい。特に、Inを含むものでは、添加されている原子数がより少なくても、固体電解質と負極との界面抵抗をより低減することができ、好ましい。また、負極は、リチウム合金が10重量%以上30重量%以下の範囲で所定元素を含むものとするのが好ましく、15重量%以上25重量%以下の範囲で所定元素を含むものとするのが好ましく、20重量%の所定元素を含むものとするのが更に好ましい。含まれる所定元素が10重量%以上では界面抵抗をより低減することができ、30重量%以下ではリチウム合金の均一性をより高めることができ、好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 及び第 2 の全固体型リチウム二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、こうした全固体型リチウム二次電池を複数直列に接続して電気自動車用電源としてもよい。電気自動車としては、例えば、電池のみで駆動する電池電気自動車や内燃機関とモータ駆動とを組み合わせたハイブリッド電気自動車、燃料電池で発電する燃料電池自動車等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 1 及び第 2 の全固体型リチウム二次電池の構造は、特に限定されないが、例えば図 1 や図 2 に示す構造が挙げられる。図 1 の全固体型リチウム二次電池 2 0 は、ガーネット型酸化物からなる固体電解質層 1 0 と、この固体電解質層 1 0 の片面に形成された正極 1 2 と、この固体電解質層 1 0 のもう片面に形成された負極 1 4 とを有する。このうち、正極 1 2 は、固体電解質層 1 0 に接する正極活物質層 1 2 a (正極活物質を含む層) とこの正極活物質層 1 2 a に接する集電体 1 2 b とからなり、負極 1 4 は、固体電解質層 1 0 に接する負極活物質層 1 4 a (負極活物質を含む層) とこの負極活物質層 1 4 a に接する集電体 1 4 b とからなる。この全固体型リチウム二次電池は、気相法により作製してもよいし、固相法により作製してもよいし、気相法と固相法とを組み合わせる作製してもよい。例えば、ブロック状の固体電解質層 1 0 の両面に気相法か固相法かその両方の手法を適宜組み合わせる正極・負極を積層してもよいし、負極側の集電体 1 4 b の上に気相法か固相法かその両方の手法を適宜組み合わせる負極活物質層 1 4 a、固体電解質層 1 0、正極活物質層 1 2 a 及び正極側の集電体 1 2 b をこの順に積層してもよい。一方、図 2 の全固体型リチウム二次電池 2 0 は、ガーネット型酸化物からなる固体電解質層 1 0 と、この固体電解質層 1 0 の片面にポリマー電解質層 1 6 を介して形成された正極 1 2 と、この固体電解質層 1 0 のもう片面に形成された負極 1 4 とを有する。このうち、正極 1 2 は、正極活物質層 1 2 a と集電体 1 2 b とからなり、負極 1 4 は、負極活物質層 1 4 a と集電体 1 4 b とからなる。この全固体型リチウム二次電池 2 0 を作製するには、例えば、片面に正極活物質層 1 2 a を積層した集電体 1 2 b を用意し、正極活物質層 1 2 a の上にゲル状のポリマー電解質を塗布したあと、固体電解質層 1 0 を挟み込んで作製してもよい。

【 0 0 2 3 】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【 0 0 2 4 】

[ガーネット型酸化物の作製]

ガーネット型酸化物 $Li_{5+x}La_3(Zr_x, Nb_{2-x})O_{12}$ ($x = 0 \sim 2$) は、 Li_2CO_3 、 $La(OH)_3$ 、 ZrO_2 、および Nb_2O_5 を出発原料に用いて合成を行った。ここで、実験例 1 ~ 7 の x の値は、それぞれ $x = 0, 1.0, 1.5, 1.625, 1.75, 1.825, 2.0$ とした (表 1 参照)。はじめに、出発原料を化学量論比になるように秤量し、エタノール中にて遊星ボールミル (300 rpm / ジルコニアボール) で 1 時間、混合・粉碎を行った。出発原料の混合粉末をボールとエタノールから分離したのち、 Al_2O_3 製のるつぼ中にて、950、10 時間大気雰囲気中で仮焼を行った。その後、本焼結での Li の欠損を補う目的で、仮焼した粉末に、 $Li_{5+x}La_3(Zr_x, Nb_{2-x})O_{12}$ ($x = 0 \sim 2$) の組成中の Li 量に対して Li 換算で 10 at. % になるように Li_2CO_3 を過剰添加した。この混合粉末を、混合のためエタノール中にて遊星ボールミル (300 rpm / ジルコニアボール) で 1 時間処理した。得られた粉末を再び 950、10 時間大気雰囲気中の条件下で再度仮焼した。その後、成型したのち、1200、36 時間大気中の条件下で本焼結を行い、試料 (実験例 1 ~ 7) を作製した。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

実験例1	X=0	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$
実験例2	X=1.0	$\text{Li}_6\text{La}_3(\text{Zr}_1, \text{Nb}_1)\text{O}_{12}$
実験例3	X=1.5	$\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.5}, \text{Nb}_{0.5})\text{O}_{12}$
実験例4	X=1.625	$\text{Li}_{6.625}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.625}, \text{Nb}_{0.375})\text{O}_{12}$
実験例5	X=1.75	$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.75}, \text{Nb}_{0.25})\text{O}_{12}$
実験例6	X=1.825	$\text{Li}_{6.875}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.875}, \text{Nb}_{0.125})\text{O}_{12}$
実験例7	X=2.0	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

10

【 0 0 2 6 】

[ガーネット酸化物の物性の測定及び結果]

1. 相対密度

電子天秤にて測定した乾燥重量をノギスを用いて測定した実寸から求めた体積で除算することにより、各試料の測定密度を算出した。また、理論密度を算出し、測定密度を理論密度で除算し100を乗算した値を相対密度(%)とした。実験例1~7の相対密度は、88~92%であった。

20

【 0 0 2 7 】

2. 相及び格子定数

各試料の相及び格子定数は、XRDの測定結果から求めた。XRDの測定は、XRD測定器(ブルカー(Burker)製、D8ADVANCE)を用いて、試料粉末をCuK α 、2 θ : 10~120 $^\circ$ 、0.01 $^\circ$ step/1sec.の条件で測定した。結晶構造解析は、結晶構造解析用プログラム: Rietan-2000(Mater. Sci. Forum, p321-324(2000), 198)を用いて解析を行った。代表例として実験例1, 3, 5, 7つまり $\text{Li}_{5+X}\text{La}_3(\text{Zr}_X, \text{Nb}_{2-X})\text{O}_{12}$ (X=0, 1.5, 1.75, 2)のXRDパターンを図3に示す。図3から、各試料は不純物を含まず単相であることがわかる。また、実験例1~3, 5~7につき、XRDパターンより求めた格子定数のX値依存性を図4に示す。図4から、Zrの割合が増えるほど格子定数が増大することがわかる。これは、Zr $^{4+}$ のイオン半径($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.79$)がNb $^{5+}$ のイオン半径($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.69$)よりも大きいためである。格子定数が連続的に変化していることから、NbはZrサイトに置換されていると考えられる(全率固溶が可能と考えられる)。

30

【 0 0 2 8 】

3. 伝導度

伝導度は、恒温槽中にてACインピーダンスアナライザーを用い(周波数: 0.1Hz~1MHz、振幅電圧: 100mV)、ナイキストプロットの円弧より抵抗値を求め、この抵抗値から算出した。ACインピーダンスアナライザーで測定する際のブロッキング電極にはAu電極を用いた。Au電極は市販のAuペーストを850 $^\circ\text{C}$ 、30分の条件で焼き付けることで形成した。実験例1~7つまり $\text{Li}_{5+X}\text{La}_3(\text{Zr}_X, \text{Nb}_{2-X})\text{O}_{12}$ (X=0~2)の25 $^\circ\text{C}$ での伝導度のX値依存性を図5に示す。図5から、伝導度は、Xが1.4<X<2のとき、公知の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (つまりX=2、実験例7)に比べて高くなり、Xが1.6<X<1.95のとき、実験例7に比べて一段と高くなり、Xが1.65<X<1.9の範囲のとき、ほぼ極大値($6 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ 以上)を取ることがわかる。上記1.で述べたとおり、各試料の相対密度は88~92%であったことから、

40

50

伝導度がX値に応じて変化するのは、密度による影響ではないと考えられる。

【0029】

ここで、ニオブを適量添加することで、伝導度が向上した理由について考察する。ガーネット型酸化物の結晶構造には、図6に示すように、リチウムイオンが酸素イオンと4配位してなる四面体の LiO_4 (I)と、リチウムイオンが酸素イオンと6配位してなる八面体の LiO_6 (II)と、ランタンイオンが酸素イオンと8配位してなる十二面体の LaO_8 (I)と、ジルコニウムイオンが酸素イオンと6配位してなる八面体の ZrO_6 とが含まれている。この結晶構造の全体像を図7(a)に示す。この図7(a)の結晶構造では、六面体の LiO_6 (II)は八面体の ZrO_6 と十二面体の LaO_8 とによって囲まれているため見えない状態となっている。図7(b)は、図7(a)の結晶構造から LiO_8 (I)を削除して六面体の LiO_6 (II)を露出させた様子を示す。このように、6配位しているリチウムイオンは、6個の酸素イオンと、3個のランタンイオンと、2個のジルコニウムイオンに囲まれた位置にあり、恐らく、伝導性にはほとんど寄与していないと考えられる。一方、4配位しているリチウムイオンは、酸素イオンを頂点とする四面体を形成している。リートベルド(Rietveld)構造解析より求めた LiO_4 (I)四面体構造の変化を図8に示す。 LiO_4 (I)四面体を形成する酸素イオン間距離は二つの長さがある。ここでは長尺の二辺をa、短尺の一辺をbとする。図8(a)に示すように、長尺の辺aは、Nbの置換量によらずほとんど一定の値を示すのに対し、短尺の辺bは、Nbを適量置換することで長くなっている。つまり、酸素イオンが形成する三角形はNbを適量置換することで、正三角形に近付きつつ面積は増大している(図8(b)参照)。このことから、適量のNbをZrと置換すると、伝導するリチウムイオン周りの構造(酸素イオンが形成している四面体)が最適となり、リチウムイオンの移動を容易にする効果があると考えられる。なお、Zrと置換する元素は、Nb以外の元素、たとえばSc, Ti, V, Y, Hf, Taなどであっても、同様の構造変化が見込まれることから、同様の効果が得られる。

【0030】

ここで、XRDの回折ピークの強度は、 LiO_4 (I)四面体構造を反映して変化する。すなわち、ZrサイトをNbで置換することにより LiO_4 (I)四面体をなす三角形が上述したように変化するため、当然、XRDの各回折ピークの強度比も変化するのである。実験例1~3, 5, 7の各試料の(220)回折の強度を1に規格化したときの各回折の規格化後強度のX値依存性を図9に示す。代表的なピークとして(024)回折の規格化後強度に注目する(図10参照)。(024)回折に関して言えば、公知の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (つまりX=2、実験例7)に比べて伝導度が高くなる $1.4 < X < 2$ に対応する規格化後強度は9.2以上であり、一段と伝導度が高くなる $1.6 < X < 1.95$ に対応する規格化後強度は10.0以上であり、伝導度がほぼ極大値を取る $1.65 < X < 1.9$ に対応する規格化後強度は10.2以上であることがわかる。

【0031】

4. 活性化エネルギー(Ea)

活性化エネルギー(Ea)はアレニウス(Arrhenius)の式： $\sigma = A \exp(-E_a/kT)$ (σ :伝導度、A:頻度因子、k:ボルツマン定数、T:絶対温度)を用い、アレニウスプロットの傾きより求めた。代表例として実験例1~7の $\text{Li}_{5+X}\text{La}_3(\text{Zr}_X, \text{Nb}_{2-X})\text{O}_{12}$ (X=0~2)の伝導度の温度依存性(アレニウスプロット)を図11に示す。図11には、併せてLiイオン伝導性酸化物の中でも特に高い伝導度を示すガラスセラミックス $\text{Li}_{1+X}\text{Ti}_2\text{Si}_X\text{P}_{3-X}\text{O}_{12} \cdot \text{AlPO}_4$ (オハラ電解質、X=0.4)と $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)の伝導度の温度依存性(いずれも文献値)を示す。実験例1~7につき、アレニウスプロットより求めた活性化エネルギーEa(25℃)のX値依存性を図12に示す。図12から、Xが $1.4 < X < 2$ のとき、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (つまりX=2、実験例7)より低い活性化エネルギーEa(つまり0.34 eV未満)を示すことから、広い温度域で伝導度が安定した値をとるといえる。また、Xが $1.5 < X < 1.9$ のときには活性化エネルギーが0.32 eV以下となり

10

20

30

40

50

、特にXが1.75のときに極小値0.3 eVとなった。0.3 eVという値は既存のLiイオン伝導性酸化物中で最も低い値と同等の値である(オハラ電解質: 0.3 eV、LAGP: 0.31 eV)。

【0032】

5. 化学的安定性

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (つまり $X = 1.75$ 、実験例5)の室温大気中での化学的安定性を調べた。具体的には、大気中に放置した $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の伝導度の経時変化(0~7日)の有無を確認することで行った。その結果を図13に示す。バルクの抵抗成分が大気中に放置していた時間によらず一定であることから、ガーネット型酸化物は室温大気中でも安定と言える。

10

【0033】

6. 電位窓

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (つまり $X = 1.75$ 、実験例5)の電位窓を調べた。電位窓は、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ のバルクペレットの片面に金を、もう片面にLiメタルを貼り付け、0~5.5 V(対 Li^+)および-0.5 V~9.5 V(対 Li^+)の範囲で電位をスイープ(1 mV/sec.)させることで調べた。その測定結果を図14に示す。電位を0~5.5 Vの範囲で走査しても、電流は全く流れなかった。このことから $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ は0~5.5 Vの範囲で安定と言える。走査する電位を-0.5~9 Vに広げると、0 Vを境にして、酸化・還元電流が流れた。これはリチウムの酸化・還元起因と思われる。また、約7 V以上でわずかに酸化電流が流れ始めた。しかし、流れる酸化電流量が非常に微弱であること、目視で色に変化が無いことなどから、流れる酸化電流は電解質の分解ではなく、セラミックス中に含まれている微量の不純物や粒界の分解が原因だと考えている。

20

【0034】

[対称セルの作製・評価方法]

固体電解質と電極との界面抵抗について検討した。図15は、対称セル30の説明図である。この対称セル30は、ガーネット型酸化物である固体電解質10を、同一組成の電極11(負極)で挟んだ構造を有している。この対称セルによれば、組成の異なる正極による界面抵抗への影響を抑制することができ、より正確に負極の評価を行うことができる。ここでは、電極11を固体電解質10に押圧して固定してこの対称セル30を作製した。界面抵抗の測定は、交流インピーダンス法にて行った。交流インピーダンス測定は、振幅を100 mV、走査周波数を $10^6 \sim 10^{-1}$ Hzの条件とし、対称セル作製直後(Imp0と称する)、サイクリックボルタノメトリー(CV)操作1分後(Imp1と称する)、CV終了1時間後(Imp2と称する)、CV終了12時間後(Imp3と称する)の合計4回行った。測定は全て25℃で行った。このCV操作は、電圧範囲を-0.5~0.5 V、レートを1 mV/s、サイクル数を3回の条件として行った。

30

【0035】

[実験例8~12]

ガーネット型酸化物 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ (つまり $X = 1.75$ 、実験例5)を固体電解質10とする対称セル10を作製した。上述した対称セル30において、電極11としてAlを10重量%含むリチウム合金を用いて作製した対称セル30を実験例8とした。また、電極11としてAlを20重量%含むリチウム合金を用いて作製した対称セル30を実験例9とした。また、電極11としてInを10重量%含むリチウム合金を用いて作製した対称セル30を実験例10とした。また、電極11としてInを20重量%含むリチウム合金を用いて作製した対称セル30を実験例11とした。また、電極11として純リチウム金属を用いて作製した対称セル30を実験例12とした。

40

【0036】

[対称セルの評価結果]

ガーネット型酸化物の両側にLiIn(20重量%)合金を貼り合わせた対称セル(実験例11)のCV操作の結果を図16に示す。図16より、0 Vを中心に対称的なプロフ

50

ファイルが得られていることから、同程度の酸化・還元電流が流れることがわかった。これより、CV操作により、LiIn(20重量%)合金でリチウムイオンの挿入・脱離が可逆的に行われていることがわかった。次に、LiIn(20重量%)合金/ガーネット型酸化物の対称セル(実験例11)のCV操作前後での交流インピーダンス測定の結果(Imp0~3)を図17に示す。図17のインピーダンスプロットにより、一連の測定で、ガーネット型酸化物の抵抗は変化しないが、CV操作後には、LiIn(20重量%)合金/ガーネット型酸化物の界面抵抗が小さくなることがわかった。実験例8~12のインピーダンスプロットより求めた界面の面抵抗率の時間依存性を図18、表2に示す。全てのリチウム合金の組成で、純リチウム金属に較べて界面の抵抗率が減少することがわかった。また、LiAl合金に較べてLiIn合金の方が界面抵抗率が低いことがわかった。表2に示すように、電池の充放電時の状態に最も近いと考えられるCV操作1分後においては、LiIn(10重量%)合金の界面抵抗率がLiIn(20重量%)合金の界面抵抗率よりもわずかに小さい。しかし、LiIn(10重量%)合金は、CV操作後に界面抵抗が徐々に増大する傾向を示した。これは、LiAl(10重量%)合金でも同様であった。このことから、時間に対する安定性の観点から、ガーネット型酸化物の負極材料には、LiIn(20重量%)合金が最も適していると推察された。

【0037】

【表2】

	負極組成	界面抵抗/ Ωcm^2			
		CV操作前	CV操作1分後	CV操作1時間後	CV操作12時間後
実験例8	LiAl(10重量%)合金	2300	3300	5300	
実験例9	LiAl(20重量%)合金	2900	2200	2800	2900
実験例10	LiIn(10重量%)合金	2200	1400	1700	2700
実験例11	LiIn(20重量%)合金	2600	1500	1600	1500
実験例12	Li金属	49000	47000		110000

【0038】

実験例8~11で用いた各リチウム合金の自然電位を測定した。この自然電位の測定は、室温で電解液中にて、純リチウム金属を参照極として行った。電解液は、LiPF₆を、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶媒(体積比3:7)に1mol/L濃度で溶解したものを用いた。その結果、今回用いたリチウム合金(LiAl合金(10重量%, 20重量%)及びLiIn合金(10重量%, 20重量%))の自然電位は、0.1mV(vs. Li⁺/Li)以下であった。

【0039】

[全固体型リチウム二次電池の作製]

ガーネット型酸化物Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Nb_{0.25}O₁₂(つまりX=1.75、実験例5)を固体電解質とする全固体型リチウム二次電池を作製した。まず、実験例5のガーネット型酸化物を直径13mm、厚さ2mmのペレットとし、その片面に、PLD法(パルスレーザー堆積法)にてLiCoO₂を堆積させ、正極活物質層とした。PLD法では、Nd-YAGレーザー(λ=266nm, E~1Jcm⁻²pl s⁻¹)を用い、製膜時のチャンバ-酸素圧P_{O₂}を10Paとし、温度を常温とした。正極活物質層は直径6mm、厚さ500nmであった。その後、正極活物質層を備えたペレットを電気炉中にて500、1時間の条件(大気雰囲気)でアニール処理したのち、正極活物質層の上にAuペーストを塗布し、400、30分の条件で正極集電体であるAu金属板を焼きつけた。

正極活物質層とAu金属板とAuペーストとが正極に相当する。その後、この正極の付いたペレットをグローブボックス（Ar雰囲気）中に導入後、正極の付いていない面に負極を押し付けることで全固体型リチウム二次電池を完成した。負極活物質として純リチウム金属を用いたものを実験例13とし、負極活物質としてLiIn（20重量%）合金を用いたものを実験例14とした。

【0040】

[全固体型リチウム二次電池の充放電特性]

作製した二次電池をグローブボックス（Ar雰囲気）中にて密閉容器に入れ、シールしたリードを取り出すことで充放電測定を行った。二次電池120の開放電圧は3.0Vであった。この二次電池120を3~4.3Vの走査範囲で定電圧（スイープ速度：0.1 mV/sec）にて充放電を行った（1サイクル）。その後、電流値1μAにてスイープ電位3.0~4.4V（対Li）の範囲で充放電を行った。その結果を図19に示す。図19は、実験例13、14の充放電特性を表すグラフである。図19より、負極に純リチウム金属を用いた実験例13の二次電池では、分極（電解質及び界面抵抗による電圧損失）は500mVであった。これに対して、負極にLiIn（20重量%）合金を用いた実験例14の二次電池では、分極は150mV程度であり、界面抵抗がより低く、より優れていることが明らかとなった。

【0041】

以下に従来のリチウムイオン二次電池と本実施例の全固体型リチウム二次電池との相違点をまとめて説明する。

(1) 非水リチウムイオン二次電池との対比

非水リチウムイオン二次電池で用いる電解液は、本実施例の全固体型リチウム二次電池で用いたガーネット型酸化物と比べて高いリチウムイオン伝導度を有する。しかし、電解液は、高温（60℃）において分解による劣化や発火による危険性がある。このため高温では使用できない、もしくは、温度が上がらないよう、なんらかの冷却設備が必要である。これに対して、本実施例で用いたガーネット型酸化物は高温でも安定であり、発火の心配もない。そのため、安全性が高く、冷却設備が不要というメリットがある。また、これまでに報告されている電解液のほとんどは、高電位（4.5V以上）で分解してしまうため、高電位の正極活物質を使うのは困難である。これに対して、本実施例で用いたガーネット型酸化物は、8Vでも安定であるため（図14参照）、これまでに報告されているほぼ全ての正極活物質を利用することができる。

【0042】

(2) 硫化物系電解質を用いる全固体型リチウム二次電池との対比

硫化物系電解質（例えばLi_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.25}S₄など）の伝導度と本実施例で用いたガーネット型酸化物の伝導度との間にはほとんど差がないため、両者の間では電解質抵抗の差はほとんどない。また、硫化物系電解質の電位窓は広い（0~10V程度）という報告が多く、その点でも大きな差はない。しかし、硫化物系電解質は大気中の水分などと反応して硫化水素ガスを発生させるといった化学的安定性の点で問題があるのに対し、本実施例で用いたガーネット型酸化物はそのような問題がない。

【0043】

(3) 他の酸化物を用いる全固体型リチウム二次電池との対比

本実施例で用いたガーネット型酸化物は、従来のガーネット型酸化物に比べてリチウムイオン伝導度が数倍大きい。そのため電解質抵抗は数分の1程度に低減できる。また、従来より知られているオハラ電解質（ガラスセラミックス）は、リチウムイオン伝導度が本実施例で用いたガーネット型酸化物と同等であるが、オハラ電解質は1.5V付近で還元されて絶縁性が低下してしまうため、高電圧の電池を作製するのが困難である（例えば、現在の電池の主流であるカーボン系の負極活物質を用いることができない）。これに対して、本実施例で用いたガーネット型酸化物は8Vでも還元されることなく安定なため（図14参照）、高電圧の電池を作製することができる。

【産業上の利用可能性】

【0044】

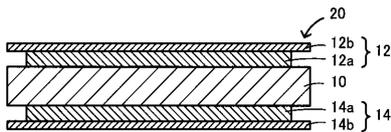
本発明は、各種産業機器の電源や家庭用機器の電源に利用可能である。例えば、燃料電池自動車やハイブリッド自動車、電気自動車などの車両搭載用電源に利用することもできるし、携帯電話やノートパソコンに代表されるモバイル機器の駆動用電源などに利用することもできる。

【符号の説明】

【0045】

10 固体電解質層、11 電極、12 正極、12a 正極活物質層、12b 集電体、14 負極、14a 負極活物質層、14b 集電体、16 ポリマー電解質層、20 全固体型リチウム二次電池、30 対称セル。

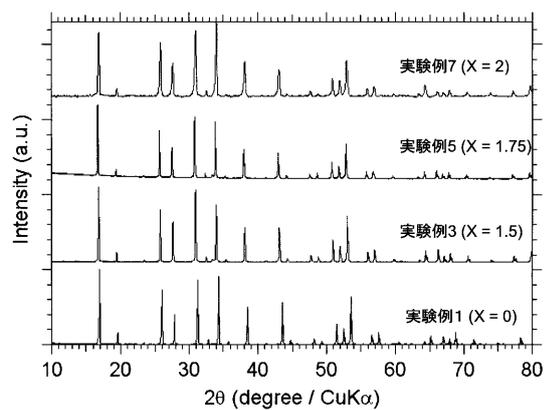
【図1】



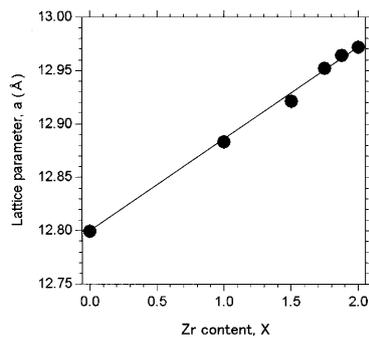
【図2】



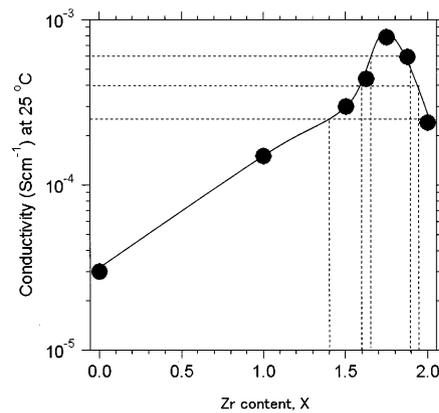
【図3】



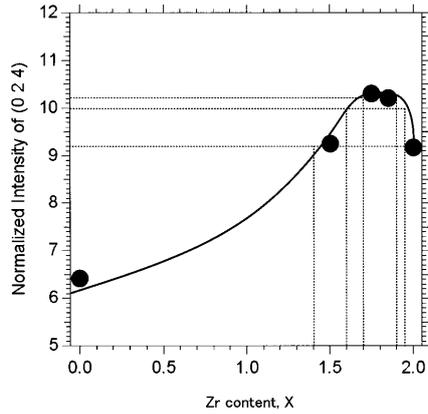
【図4】



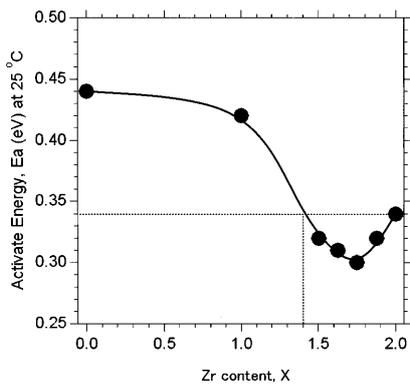
【図5】



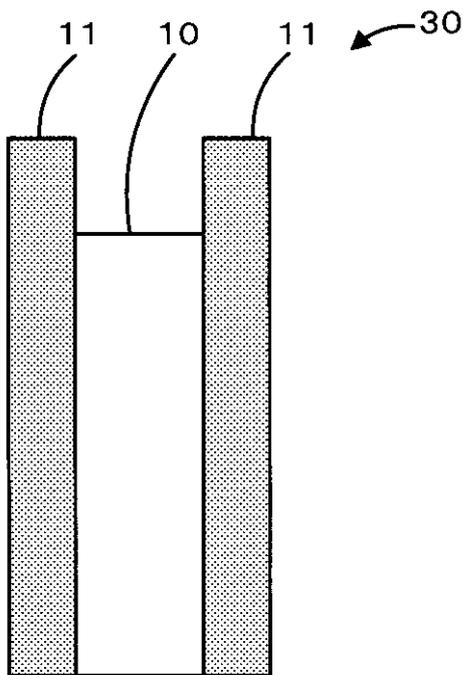
【 図 1 0 】



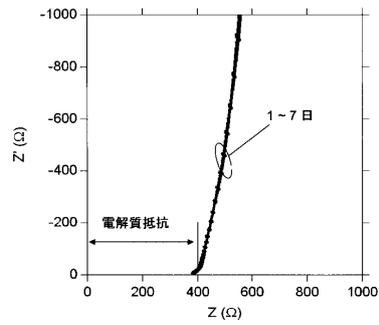
【 図 1 2 】



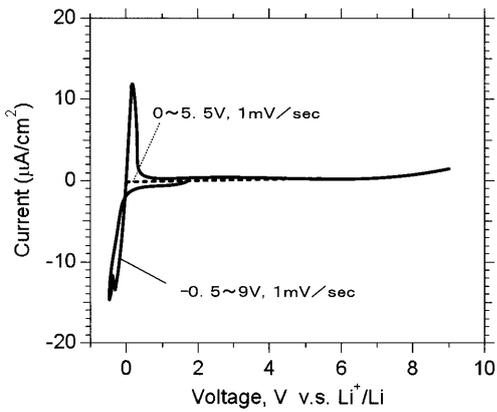
【 図 1 5 】



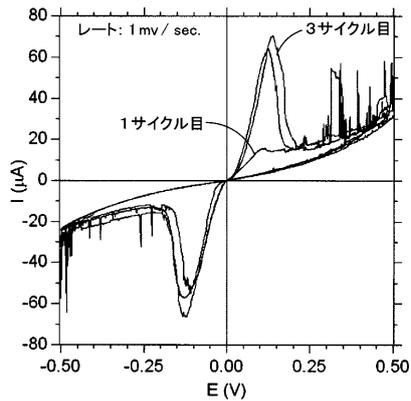
【 図 1 3 】



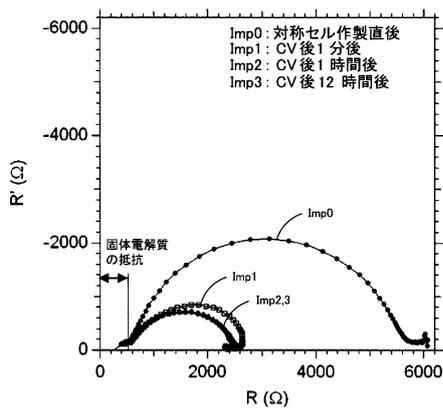
【 図 1 4 】



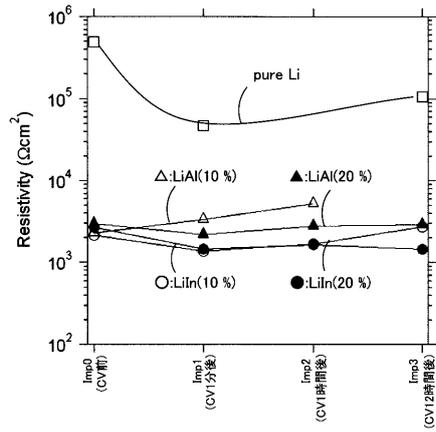
【 図 1 6 】



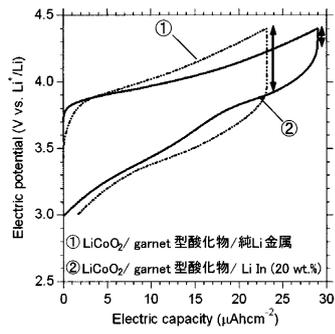
【 図 1 7 】



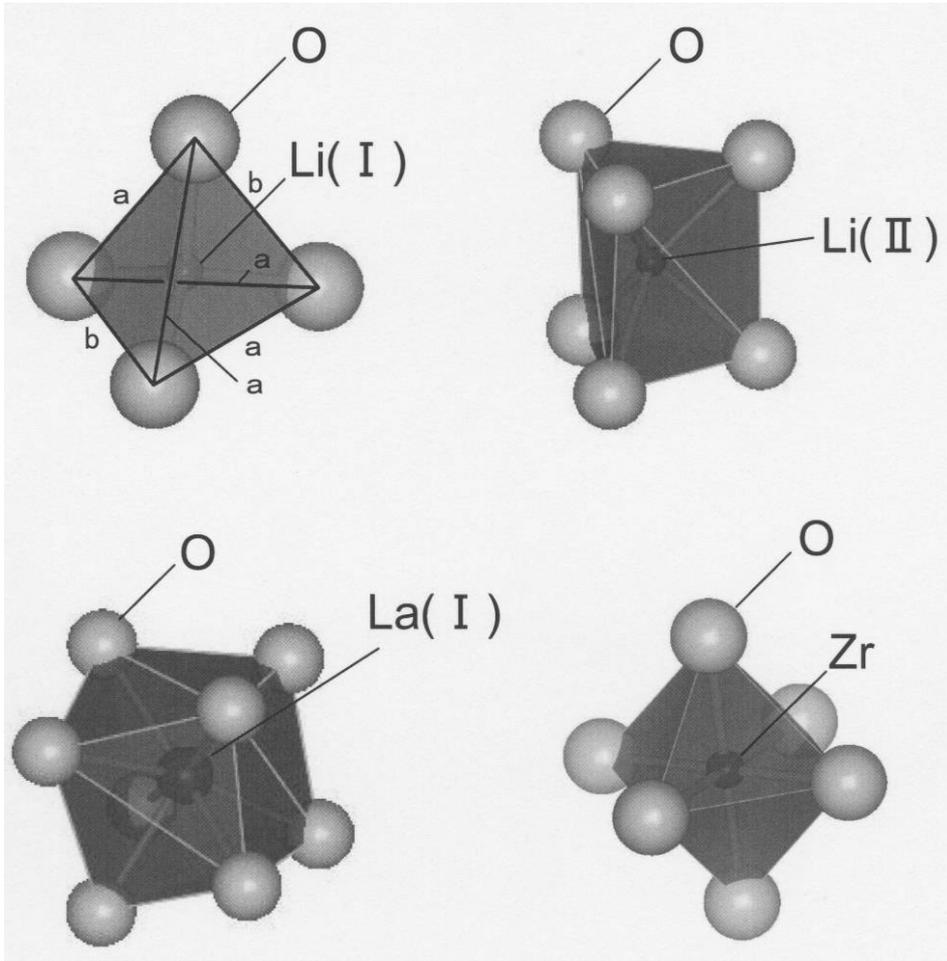
【 18 】



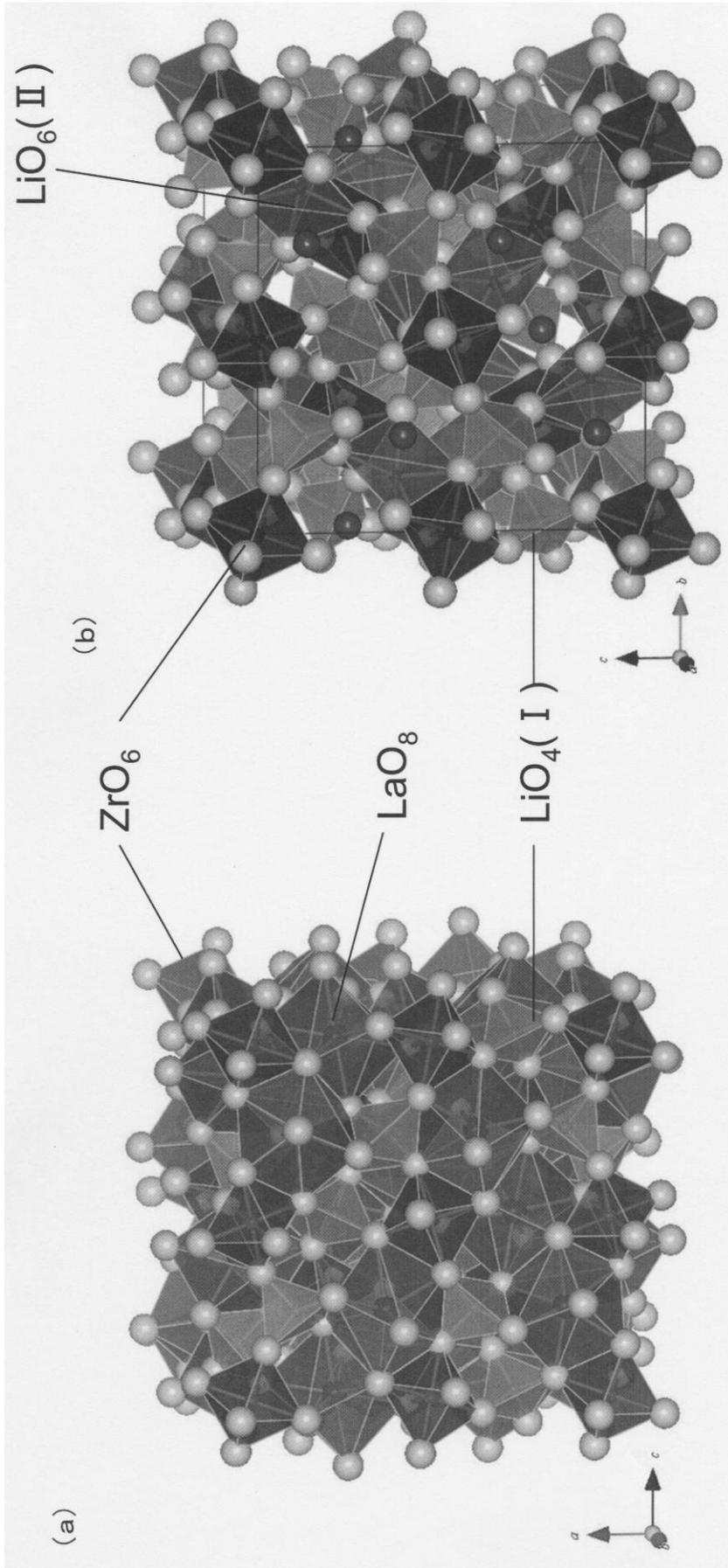
【 19 】



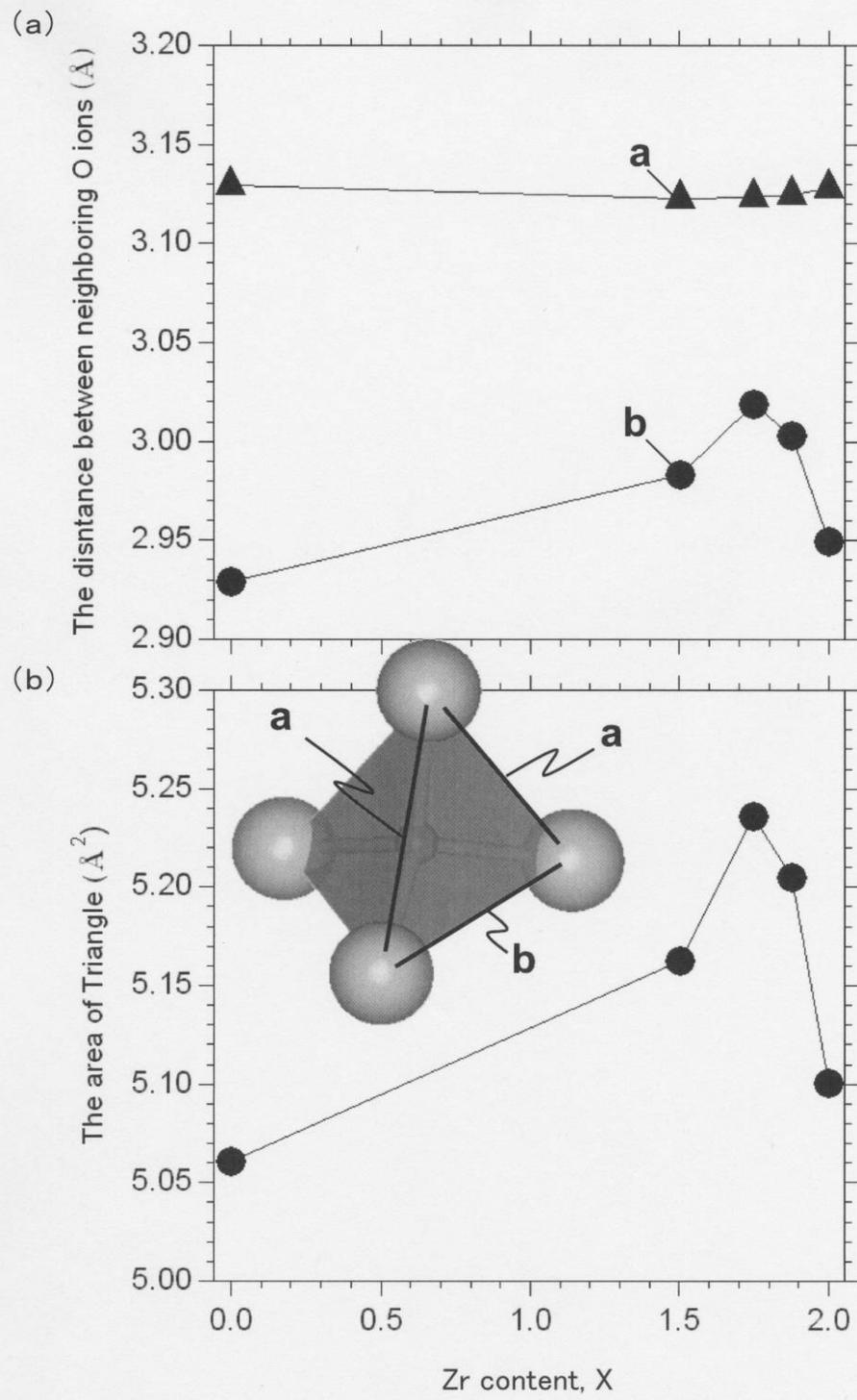
【 図 6 】



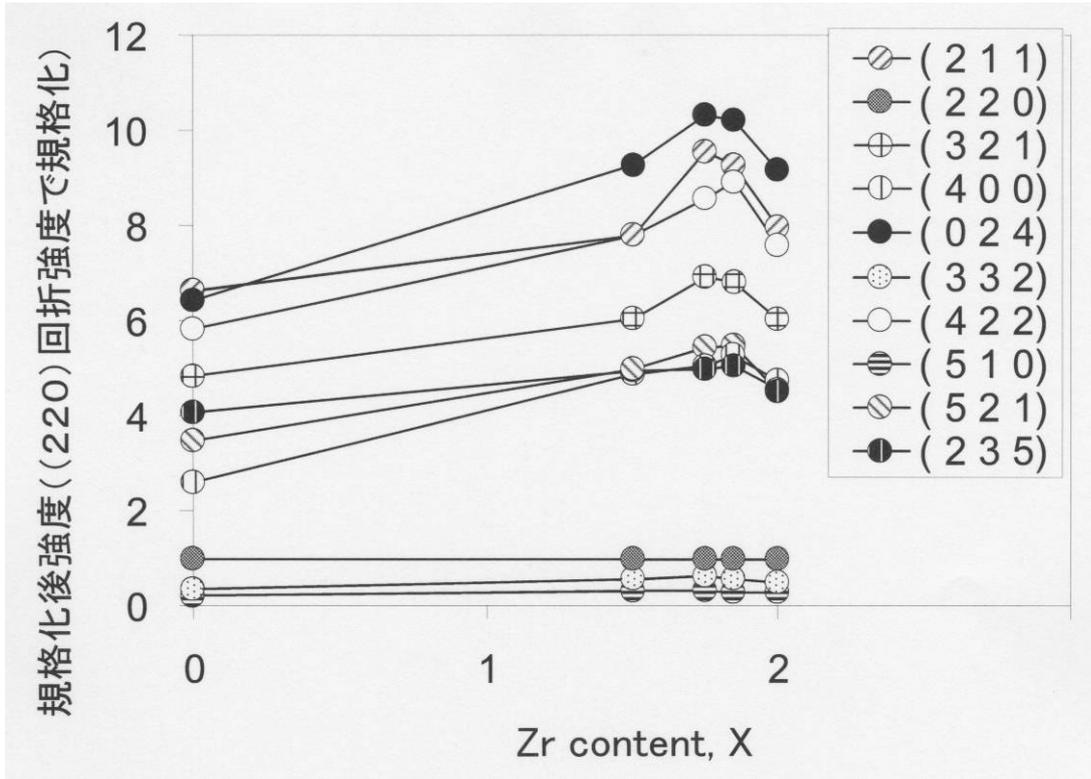
【 図 7 】



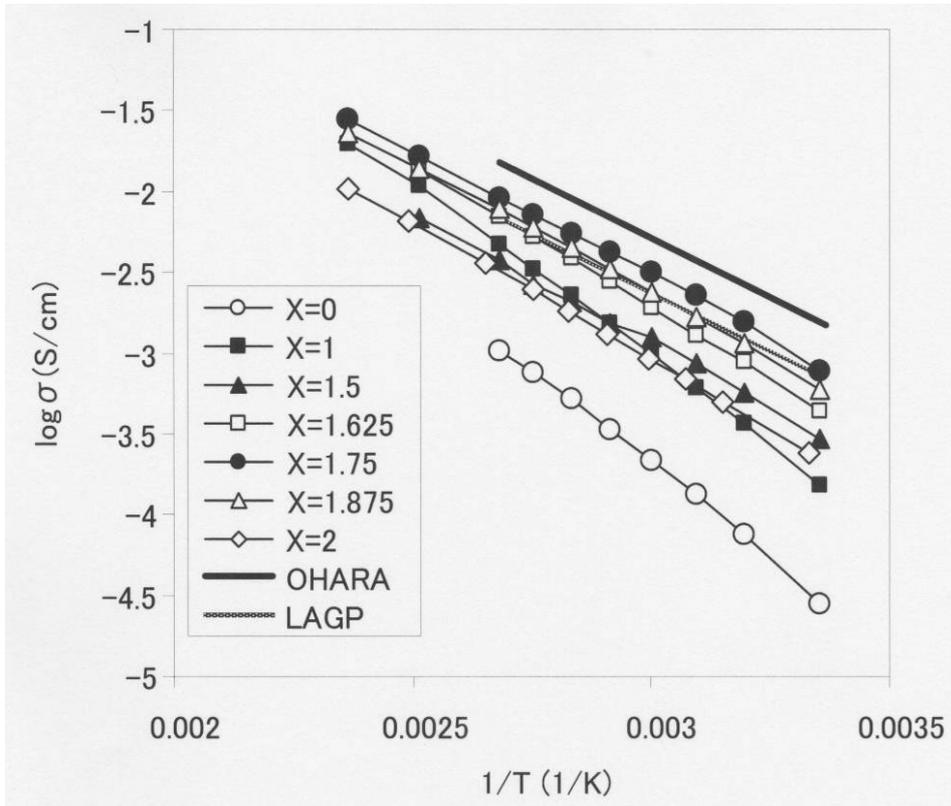
【 8 】



【 図 9 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

審査官 吉田 安子

- (56)参考文献 特開2011-051800(JP,A)
特開2011-073962(JP,A)
特開2007-227147(JP,A)
特開平07-296812(JP,A)
特開平05-047381(JP,A)
国際公開第2009/003695(WO,A1)
特開2010-272344(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562
H01M 4/40
H01M 10/052