



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I623496 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：106114545

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 02 日

(51)Int. Cl. : C01G35/00 (2006.01)

H01M10/0562(2010.01)

C30B29/22 (2006.01)

H01B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/26 日本

2016-104874

(71)申請人：國立研究開發法人產業技術總合研究所(日本) NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：濱尾尚樹 HAMAO, NAOKI (JP)；片岡邦光 KATAOKA, KUNIMITSU (JP)；秋本
順二 AKIMOTO, JUNJI (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

US 2016/0093915A1

WO 2016/068040A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：21 共 39 頁

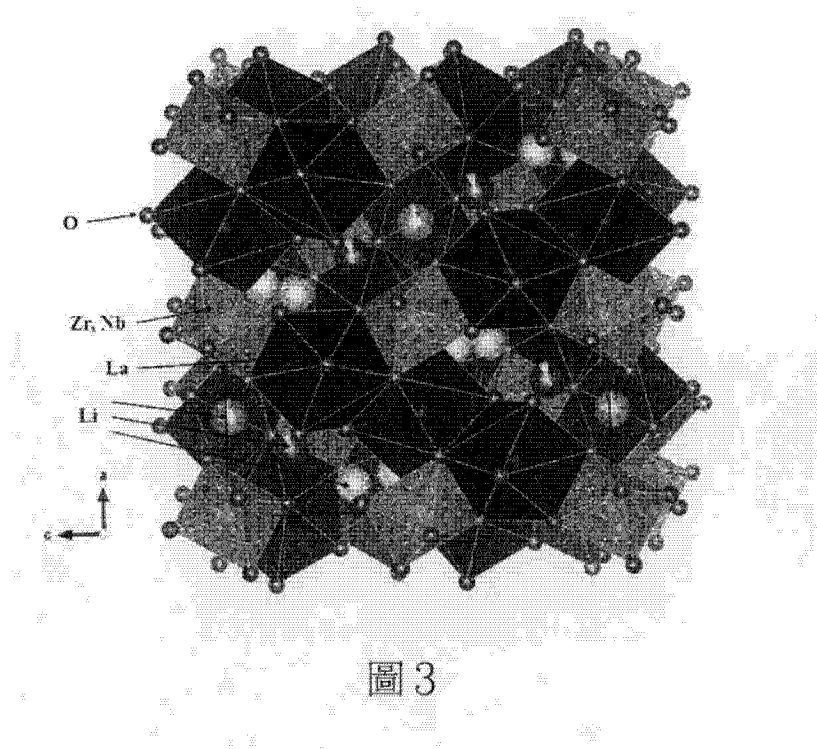
(54)名稱

低對稱石榴石關聯型構造固體電解質及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明提供一種離子傳導率高的固體電解質材料，及使用該固體電解質材料之全固態鋰離子二次電池。一種固體電解質材料，其係具有化學組成： $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)，屬於斜方晶系、採空間群 Ibca 之石榴石關聯型構造結晶體。該固體電解質材料，係鋰離子傳導率在 25°C 為 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。此外，該固體電解質材料，晶格常數為 $1.29\text{nm} \leq a \leq 1.32\text{nm}$ 、 $1.26\text{nm} \leq b \leq 1.29\text{nm}$ 、 $1.29\text{nm} \leq c \leq 1.32\text{nm}$ ，且鋰離子佔有結晶構造內之 3 個 16f 席及 1 個 8d 席。全固態鋰離子二次電池，係具有正極、負極、及固體電解質，固體電解質為該固體電解質材料所構成。

指定代表圖：



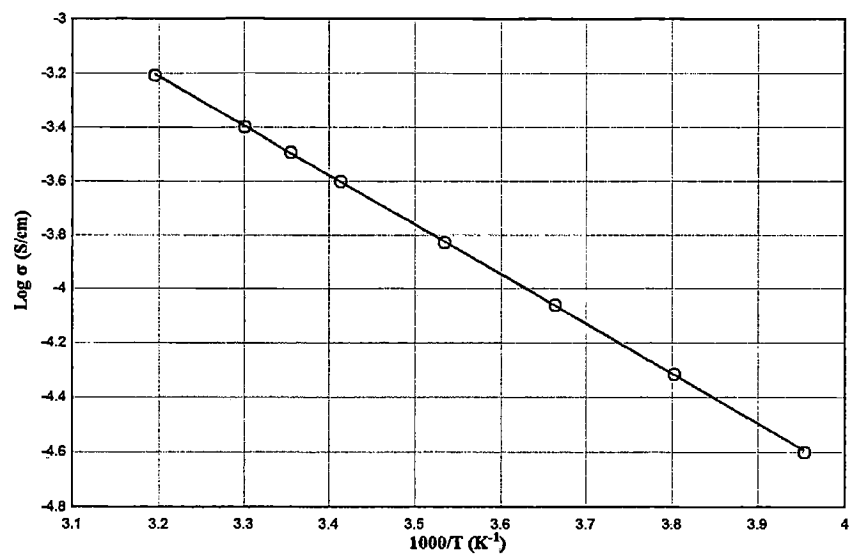


圖 5

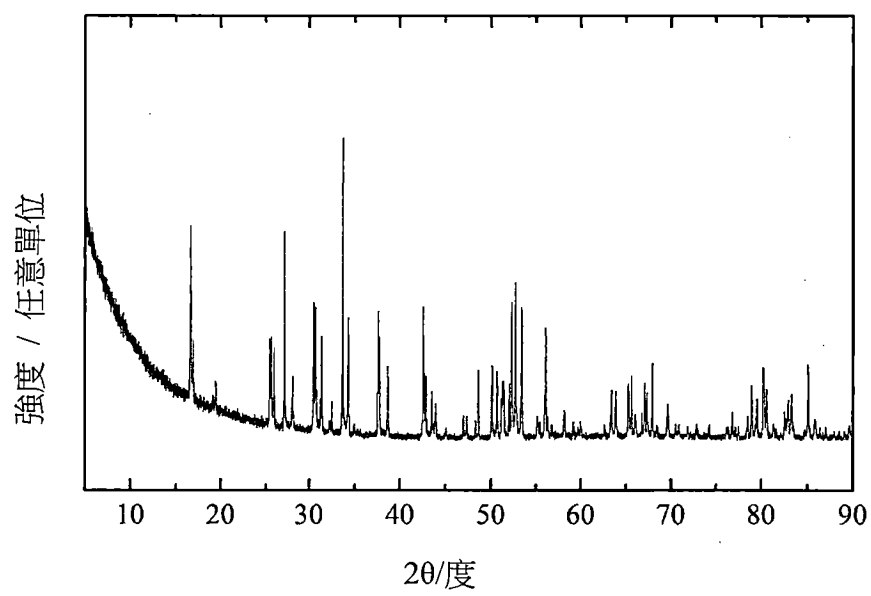


圖 6

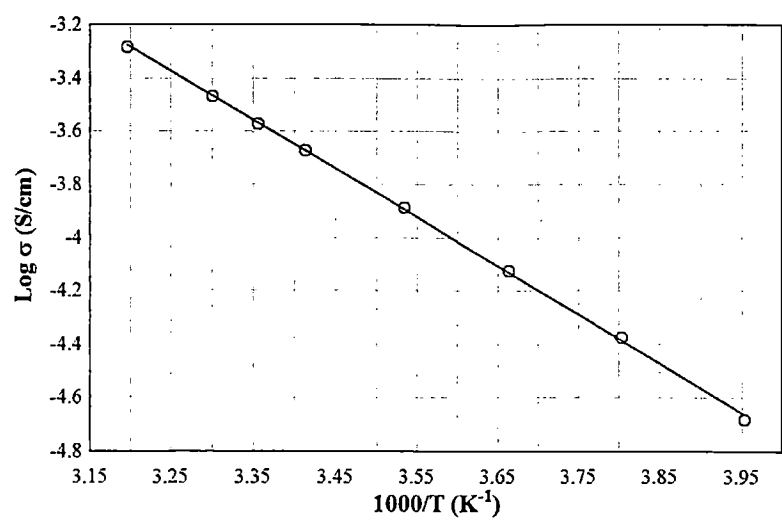


圖 1.1

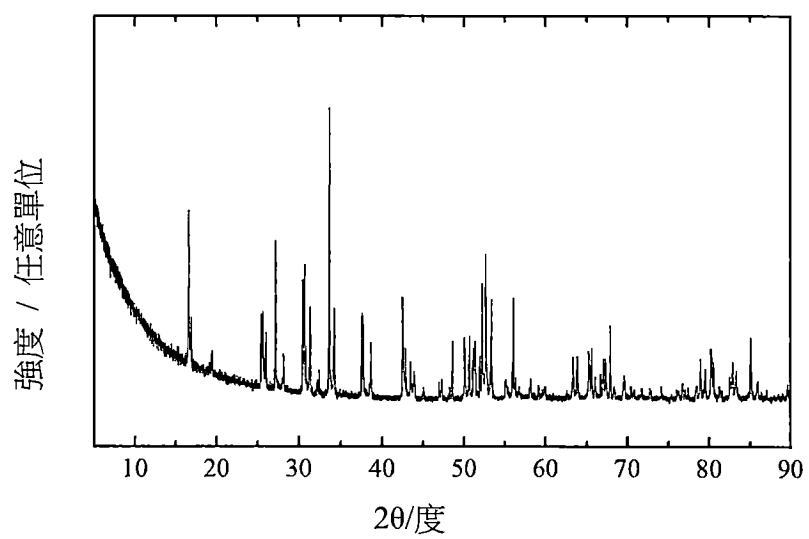


圖 1.2

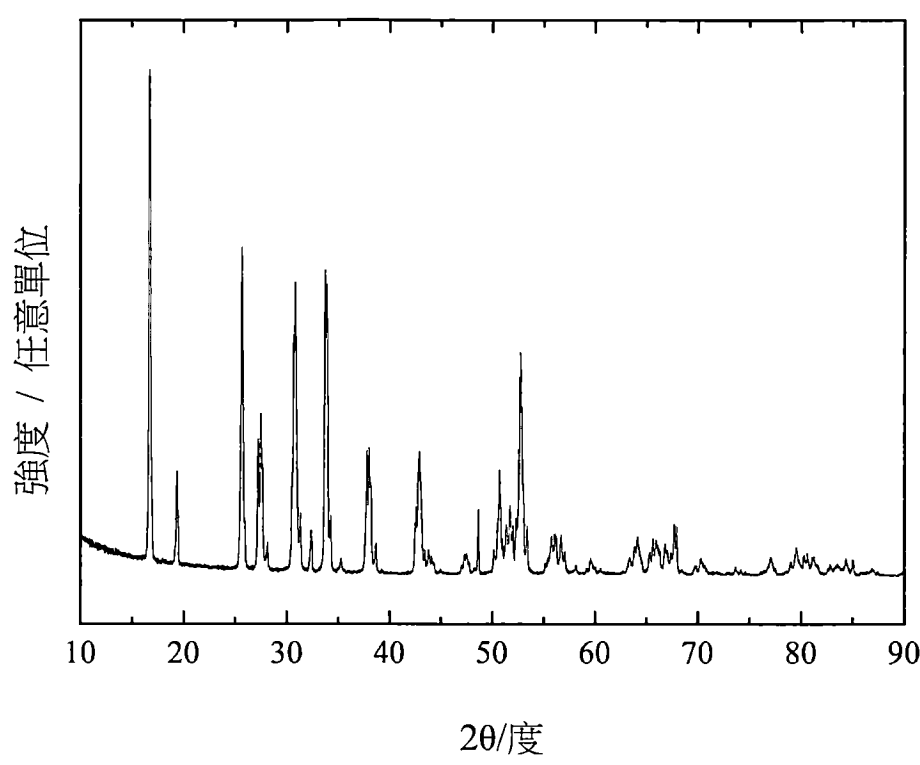


圖 1 3

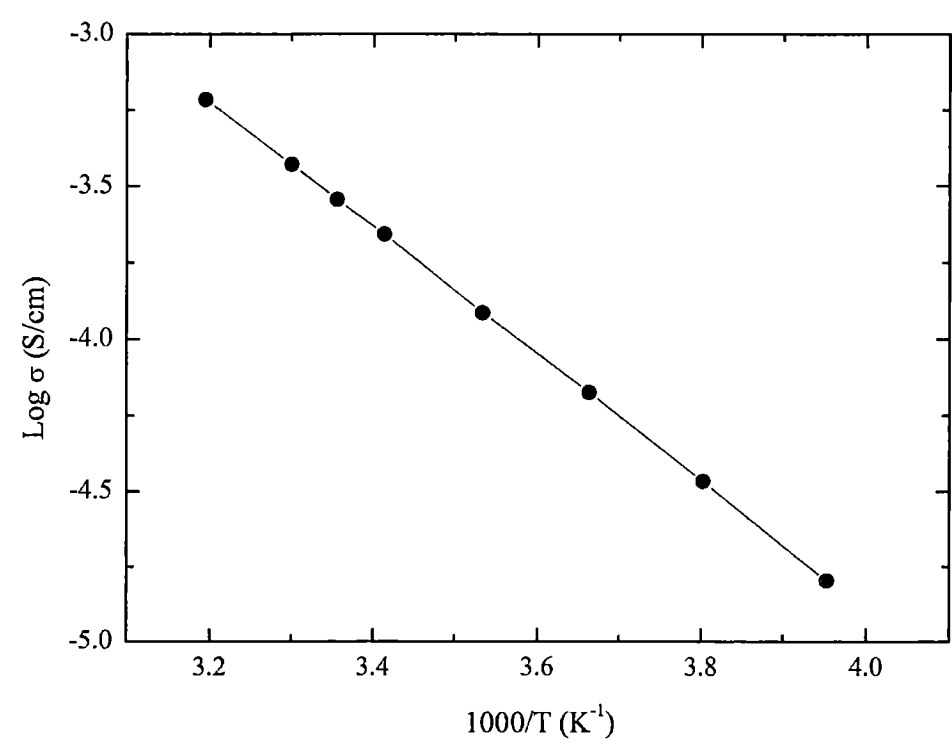


圖 1 4

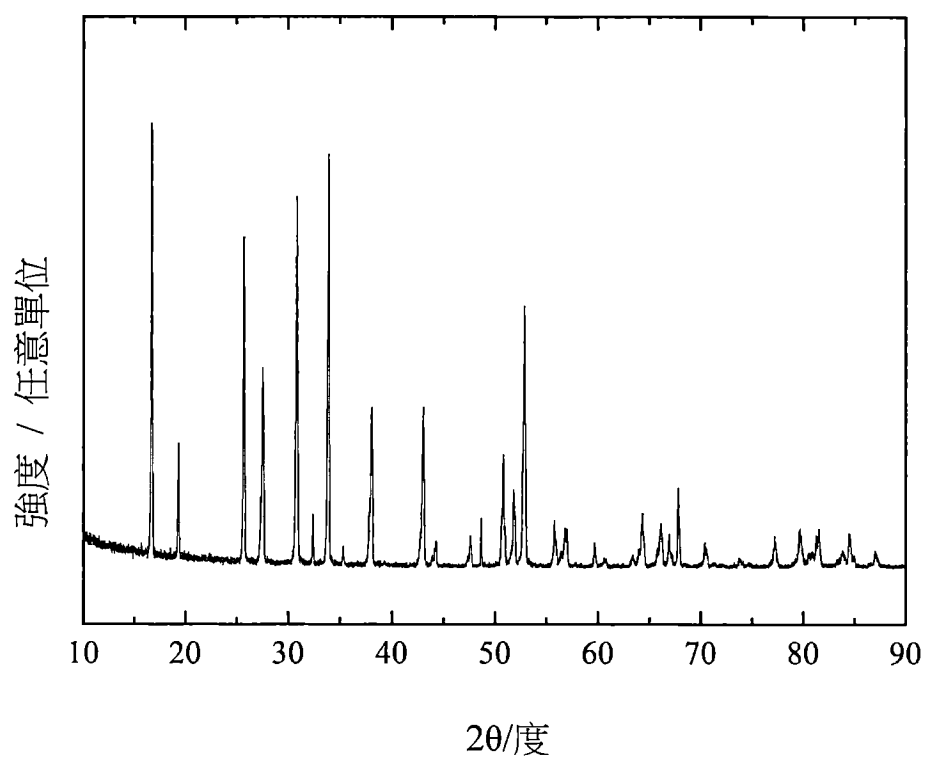


圖 1 5

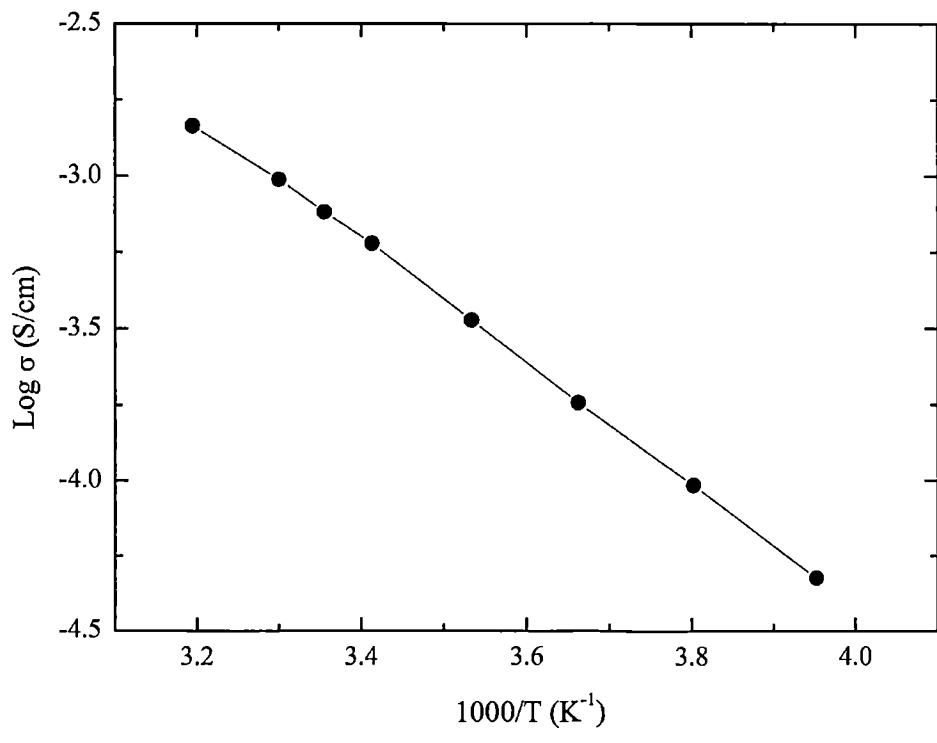


圖 1 6

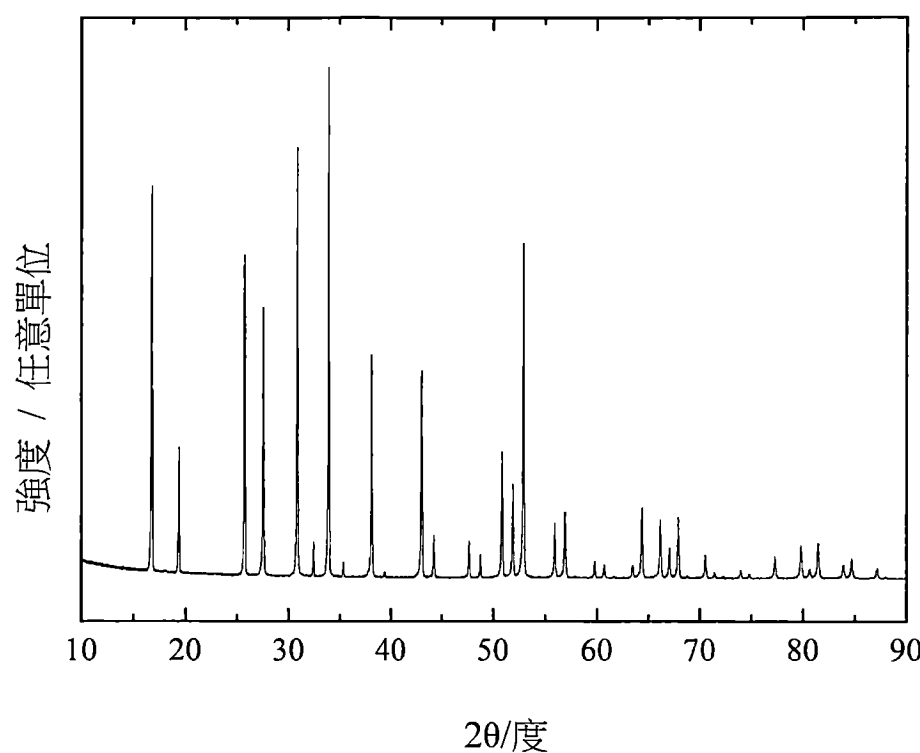


圖 1 7

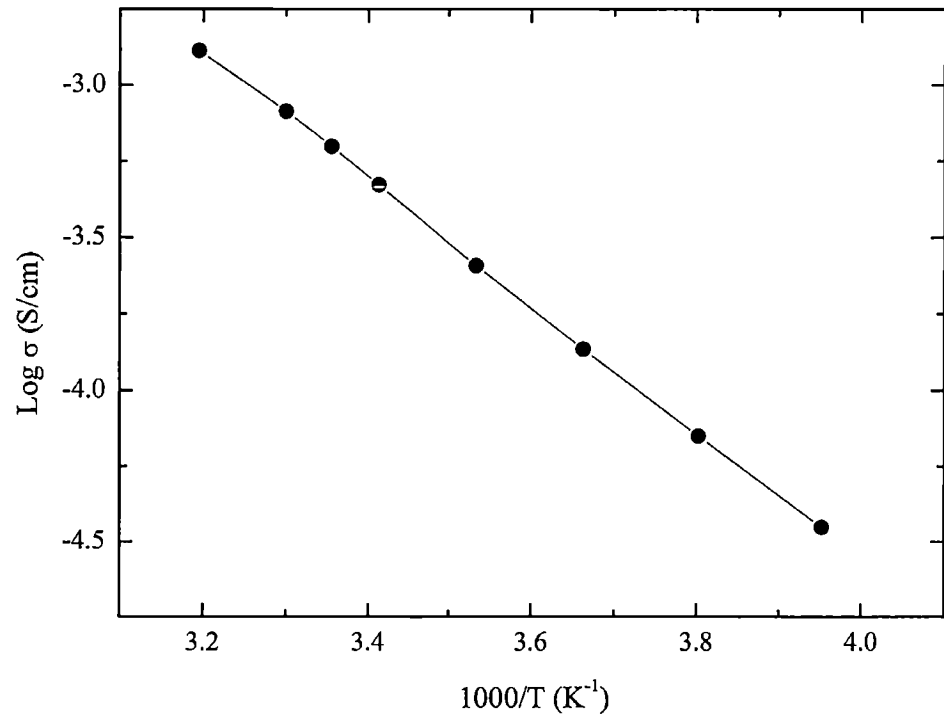


圖 1 8

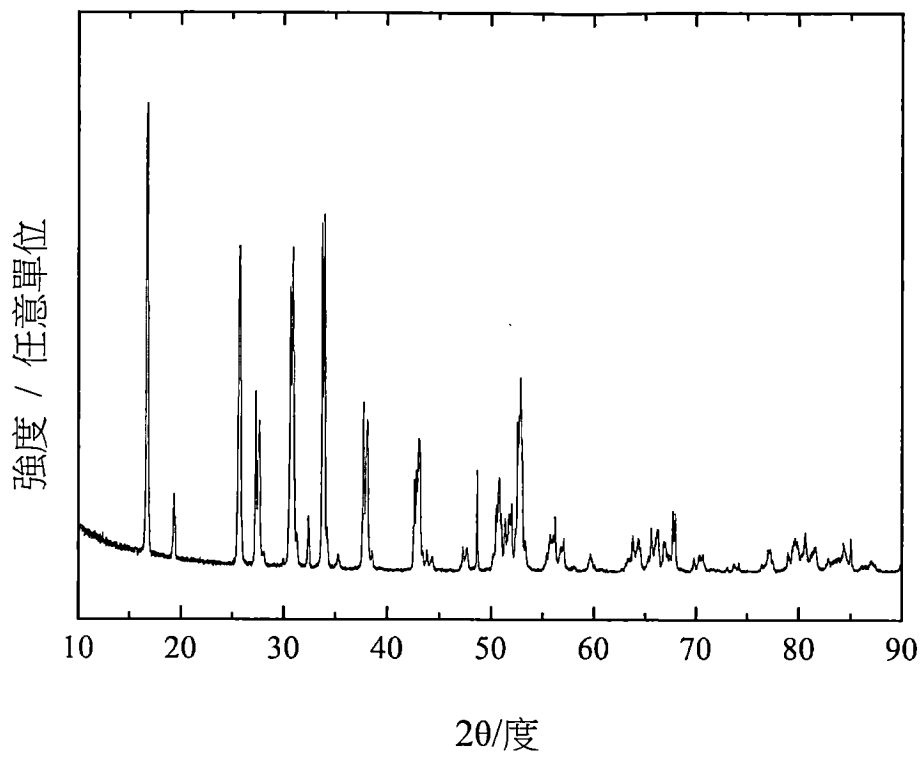


圖 1 9

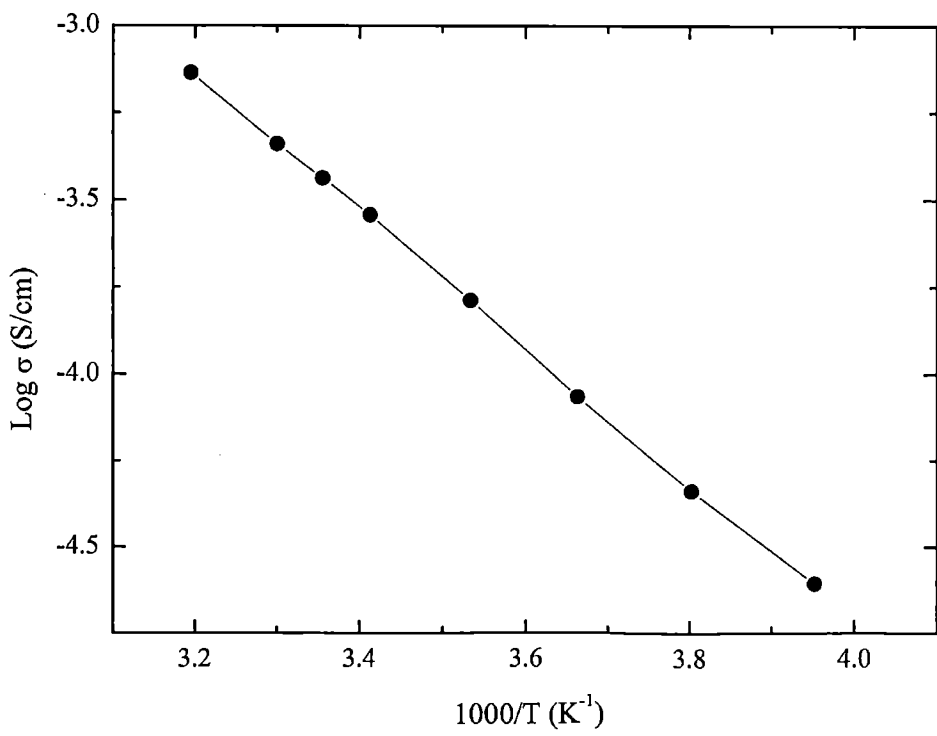


圖 2 0

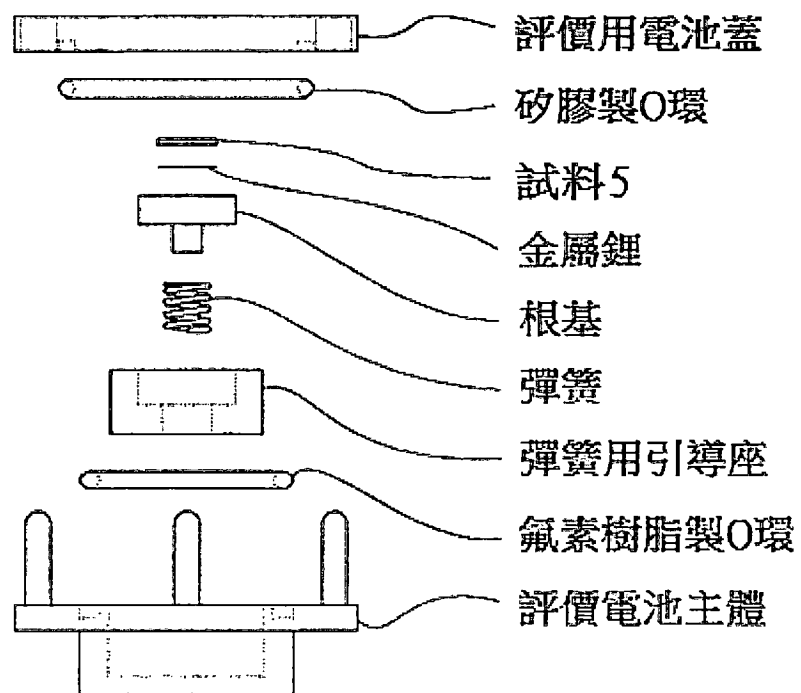


圖 2 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序,請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低對稱石榴石關聯型構造固體電解質及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於含有低對稱石榴石關聯型構造結晶體之固體電解質材料,以及使用該固體電解質材料之全固態鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池,比起鎳鎘電池或鎳氫電池等之二次電池之能量密度高,可在高電位作動,因而廣泛用於行動電話或筆記型電腦等之小型資訊機器。此外,近年易達成小型輕量化,因此混合動力車或電動車用之二次電池之需求提高。由於汽車用等之用途被要求高的安全性,考慮安全性,因此進行著不使用可燃性之電解液之全固態鋰離子二次電池之研究開發。用於全固態鋰離子二次電池之固體電解質,被要求高的離子傳導率。

【0003】 已被報告具有立方晶石榴石關聯型構造之材料為具有高的傳導率(專利文獻1),正進行著具有該構造之材料之研究開發。尤其係,化學組成 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 之材料為 $x=0.25$ 附近已報告具有高的鋰離子傳導率。高的鋰離子傳導率之實現,需要盡可能減低晶界電阻和界面電阻,因此由高密度的成形體之固體材料為理想。此外,高密度的成形體之固體材料,可防止在充放電過程正負極間之短路,可薄片化,因此在全固態鋰離子二次電池之將來的小型化給予可能性。然而,已知具有此等之立方晶石榴石關聯

型構造之材料為難燒結性,高密度的成形體之製作為困難。

【0004】 石榴石關聯型構造,係眾所周知至今具有立方晶之化合物群之外,具有正方晶之化合物群(例如參照專利文獻1及非專利文獻1)。然而,對於立方晶及正方晶以外之晶系,沒有石榴石關聯型構造鋰固體電解質的報告個案。若具有石榴石關聯型構造,即使低對稱,可預測其鋰離子導電率提高。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0005】

【專利文獻1】 日本特開2011-195373號公報

【非專利文獻】

【0006】

【非專利文獻1】 J.Awaka, N.Kijima, H.Hayakawa, J.Akimoto, Journal of Solid State Chemistry, 182, P2046-2052 (2009)

【非專利文獻2】 浜尾尚樹, 片岡邦光, 木嶋倫人, 秋本順二, 第35回電陶瓷研究討論會 發表指南集

【非專利文獻3】 N. Hamao, K. Kataoka, J.Akimoto, The 32nd International Japan-Korea Seminar on Ceramics 發表指南集

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0007】 本發明有鑑於此種理由所成者,目的在於提供含有比立方晶

及正方晶之對稱性低的高密度鋰之石榴石關聯型構造結晶體,及含有高密度鋰之石榴石關聯型構造燒結體。

【技術手段】

【0008】 本發明者們,費功夫研究結晶體之製造方法,得到不存在晶界之高密度之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體,認為可解決上述問題。然而,在高溫加熱含有鋰之石榴石關聯型構造結晶體,則鋰揮發並虧損鋰,分解成鑪銑氧化物。此外,與目的之含有鋰之石榴石單結晶之相同組成之原料,以一般的生長速度之4mm/h左右生長時,未得到目的之結晶體而得到鑪銑氧化物之單結晶。

【0009】 含有揮發成分之原料藉由熔融法生長結晶之情形,由於揮發氣體在熔融部分停滯而生長不安定,因此難以進行單結晶的生長。由於有此種疑慮,不進行藉由FZ法或CZ法,生長石榴石關聯型構造單結晶。此外,無報告關於石榴石關聯型構造溫度上昇至熔融時之相構造。

【0010】 本發明者們,深入研究在高溫熔融原料後冷卻 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體之製造方法。其結果,發現藉由組合適切的鋰的含量及結晶生長速度,從而抑制鋰揮發導致的鑪銑氧化物之生成,藉由以高速迴轉原料,使揮發氣體不停滯於熔融部於初期從熔融部釋出,達到單結晶生長之安定化。因此,已確認可生長具備高密度之石榴石關聯型構造之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體。此外,已確認可機械地薄片化該石榴石關聯型構造結晶體。

【0011】 由於該石榴石關聯型構造結晶體,係新穎的石榴石關聯型構造,因此本發明者們探討能否製作相同組成之燒結體。其結果,藉由應用將燒結體原料之壓粉體以母粉末覆蓋之埋沒法,已確認可製造抑制鋰揮發之結晶體。此外,使 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ 之鈮量(x)及鉭量(y)之至少一者變化而形成 $0.2 < x+y \leq 0.6$ 之情形,已確認可製造同時擁有具有低的活性化能量之斜方晶系石榴石關聯型構造結晶體,及具有高離子導電率之立方晶系石榴石關聯型構造結晶體之兩者之特性之燒結體。

【0012】 此外,本發明者們,將 $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$)多結晶成形為棒形狀後,藉由使用紅外集光之FZ法,熔融·急冷該多結晶體,發現可製作高密度之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體之棒。該高密度棒為高強度,因此難以發生非刻意之折損等,藉由鑽石刀等可輕易地切斷。一併發現藉由切斷,可製作厚度0.1mm左右之薄片。

【0013】 本發明之石榴石關聯型構造結晶體,化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$),結晶構造屬於斜方晶系。本發明之石榴石關聯型構造燒結體,係含有本發明之石榴石關聯型構造結晶體,及具有化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)之立方晶石榴石關聯型構造之結晶體。本發明之全固態鋰離子二次電池,係具有正極、負極、及本發明之石榴石關聯型構造結晶體或本發明之石榴石關聯型構造燒結體之固體電解質材料。

【0014】 本發明之石榴石關聯型構造結晶體之製造方法,其係化學組

成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$), 屬於斜方晶系之石榴石關聯型構造結晶體之製造方法, 熔融化學組

成: $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$) 之原料之至少一部份並形成使結晶成長之熔融部, 以移動速度 8mm/h 以上將使結晶成長之熔融部往未結晶化原料移動而使結晶成長。

【發明之功效】

【0015】 藉由本發明, 可得到具有高離子傳導率及低活性化能量之固體電解質材料。

【圖式簡單說明】

【0016】

【圖1】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之外觀照片。

【圖2】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之單結晶X射線繞射圖案。

【圖3】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶體之石榴石關聯型構造之代表圖。

【圖4】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之尼奎斯圖表。

【圖5】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之阿倫尼烏斯圖表。

【圖6】 實施例1所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之粉末X射線繞射圖案。

【圖7】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之外觀照片。

【圖8】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之單結晶X射線繞射圖案。

【圖9】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之石榴石關聯型構造之代表圖。

【圖10】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之尼奎斯圖表。

【圖11】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之阿倫尼烏斯圖表。

【圖12】實施例2所得到之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 單結晶之粉末X射線繞射圖案。

【圖13】實施例4所得到之 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{12}$ 燒結體之粉末X射線繞射圖案。

【圖14】實施例4所得到之 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{12}$ 燒結體之阿倫尼烏斯圖表。

【圖15】實施例5所得到之 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.60}\text{Ta}_{0.40}\text{O}_{12}$ 燒結體粉末X射線繞射圖案。

【圖16】實施例5所得到之 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.60}\text{Ta}_{0.40}\text{O}_{12}$ 燒結體之阿倫尼烏斯圖表。

【圖17】實施例6所得到之 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.40}\text{Ta}_{0.60}\text{O}_{12}$ 燒結體粉末X射線繞射圖案。

【圖18】實施例6所得到之 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.40}\text{Ta}_{0.60}\text{O}_{12}$ 燒結體之阿倫尼烏斯圖表。

【圖19】實施例7所得到之 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 燒結體粉末X射線繞射圖案。

【圖20】實施例7所得到之 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 燒結體之阿倫尼烏斯圖表。

【圖21】實施例8所製作之全固態鋰離子二次電池之分解圖。

【實施方式】

【0017】 以下,對於本發明之結晶體、燒結體、固體電解質材料、全固態鋰離子二次電池、及製造結晶體之方法,基於實施型態及實施例詳細地說明。又,重複說明適度地省略。

【0018】 本發明之實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$),結晶構造屬於斜方晶系。本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,在表示結晶構造之對稱性之空間群屬於Ibca。本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,YAG等為代表之一般式 $\text{C}_3\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$ 所表示之石榴石構造之中,氧及採四面體配位之B側成為非佔有之空隙,其空隙為Li佔有之結晶構造。

【0019】 亦即,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,A側為La佔有、C側為Zr、Nb及Ta之至少一種佔有、空隙為Li佔有之結晶構造。此外,由於本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,屬於比立方晶低對稱之斜方晶,因此存在A側之獨立側為3種類、C側之獨立側為2種類、氧之獨立側為6種類。進一步,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體之晶系、結晶構造之空間群、及鋰離子之排列,係與至今所報告過之石榴石關聯型構造相異。亦

即,過去報告之石榴石關聯型構造為立方晶或正方晶,表示結晶構造之對稱性之空間群:立方晶之情形為Ia-3d,正方晶之情形為I41/acd。

【0020】 例如,立方晶之情形,A側、C側、及氧離子為個別1種類之獨立側。將此以威科夫位置表示,則A側為24c側、C側為16a側、氧離子為96h側。此外,Li離子為2種類,鋰離子之佔有側為1種類之24d側及1種類之96h側。相對於此,本實施型態之化合物,其晶系為斜方晶,表示結晶構造之對稱性之空間群為Ibca。此外,個別佔有A側為8c、8d、8e之3種類之獨立側、C側為8a、8b之2種類之獨立側、氧離子為6種類之16f側。此外,鋰離子佔有3種類之16f側及1種類之8d側。

【0021】 又,威科夫位置,係表示結晶構造之等價位置之集合之標記法,由所謂多重性之結晶構造內之等價點之數目、及對稱性最高之位置依英文字母順分配之威科夫記號所構成。本實施型態之化合物,如同前述,Li離子側與傳統的石榴石關聯型構造相異,鋰離子之佔有率為相異。鋰離子固體電解質,若於鋰離子之佔有側存在適度的空隙,則鋰離子容易擴散。其結果,可期待活性化能量降低,且鋰離子傳導率提升。

【0022】 為了製作無空隙之結晶體,一邊在迴轉速度30rpm以上迴轉棒形狀之原料,一邊在移動速度8mm/h以上下降原料之熔融部,以高速冷卻此熔融部為佳。得到高密度之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體之棒,可藉由鑽石刀等切斷為任意的厚度。此外,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,考慮到在高溫下鋰的揮發,藉由熔融比起化學組成 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)之各金屬之化學量論比增量鋰量之混合原料而製造為佳。

【0023】 具體而言,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,可藉由熔融化學組成: $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$)之原料之至少一部份並形成使結晶成長之熔融部,以移動速度8mm/h以上將使結晶成長之熔融部往未結晶化原料移動而使結晶成長而可製造。

【0024】 如此,只要能使結晶成長之熔融部在速度8mm/h以上移動,除FZ法之外,亦可使用柴可拉斯基(Czochralski:CZ)法、布里奇曼法、台座法等可生長本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體。又,與移動方向平行的中心軸作為中心,以迴轉速度30rpm以上邊迴轉原料邊使結晶成長為佳。因應欲製造之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)之結晶之大小或形狀等,選擇此等之中適當的製法即可。

【0025】 本實施實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,係相對密度在99%以上為佳。相對密度,係測量製作之薄片之外形,算出表觀之體積,並由測量質量計算之表觀之密度除以單結晶X射線構造解析結果所得到之真密度而算出。本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,係相對密度越高為佳。又,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,不需結晶域全部面向同一方向。

【0026】 結晶域排列成同一方向之比例高的情形,係使用單結晶之X射線繞射測量中,觀測繞射點為明瞭的點。結晶域之方向不一致之立方晶 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 之試料,繞射點變得繁雜,從各種領域之繞射疊加,形成接近環狀之繞射點。一般的FZ法,係以10mm/h移動熔融部而製作石榴石關聯型構造結晶體,因此熔融部之冷卻速度過快,無法必定地在試料內使結晶

域之方向統一而生長。

【0027】 提升多結晶體之相對密度為困難。因此,交流阻抗測量,於測量結果反映多結晶體中之多個空隙。例如,已被報告之 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 之多結晶體,交流阻抗測量之尼奎斯圖表,表示結晶晶界之電阻成分及材料自身之電阻成分之2種電阻成分(參照專利文獻1)。相對於此,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體之尼奎斯圖表,如後述之圖4所示,未顯示結晶晶界之電阻成分,僅顯示材料自身之電阻成分。此外,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,係於使用單結晶之X射線繞射測量、中子繞射測量、或電子繞射測量,於繞射圖案繞射點呈現環狀。

【0028】 本發明者們,關於將目的之石榴石關聯型構造結晶體之組成比過剩地含有鋰之混合原料在高溫熔融並冷卻之方法,深入研究之結果,則發現可製作屬於斜方晶系之石榴石關聯型構造結晶體之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)之單結晶,並確認該單結晶可機械地薄片化。以FZ法生長屬於斜方晶系之石榴石關聯型構造單結晶之情形,通常在20rpm以下迴轉,藉由下降速度2mm/h左右下降。然而,該條件,於 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)生成空隙,無法製作高密度之結晶。

【0029】 本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,由於高密度,可藉由鑽石刀等易於切斷成任意的厚度。此外,本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體係離子傳導率高。具體而言,於25°C,鋰離子傳導率在 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上,活性化能量在0.4eV以下。又,相對密度100%之

$\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體,亦即原

本的 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)單結晶,可藉由FZ法製造。相對密度100%之該結晶體,鋰離子傳導性特別優良。

【0030】 藉由FZ法製造本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體之情形,藉由將棒形狀之原料以迴轉速度30rpm以上在縱向及垂直的面一邊迴轉一邊熔融原料,並使熔融部往縱向移動而生長結晶為佳。藉由將熔融部之移動速度加速至8mm/h以上,可抑制伴隨著鋰之揮發而原料分解。該熔融部之移動速度8mm/h以上19mm/h以下為佳。此外,熔融部之鋰為了揮發而產生氣泡,惟若藉由將棒形狀之原料之迴轉速度加速至30rpm以上,可去除氣泡。原料之迴轉速度在30rpm以上60rpm以下為佳。原料之熔融及熔融部之移動在乾燥空氣環境下進行為佳。

【0031】 從而,可製造相對密度為99%以上之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體。以相對密度為99%以上之,屬於斜方晶系,具有石榴石關聯型構造之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體之生長為例,說明本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體之製造方法。

【0032】 首先,棒形狀之原料如以下而製作。在開始時,考慮高溫下鋰揮發,使鋰化合物、鐳化合物、銨化合物、鉍化合物及鉭化合物之莫耳比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Nb}:\text{Ta}$ 為 $(7-x-y)z:3:2-x-y:x:y$ ($0.05 \leq x+y \leq 2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$)而秤量。

【0033】 鋰化合物,只要含有鋰者並無特別限制,可列舉 Li_2O 等之氧化物、 Li_2CO_3 等之碳酸鹽等。鐳化合物,只要含有鐳者並無特別限制,可列舉 La_2O_3 等之氧化物、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 等之氫氧化物等。銨化合物,只要含有銨者並無

特別限制,可列舉 ZrO_2 等之氧化物、 ZrCl_4 等之氯化物。鋯化合物,只要含有鋯者並無特別限制,可列舉 Nb_2O_5 等之氧化物、 NbCl_5 等之氯化物。鉭化合物,只要含有鉭者並無特別限制,可列舉 Ta_2O_5 等之氧化物、 TaCl_5 等之氯化物。

【0034】 此外,使用含有選自從鋰、鐳、鈳、鋯及鉭之中兩種以上之化合物,使莫耳比為 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Nb}:\text{Ta}$ 為 $(7-x-y)z:3:2-x-y:x:y(0.05 \leq x+y \leq 0.2, x \geq 0, y \geq 0, 1 < z \leq 2)$ 而秤量亦可。如此含有兩種以上之化合物,可列舉 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等之鐳鈳氧化物、 LaNbO_4 等之鐳鋯氧化物、 LiNbO_3 等之鋰鋯氧化物、 Li_2ZrO_3 等之鋰鈳氧化物、 LiTaO_3 等之鋰鉭氧化物等。

【0035】 接著,混合秤量之各化合物。混合方法,只要能均勻地混合此等之各化合物並無特別限定,例如使用攪拌機等之混合機以濕式或乾式混合即可。然後,將得到之混合物填充於附有蓋子之坩堝後,藉由在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、較佳係 850°C 暫時燒成而得到原料之粉末。又,將經暫時燒成之原料,再度反覆粉碎、混合、燒成為更佳。

【0036】 接著,為了更易於成型,粉碎得到之原料粉末細化粒子尺寸。粉碎方法,只要能微細化粉末並無特別限定,例如,使用行星球磨機、球磨機、珠磨機等之粉碎裝置藉由濕式或乾式粉碎即可。然後,將得到之粉碎物填充於橡膠管後,進行靜水壓加壓成型為棒狀。接著,得到的棒狀之成形體在 $700^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 左右,較佳係 $800^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ 燒成4小時左右得到棒形狀之原料。此時,原料之化學組成為 $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Nb}_x\text{Ta}_y\text{O}_{12}(0.05 \leq x+y \leq 0.2, x \geq 0, y \geq 0, 1 < z \leq 2)$ 。從而,可製造棒形狀之原料。

【0037】 然後,將該棒形狀之原料以迴轉速度30rpm以上迴轉且一邊以紅外線集光加熱爐熔融後,藉由在移動速度8mm/h以上19mm/h以下急冷,製造相對密度為99%以上,屬於斜方晶系,具有石榴石關聯型構造之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)。藉由該製法,得到長度2cm以上之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體。因此,藉由切斷具有相同品質之薄片可輕易地製作。

【0038】 此外,藉由CZ法製造高密度之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶之情形,藉由以下之順序進行。首先,將原料放入坩堝加熱熔融。接著,將晶種浸在原料之融液邊迴轉邊提拉。藉由加速熔融部之移動速度,即晶種之提拉速度為8mm/h以上,可抑制鋰之揮發,可得到高密度之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶。

【0039】 本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,係藉由混合使化學組成為 $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$)而準備之原料後,將暫時燒成而得到的混合粉末(以下稱作「母粉末」)於壓粉體成形後,應用以母粉末覆蓋壓粉體之埋沒法,在1000℃以上燒成可製造。

【0040】 已知藉由將鋰的量配置為化學量論量的1.2倍之原料製造結晶體,可得到正方晶石榴石關聯型構造之結晶體,或正方晶石榴石關聯型構造及立方晶石榴石關聯型構造之燒結體(非專利文獻2及非專利文獻3)。藉由將鋰的量配置為化學量論量的1.5倍,可得到斜方晶石榴石關聯型構造之結晶體,或斜方晶石榴石關聯型構造及立方晶石榴石關聯型構造之燒結體。

【0041】 本發明之實施型態之石榴石關聯型構造燒結體,含有本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體,及化學組成為

$\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 並具有立方晶石榴石關聯型構造之結晶體。該石榴石關聯型構造燒結體,係原料中之Zr:Nb:Ta調整為 $2-x-y:x:y$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$) 製造燒結體而得到。該石榴石關聯型構造燒結體,係斜方晶系石榴石關聯型構造結晶體及立方晶系石榴石關聯型構造結晶體之二相混合。尤其是 $x+y=0.4$ 時,可得到活性化能量低,鋰離子導電率高的石榴石關聯型構造燒結體。

【0042】 本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體及石榴石關聯型構造燒結體,由於鋰離子傳導性優良,可使用於全固態鋰離子二次電池、鋰空氣電池、鋰硫電池之固體電解質。亦即,本發明之實施型態之全固態鋰離子二次電池,係具有正極、負極、及含有本實施型態之石榴石關聯型構造結晶體或石榴石關聯型構造燒結體之固體電解質。該固體電解質材料使用於鋰空氣電池之情形,亦作為使存在於正極側之空氣不與用於負極側之鋰金屬直接接觸之隔板之功能。

【0043】 為了不從鋰空氣電池漏出空氣,作為高密度之固體電解質之本實施型態之固體電解質材料為實用的。此外,鋰硫電池,為了使正極所使用之硫在放電時容易溶解於電解液中,而要求與全固態鋰離子二次電池具有相同地高離子傳導率之固體電解質材料。以下,藉由實施例進一步具體地說明本發明,但本發明並無限定於此等實施例。

【實施例】

【0044】

<實施例1:FZ法之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶之製造>

(原料之混合)

首先,將碳酸鋰 Li_2CO_3 (稀有金屬(RARE-METALLIC)製、純度99.99%)7.972g、氧化釷 La_2O_3 (稀有金屬(RARE-METALLIC)製、純度99.99%)12.620g、氧化鋯 ZrO_2 (稀有金屬(RARE-METALLIC)製、純度99.99%)6.22g、及氧化鈮 Nb_2O_5 (稀有金屬(RARE-METALLIC)製、純度99.99%)0.172g放入瑪瑙研鉢,使用乙醇藉由濕式法均勻地混合。又,氧化釷,係使用事先在 900°C 暫時燒成者。該混合物之金屬之莫耳比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Nb}$,係比起目標物之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 之化學量論比,鋰過剩20mol%。亦即,相當於化學組成為 $\text{Li}_{8.34}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 之分量。

【0045】 接著,於附有蓋子之鋁坩堝(尼卡多(NIKKATO)製、C3型)填充該混合物26.113g。然後,將此放入箱型電爐(大和科學製、FP100型),在 850°C 暫時燒成6小時得到粉末。然後,粉碎得到的粉末。亦即,將粉末36g、直徑5mm之鋯球50g、乙醇14mL填充於容量45mL之鋯製粉碎容器,使用行星型球磨機(德國·弗里奇製、機型P-6),以公轉迴轉數200rpm迴轉合計300分粉碎。將粉碎後之粉末在 100°C 乾燥24小時,並使用 $250\mu\text{m}$ 篩孔之篩網分類。

【0046】

(棒形狀之原料之製作)

使用在上述步驟通過篩網之粉末,藉由以下順序製作棒形狀之原料。首先,於橡膠製之模具填充該粉末20.497g並排氣。接著,在密閉該模具之狀態下放入水中,在40MPa維持5分。然後,降低水的壓力後,從模具取出成形

體。成形體,係直徑1.0cm、高度9.6cm之圓柱形狀。接著,使用箱型電爐(DENKEN製、型號KDF009),在1150℃燒成該圓柱狀之成形體。取出之成形體為直徑0.94cm、高度9.2cm之圓柱形狀。

【0047】

($\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之生長)

首先,於裝備1kW之鹵素燈之四橢圓型紅外線集光加熱爐(FZ爐)(Crystal System社製、FZ-T-10000H型),設置在上述步驟得到的棒形狀之原料,並形成乾燥空氣環境。在縱向及垂直的面以40rpm一邊迴轉棒形狀之原料,一邊以輸出25.9%加熱。經過一段時間,則原料之一部份熔融並形成熔融部。然後,將棒形狀之原料之設置台以10mm/h之移動速度下降並生長高密度之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 之結晶(以下稱作「試料1」)。又,試料1之化學組成,藉由X射線結晶構造解析而分析。試料1之外觀表示於圖1。如圖1所示,製作了長度5cm之高密度之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 之結晶。

【0048】

($\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之評價)

使用二維IP檢測器及在檢測器具有閃爍計數器之單結晶X射線繞射裝置(理學社製,R-AXIS RAPID-II),調查試料1之構造。試料1之X射線繞射圖案表示於圖2。如圖2所示,測定到明瞭的繞射點。此外,收集試料1之繞射強度數據,藉由結晶構造解析程式Jana2006調查結晶構造之結果,得知試料1屬於斜方晶。將試料1藉由鑽石刀切斷而製作厚度約0.1mm之薄片4枚,藉由上述方法算出此等之相對密度。其結果,此等之相對密度個別為99.8%、99.2%、100%、99.5%。

【0049】 圖3係代表地表示試料1之結晶構造。至今所報告之石榴石關聯型構造結晶體為立方晶或正方晶,且表示結晶構造之對稱性之空間群:立方晶為Ia-3d、正方晶為I41/acd。立方晶之情形,於結晶構造內具有1種類之鐳離子席(24c席)、1種類之選自鋯離子席、鋁離子席、及鉭離子席之中至少一者之陽離子席(16a席)、1種類之氧離子席(96h席)、2種類之鋰離子席(24d席、96h席)。

【0050】 正方晶之情形,於結晶構造內具有2種類之鐳離子席(8b席、16e席)、1種類之選自鋯離子席、鋁離子席、及鉭離子席之中至少一者之陽離子席(16c席)、3種類之氧離子席(3種類之32g席)、3種類之鋰離子席(8a席、16f席、32g席)。另一方面,試料1晶系為斜方晶,且空間群為Ibca,於結晶構造內具有3種類之鐳離子席(8c席、8d席、8e席)、2種類之選自鋯離子席、鋁離子席、及鉭離子席之中至少一者之陽離子席(8a席、8b席)、6種類之氧離子席(6種類之16f席)、4個之2種類之鋰離子席(3個16f席及1個8d席)。

【0051】 亦即,試料1,鋰存在於16f席之3種類之離子席及8d席之1種類之離子席。表示具體的座標, $\text{Li}(x,y,z)$ 為(0.0857,0.1955,0.0816)、(0.1669,0.5569,0.1627)、(0.0689,0.1288,0.6811)、及(0.25,0.1270,0)。表示該結晶構造解析之信賴度之R因子為1.76%,故結晶構造解析結果為合理。

【0052】 此外,此鋰離子之排列,與至今所報告之正方晶石榴石關聯型構造相異,4種類之所有的鋰離子席具有空隙。亦即鋰離子之佔有率並非1.0。因具有空隙,伴隨著鋰離子移動之能量屏障亦減少。因此,可認為試料1之鋰離子傳導率比正方晶石榴石關聯型構造化合物高。切斷試料1,並製作

直徑約0.8cm、厚度約0.1cm之薄片。於該薄片之表面及背面,在直徑為0.20cm之正圓,濺射厚度40nm之金形成電極。

【0053】 該試料在氮氣環境中25℃藉由交流阻抗法(測量裝置:Solarton、1260)測量之結果,得到如圖4之尼奎斯圖表,鋰離子傳導率為 $3.06 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。另外在-20℃至40℃之範圍內求得離子導電率,得到如圖5之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為0.38eV。

【0054】 使用藉由試料1之單結晶X射線繞射測量所觀測之反射,藉由最小平方法求得晶格常數a之結果, $a=1.31280\text{nm} \pm 0.0002\text{nm}$ 、 $b=1.26777\text{nm} \pm 0.0003\text{nm}$ 、 $c=1.31226\text{nm} \pm 0.0004\text{nm}$ 。從該晶格常數,得知試料1係具有石榴石關聯型構造之鋰複合氧化物。粉碎試料1進行粉末X射線繞射測量之結果表示於圖6。試料1之粉末X射線繞射圖案,與至今所報告之石榴石關聯型構造結晶體之固體電解質之繞射圖案相異。從此點得知試料1為具有新穎結晶構造之結晶體。

【0055】 從粉末X射線構造解析之結果算出晶格常數a、b、c,分別為 $a=1.31126\text{nm} \pm 0.00008\text{nm}$ 、 $b=1.26769\text{nm} \pm 0.00001\text{nm}$ 、 $c=1.31135\text{nm} \pm 0.00007\text{nm}$ 。合併單結晶X射線繞射測量及粉末X射線構造解析之結果,則試料1之晶格常數為 $1.311\text{nm} \leq a \leq 1.312\text{nm}$ 、 $1.2676\text{nm} \leq b \leq 1.2677\text{nm}$ 、 $1.311\text{nm} \leq c \leq 1.312\text{nm}$ 。

【0056】

<實施例2:FZ法之 $\text{Li}_{6.95}\text{La}_3\text{Zr}_{1.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{12}$ 結晶體之製造>

除了使金屬之莫耳比Li:La:Ta:Zr為8.3:3.0:0.05:1.95,亦即使原料之 $\text{Li}_{(7-x)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ 為 $x=0.05$ 、 $z=1.2$,混合碳酸鋰 Li_2CO_3 、氧化釷 La_2O_3 、氧化鋯

ZrO₂、及氧化鉭Ta₂O₅之外,與實施例1相同製造含有鋰之石榴石結晶體,並評價。試料2之外觀表示於圖7。而試料2之X射線繞射圖案表示於圖8。如圖8所示,測定到明瞭的繞射點。得到的結晶體,與實施例1相同,具有新穎斜方晶石榴石關聯型構造之鋰複合氧化物。該結晶體之晶格常數
 $a=1.31073\text{nm}\pm 0.0006\text{nm}$ 、 $b=1.26803\text{nm}\pm 0.0006\text{nm}$ 、
 $c=1.30982\text{nm}\pm 0.0008\text{nm}$,化學組成為Li_{6.92}La₃Zr_{1.952}Ta_{0.048}O₁₂。圖9係代表地表示試料2之結晶構造。表示該結晶構造解析之信賴度之R因子為4.09%,故結晶構造解析結果為合理。

【0057】 該試料在氮氣環境中25℃藉由交流阻抗法測量之結果,得到如圖10之尼奎斯圖表,鋰離子傳導率為 $2.68\times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。另外在-20℃至40℃之範圍內求得離子導電率,得到如圖11之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為0.39eV。

【0058】 粉碎試料2進行粉末X射線繞射測量結果表示於圖12。由粉末X射線繞射測量結果算出之晶格常數a、b、c,分別為
 $a=1.30963\text{nm}\pm 0.00007\text{nm}$ 、 $b=1.27039\text{nm}\pm 0.00001\text{nm}$ 、
 $c=1.31187\text{nm}\pm 0.00006\text{nm}$ 。合併單結晶X射線繞射測量及粉末X射線構造解析之結果,則試料2之晶格常數為 $1.310\text{nm}\leq a\leq 1.311\text{nm}$ 、
 $1.268\text{nm}\leq b\leq 1.274\text{nm}$ 、 $1.309\text{nm}\leq c\leq 1.312\text{nm}$ 。

【0059】

<實施例3:FZ法之Li_{6.95}La₃Zr_{1.90}Ta_{0.025}Nb_{0.025}O₁₂結晶體之製造>

除了使金屬之莫耳比Li:La:Ta:Nb:Zr為8.3:3.0:0.025:0.025:1.95,亦即使原料之Li_{(7-x+y)z}La₃Zr_{2-x-y}Ta_xNb_yO₁₂が $x=0.025$ 、 $y=0.025$ 、 $z=1.2$,混合碳酸鋰

Li_2CO_3 、氧化鑷 La_2O_3 、氧化鋯 ZrO_2 、氧化鉭 Ta_2O_5 、及氧化鈮 Nb_2O_5 之外，與實施例1相同製造含有鋰之石榴石結晶體，並評價。得到的結晶體，具有斜方晶石榴石關聯型構造之鋰複合氧化物。該結晶體之晶格常數
 $a=1.31091\text{nm}\pm0.0004\text{nm}$ 、 $b=1.26763\text{nm}\pm0.0003\text{nm}$ 、
 $c=1.31082\text{nm}\pm0.0008\text{nm}$ ，化學組成為 $\text{Li}_{6.91}\text{La}_3\text{Zr}_{1.953}\text{Ta}_{0.022}\text{Nb}_{0.025}\text{O}_{12}$ 。表示該結晶構造解析之信賴度之R因子為2.11%，故結晶構造解析結果為合理。

【0060】

<實施例4:埋沒法之 $\text{Li}_{6.8}\text{La}_3\text{Zr}_{1.8}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_{12}$ 燒結體之製造>

除了使金屬之莫耳比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Ta}:\text{Zr}$ 為10.2:3.0:0.20:1.8，亦即使原料之 $\text{Li}_{(7-x)}\text{La}_3\text{Zr}_{(2-x)}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ 為 $x=0.20$ 、 $z=1.5$ ，混合碳酸鋰 Li_2CO_3 、氧化鑷 La_2O_3 、氧化鋯 ZrO_2 、及氧化鉭 Ta_2O_5 之外，與實施例1之原料之混合相同從而調製混合粉末。

【0061】 使用通過篩網之該混合粉末，藉由以下順序製作板狀之原料。首先，於錠劑成形器填充該粉末0.7532g，藉由油壓機，在60MPa維持5分鐘。接著，從模具取出成形體。成形體為直徑1.30cm、高0.15cm之板狀。然後，使用箱型電爐(DENKEN製、型號KDF009)，在1200℃燒成該板狀之成形體4小時。取出之燒結體(以下稱為「試料3」)為直徑1.20cm、高度0.12cm之板狀。又，藉由X射線結晶構造解析所分析之結果，試料2之化學組成為 $\text{Li}_{6.81}\text{La}_3\text{Zr}_{1.81}\text{Ta}_{0.19}\text{O}_{12}$ 。

【0062】 粉碎試料3進行粉末X射線繞射測量之結果表示於圖13。試料3之粉末X射線繞射圖案，與至今所報告之石榴石關聯型構造結晶體之固體電解質之繞射圖案相異。從此點得知試料3為具有新穎結晶構造之結晶

體。由粉末X射線構造解析之結果算出晶格常數 a 、 b 、 c ,分別為

$a=1.30905\text{nm}\pm0.00003\text{nm}$ 、 $b=1.27437\text{nm}\pm0.00005\text{nm}$ 、

$c=1.29726\text{nm}\pm0.00003\text{nm}$ 。鋰離子傳導率,在 25°C 為 $2.87\times10^{-4}\text{S/cm}$ 。另外在 -20°C 至 40°C 之範圍內求得離子導電率,得到如圖14之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為 0.44eV 。

【0063】

<實施例5:埋沒法之 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.60}\text{Ta}_{0.40}\text{O}_{12}$ 燒結體之製造>

除了使金屬之莫耳比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}$ 為 $9.9:3.0:1.60:0.40$,亦即使原料之 $\text{Li}_{(7-x)_z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$ 為 $x=0.40$ 、 $z=1.5$,混合碳酸鋰 Li_2CO_3 、氧化釷 La_2O_3 、氧化鋯 ZrO_2 、及氧化鉭 Ta_2O_5 之外,與實施例3相同製作燒結體(以下稱作「試料4」)並評價。從粉末X射線繞射圖案,得知試料4為斜方晶石榴石關聯型構造及立方晶石榴石關聯型構造之二相所構成之燒結體。

【0064】 粉碎試料4進行粉末X射線繞射測量之結果表示於圖15。藉由粉末X射線繞射測量,算出試料4之個別的相之比率,立方晶:斜方晶 $=90:10$ 。該燒結體之鋰離子傳導率在 25°C 為 $7.5\times10^{-4}\text{S/cm}$ 。另外在 -20°C 至 40°C 之範圍內求得離子導電率,得到如圖16之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為 0.42eV ,一併具有高離子導電率及低活性化能量之混合物。

【0065】

<實施例6:埋沒法之 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.40}\text{Ta}_{0.60}\text{O}_{12}$ 燒結體之製造>

除了使金屬之莫耳比 $\text{Li}:\text{La}:\text{Zr}:\text{Ta}$ 為 $9.6:3.0:1.40:0.60$,亦即使原料之 $\text{Li}_{(7-x)_z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_z\text{O}_{12}$ 為 $x=0.60$ 、 $z=1.5$,混合碳酸鋰 Li_2CO_3 、氧化釷 La_2O_3 、氧化鋯 ZrO_2 、及氧化鉭 Ta_2O_5 之外,與實施例4相同製作燒結體(以下稱作「試料5」)

並評價。從粉末X射線繞射圖案,得知試料5為斜方晶石榴石關聯型構造及立方晶石榴石關聯型構造之二相所構成之燒結體。

【0066】 粉碎試料5進行粉末X射線繞射測量之結果表示於圖17。藉由粉末X射線繞射測量,算出試料5之個別的相之比率,立方晶:斜方晶=98:2。該燒結體之鋰離子傳導率在25℃為 $8.8 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。另外在-20℃至40℃之範圍內求得離子導電率,得到如圖18之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為0.43eV,一併具有高離子導電率及低活性化能量之混合物。

【0067】

<實施例7:埋沒法之 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 燒結體之製造>

除了使金屬之莫耳比Li:La:Zr:Nb為10.125:3.0:1.75:0.25,亦即使原料之 $\text{Li}_{(7-x)_z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ 為 $x=0.25$ 、 $z=1.5$,混合碳酸鋰 Li_2CO_3 、氧化釷 La_2O_3 、氧化鋯 ZrO_2 、及氧化鈮 Nb_2O_5 之外,與實施例3相同製作燒結體(以下稱作「試料6」)並評價。從粉末X射線繞射圖案,得知試料6為斜方晶石榴石關聯型構造及立方晶石榴石關聯型構造之二相所構成之燒結體。

【0068】 粉碎試料6進行粉末X射線繞射測量之結果表示於圖19。試料6之粉末X射線繞射圖案,與至今所報告之石榴石關聯型構造結晶體之固體電解質之繞射圖案相異。從此點得知試料6為具有新穎結晶構造之結晶體。進行詳細地粉末X射線構造解析之結果,得知大部分為斜方晶石榴石關聯型構造,且混相微量的立方晶石榴石關聯型構造。由結晶構造解析之結果算出之新穎結晶構造之斜方晶石榴石關聯型構造之晶格常數a、b、c,分別為 $a=1.30683\text{nm} \pm 0.00002\text{nm}$ 、 $b=1.28869\text{nm} \pm 0.00003\text{nm}$ 、 $c=1.29377\text{nm} \pm 0.00003\text{nm}$ 。藉由粉末X射線繞射測量,算出試料6之個別的相

之比率,立方晶:斜方晶=97:3。該燒結體之鋰離子傳導率在25°C為 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。另外在-20°C至40°C之範圍內求得離子導電率,得到如圖20之阿倫尼烏斯圖表,活性化能量為0.41eV,一併具有高離子導電率及低活性化能量之混合物。

【0069】

<實施例8:全固態鋰離子電池之製作>

將乙酸鋰2水合物(西格瑪奧瑞奇製)0.0105莫耳及乙酸鈷4水和物(和光純藥工業製)0.01莫耳,溶解於乙二醇(和光純藥工業製)100g。接著,藉由加入聚乙烯吡咯烷酮(和光純藥工業製,K-30)10g並使其溶解,調製0.1莫耳/kg鈷酸鋰前驅體溶液。乙酸鋰比乙酸鈷的量多5莫耳%,係考慮到燒成時之鋰蒸發量。

【0070】 接著,切斷試料1,製作直徑約0.8cm、厚度約0.10cm之薄片。於該薄片滴下10 μL 上述之前驅體溶液,在400°C暫時燒成20分。然後,在850°C燒成10分鐘,於試料1之表面形成正極之鈷酸鋰層,製作試料(以下稱作「試料7」)。接著,在手套箱中,如圖21所示,於市販之電池評價用HS電池(寶泉股份公司製),放入試料7、及打穿直徑4mm之金屬鋰,製作全固態鋰離子二次電池。該全固態鋰離子二次電池,根據顯示之開路電壓為2.53V,已確認作為電池之功能。

【產業利用性】

【0071】 本發明之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)結晶體及本發明之 $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$ 、

$x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)燒結體,可利用於全固態鋰離子二次電池、鋰空氣電池、鋰硫電池之固體電解質材料或隔板等。

【符號說明】

無

申請案號:第106/14545號

公告本

發明摘要

※ 申請案號: 106114545

※ 申請日: 106/05/02

※IPC 分類:

C01G 35/00 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
C30B 29/22 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低對稱石榴石關聯型構造固體電解質及鋰離子二次電池

【中文發明摘要】

本發明提供一種離子傳導率高的固體電解質材料,及使用該固體電解質材料之全固態鋰離子二次電池。一種固體電解質材料,其係具有化學組

成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$),屬於斜方晶系、採空間群 Ibca 之石榴石關聯型構造結晶體。該固體電解質材料,係鋰離子傳導率在 25°C 為 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。此外,該固體電解質材料,晶格常數為 $1.29\text{nm} \leq a \leq 1.32\text{nm}$ 、 $1.26\text{nm} \leq b \leq 1.29\text{nm}$ 、 $1.29\text{nm} \leq c \leq 1.32\text{nm}$,且鋰離子佔有結晶構造內之 3 個 16f 席及 1 個 8d 席。全固態鋰離子二次電池,係具有正極、負極、及固體電解質,固體電解質為該固體電解質材料所構成。

【代表圖】

【本案指定代表圖】:圖3

【本代表圖之符號簡單說明】:無

申請專利範圍

1. 一種石榴石關聯型構造結晶體,其特徵係化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y < 0.2$, $x \geq 0$, $y \geq 0$),結晶構造屬於斜方晶系。
2. 如申請專利範圍第1項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,在表示結晶構造之對稱性之空間群屬於Ibca。
3. 如申請專利範圍第1項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,結晶構造之晶格常數a、b、c,分別為 $1.29\text{nm} \leq a \leq 1.32\text{nm}$ 、 $1.26\text{nm} \leq b \leq 1.29\text{nm}$ 、 $1.29\text{nm} \leq c \leq 1.32\text{nm}$ 。
4. 如申請專利範圍第1項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,於結晶構造中存在4個以上的鋰離子佔有的席。
5. 如申請專利範圍第1項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,鋰離子傳導率在 25°C 為 $1.0 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上。
6. 如申請專利範圍第1項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,相對密度為99%以上。
7. 如申請專利範圍第6項所記載之石榴石關聯型構造結晶體,其中,前述相對密度為100%。
8. 一種石榴石關聯型構造燒結體,其特徵係含有如申請專利範圍第1項所記載之結晶體,及具有化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.2 < x+y \leq 0.6$, $x \geq 0$, $y \geq 0$)所表示之立方晶石榴石關聯型構造之結晶體。
9. 一種全固態鋰離子二次電池,其特徵係具有正極、負極、及如申請專利範

圍第1至7項中任一項所記載之結晶體或含有如申請專利範圍第8項所記載之燒結體之固體電解質材料。

10. 一種石榴石關聯型構造結晶體之製造方法,其特徵係化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y < 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$)所表示,屬於斜方晶系之石榴石關聯型構造結晶體之製造方法,且其係熔融化學組成: $\text{Li}_{(7-x-y)z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $1 < z \leq 2$)之原料之至少一部份並形成使結晶成長之熔融部,以移動速度8mm/h以上將使結晶成長之熔融部往未結晶化原料移動而使結晶成長。

申請案號:第106/14545號

公告本

發明摘要

※ 申請案號: 106114545

※ 申請日: 106/05/02

※IPC 分類:

C01G 35/00 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
C30B 29/22 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低對稱石榴石關聯型構造固體電解質及鋰離子二次電池

【中文發明摘要】

本發明提供一種離子傳導率高的固體電解質材料,及使用該固體電解質材料之全固態鋰離子二次電池。一種固體電解質材料,其係具有化學組成: $\text{Li}_{7-x-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x-y}\text{Ta}_x\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0.05 \leq x+y \leq 0.2$ 、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$),屬於斜方晶系、採空間群 Ibca 之石榴石關聯型構造結晶體。該固體電解質材料,係鋰離子傳導率在 25°C 為 $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 以上。此外,該固體電解質材料,晶格常數為 $1.29\text{nm} \leq a \leq 1.32\text{nm}$ 、 $1.26\text{nm} \leq b \leq 1.29\text{nm}$ 、 $1.29\text{nm} \leq c \leq 1.32\text{nm}$,且鋰離子佔有結晶構造內之 3 個 16f 席及 1 個 8d 席。全固態鋰離子二次電池,係具有正極、負極、及固體電解質,固體電解質為該固體電解質材料所構成。

【代表圖】

【本案指定代表圖】:圖3

【本代表圖之符號簡單說明】:無