



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0122603
(43) 공개일자 2022년09월02일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C04B 35/447</i> (2006.01) <i>C01B 25/45</i> (2006.01)
 <i>C04B 35/495</i> (2006.01) <i>H01B 1/08</i> (2006.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C04B 35/447</i> (2013.01)
 <i>C01B 25/45</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7017083
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월25일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2022년05월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/048786
 (87) 국제공개번호 WO 2021/132582
 국제공개일자 2021년07월01일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2019-238567 2019년12월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 쇼와 덴코 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고</p> <p>(72) 발명자
 세이 료스케
 일본 1058518 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 내</p> <p>이 건찬
 일본 1058518 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 장수길, 김명곤</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

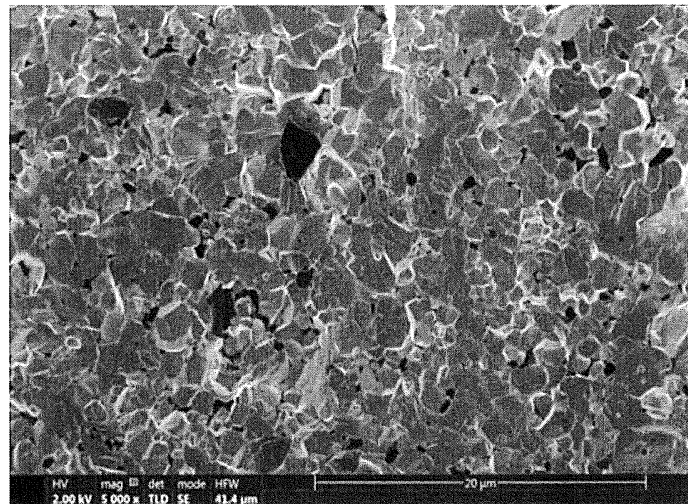
(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 전도성 산화물 소결체 및 그의 용도**

(57) 요약

[과제] 본 발명은, 이온 전도성이 우수한 고체 전해질을 제공할 수 있는, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체, 그것을 사용한 고체 전해질, 전극 그리고 전고체 전지를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

[해결 수단] 적어도, 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하고, 결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/495 (2013.01)

H01B 1/08 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2002/60 (2013.01)

C01P 2002/85 (2013.01)

C04B 2235/77 (2013.01)

C04B 2235/96 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도, 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하고,

결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 입자 계면에, 규소 원소가 포함되는 것이 주사 투과 전자 현미경(STEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석에 의해 확인되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 작은 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 투과 전자 현미경(TEM) 단면 관찰에 있어서, 상기 입자 계면의 두께가 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 큰 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결정 입자의 평균 입경이, 6.0 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상대 밀도가 이론 밀도의 50% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 교류 임피던스 측정에 의해 검출되는 이온 전도도에 있어서, 상기 입자 계면에 있어서의 이온 전도도가, 상기 결정 입자의 내부에 있어서의 이온 전도도보다 큰 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체로 이루어지는 고체 전해질.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 포함하는 전극.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 포함하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체, 그것을 사용한 고체 전해질, 전극 그리고 전고체 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 노트 퍼스널 컴퓨터, 태블릿 단말기, 휴대 전화, 스마트폰 및 전기 자동차(EV) 등의 전원으로서, 고출력 또한 고용량의 전지 개발이 요구되고 있다. 그 중에서도 유기 용매 등의 액체 전해질 대신에, 고체 전해질을 사용한 전고체 리튬 이온 전지가, 충방전 효율, 충전 속도, 안전성 및 생산성이 우수한 것으로서 기대되고 있다.

[0003] 리튬 이온을 전도하는 고체 전해질로서는, 황화물계의 고체 전해질도 알려져 있지만, 안전성의 관점에서는 산화물계의 고체 전해질이 바람직하다. 산화물계의 고체 전해질로서는, 예를 들어 특허문헌 1에 있어서, 리튬을 포함하고 기본 구성을 SrZrO_3 으로 하는 페로브스카이트형 이온 전도성 산화물이 개시되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에 있어서는, 단사정의 결정 구조를 갖는 LiTa_2PO_8 이 기재되어 있다.

[0004] 그러나, 특허문헌 1에 개시된 이온 전도성 산화물은, Sr 사이트나 Zr 사이트가 다른 원소에 의해 치환된 기본 조성을 가짐으로써, 입계부에서의 전기 전도도를 향상시키고 있기는 하지만, 아직 충분하지 않고, 결정립계에 있어서의 리튬 이온 전도성이 높고, 또한, 결정립 내와 결정립계의 리튬 이온 전도도의 토털의 이온 전도도의 향상이 요망되고 있었다. 또한, 비특허문헌 1에 개시되어 있는 LiTa_2PO_8 의 토털 리튬 이온 전도도는 $2.48 \times 10^{-4} (\text{S/cm})$ 로, 예를 들어 특허문헌 1 개시의 페로브스카이트형 화합물보다도 낮은 것이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-169145호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) J. Kim et al., J. Mater. Chem. A, 2018, 6, p22478-22482

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 이온 전도성이 우수한 고체 전해질을 제공할 수 있는, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체, 그것을 사용한 고체 전해질, 전극 그리고 전고체 전지를 제공하는 것을 과제로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는 상기한 상황을 감안하여 예의 연구한 결과, 리튬, 탄탈, 인, 규소를 포함하는 산화물 소결체가, 높은 리튬 이온 전도도를 나타내는 것을 알아내고, 고체 전해질로서 유용한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 또한, 상기의 특허문헌 1 및 비특허문헌 1에 기재된 종래의 기술에 있어서는, 리튬, 탄탈, 인 및 산소를 구성 원소로서 갖는 리튬 이온 전도성 산화물에 있어서, 결정립 내와 결정립계의 리튬 이온 전도도의 토털의 이온 전도도를 향상시키는 기재나 시사는 없다.

- [0010] 본 발명은, 다음의 [1] 내지 [11]의 사항에 관한 것이다.
- [0011] [1] 적어도, 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하고,
- [0012] 결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0013] [2] 상기 입자 계면에, 규소 원소가 포함되는 것이 주사 투과 전자 현미경(STEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석에 의해 확인되는 것을 특징으로 하는 [1]에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0014] [3] 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 작은 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0015] [4] 투과 전자 현미경(TEM) 단면 관찰에 있어서, 상기 입자 계면의 두께가 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0016] [5] 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 큰 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0017] [6] 상기 결정 입자의 평균 입경이, 6.0 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0018] [7] 상대 밀도가 이론 밀도의 50% 이상인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0019] [8] 상기 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 교류 임피던스 측정에 의해 검출되는 이온 전도도에 있어서, 상기 입자 계면에 있어서의 이온 전도도가, 상기 결정 입자의 내부에 있어서의 이온 전도도보다 큰 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체.
- [0020] [9] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체로 이루어지는 고체 전해질.
- [0021] [10] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 포함하는 전극.
- [0022] [11] [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 포함하는 전고체 전지.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따르면, 안전성이 높은 산화물계의 고체 전해질로서 사용할 수 있고, 고체 전해질로서 사용했을 때에 우수한 이온 전도성을 나타내는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체, 그것을 사용한 고체 전해질, 전극 그리고 전고체 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의, 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰 결과를 나타낸다.
- 도 2는, 실시예 1에서 얻은 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의, 분말 X선 해석 측정(XRD)에 의한 X선 해석 도형을 나타낸다.
- 도 3은, 비교예 1에서 얻은 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)의, 분말 X선 해석 측정(XRD)에 의한 X선 해석 도형을 나타낸다.
- 도 4는, 실시예 2에서 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)의 전자 프로브 마이크로에널라이저(EPMA)에 의한 2차 전자상 및 붕소 매핑 화상을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0026] <리튬 이온 전도성 산화물 소결체>

- [0027] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 구성 원소로서, 적어도, 리튬(Li), 탄탈(Ta), 인(P), 규소(Si) 및 산소(O)를 포함하고, 결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖는다.
- [0028] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 결정 입자와, 입자 계면을 갖고, 통상 결정 입자가, 적어도, 리튬(Li), 탄탈(Ta), 인(P) 및 산소(O)를 구성 원소로서 포함한다. 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 결정 입자는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 규소(Si)를 포함하지 않아도 되고, 주사 투과 전자 현미경(STEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석에 있어서는, 결정 입자 중에 규소 원소가 확인되지 않아도 된다.
- [0029] 본 발명의 적합한 실시 양태에 있어서, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 결정 입자의 평균 입경은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 $6.0\mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $3.0\mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $1.5\mu\text{m}$ 이하이다. 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 결정 입자의 평균 입경은, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 100배 이상의 배율로 투과 화상을 얻고, 임의의 $100\mu\text{m}$ 사방의 영역에 있어서 적어도 100개의 결정 입자의 입경을 측정하여 구할 수 있다. 결정립은 완전한 구형은 아니므로, 최장 직경을 결정 입자의 입경이라 하자. 본 명세서에 있어서는, 결정 입자의 최장 직경이란, 이하와 같이 하여 구해지는 결정 입자의 윤곽을 구성하는 다각형이 갖는 최장의 대각선 길이를 의미한다.
- [0030] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 투과 화상에 있어서, 결정 입자의 윤곽은 시야 평면에 있어서 볼록 다각형으로서 관측된다. 볼록 다각형이 갖는 복수의 길이의 대각선 중 최장의 대각선 길이를 결정 입자의 최장 직경이라 하자.
- [0031] 또한, 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하는 결정 입자와, 다른 결정 입자의 구별은, TEM 장치에 부착되는 에너지 분산형 X선 분광(EDX) 분석 장치를 사용하여, 결정 입자가 함유하는 원소의 차이로부터 확인할 수도 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 입자 계면이란, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체 내부의, 결정 입자 이외의 결정 입자 사이에 존재하고, 결정 입자끼리를 결합하는 부분을 의미한다. 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 있어서, 입자 계면의 구조는 명백하지 않지만, 소성 시 혹은 소결 시에 리튬 이온 전도성 산화물로부터 석출하여 형성된 층(석출층)을 포함한다고 생각된다. 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 결정 입자와 입자 계면의 어느 쪽도 존재하지 않는 공극을 포함하는 경우가 있다.
- [0033] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 입자 계면은, 석출층만으로 구성되어 있어도 되지만, Li_4SiO_4 , Li_3PO_4 또는 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 등의 고용체 성분을 함유하고 있어도 된다. 또한, 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체가 B(붕소)를 구성 원소로서 포함하는 경우에는, 입자 계면에 Li_3BO_3 또는 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LiTaO}_3$ 등의 고용체 성분을 함유하고 있어도 된다. 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체가, 입자 계면에 고용체 성분을 함유하는 경우에는, 보다 양호한 이온 전도성을 나타내는 경우가 있어 바람직하다.
- [0034] 입자 계면이 포함하는 고용체 성분은, 결정 입자에 비교하여 저융점인 것이 바람직하다. 결정 입자에 비교하여 저융점이기 때문에, 소성 시 혹은 소결 시에 결정 입자에 대하여 석출하여 형성되고, 결정 입자 사이에 공극을 발생시키기 어렵고, 결정 입자끼리를 밀하게 결합시키고 있다고 생각된다.
- [0035] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 입자 계면에는, 규소 원소가 포함되는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 규소 원소가 입자 계면에 존재하는 것이, 주사 투과 전자 현미경(STEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석에 의해 확인되는 것이 바람직하다. STEM-EDX 조성 분석에 의해 구해지는 입자 계면의 규소 원소의 함유 비율은, 인 원소, 산소 원소, 규소 원소 및 탄탈 원소의 합계를 100원자%라 한 경우에, 바람직하게는 1.0원자% 이상, 보다 바람직하게는 1.2원자% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5원자% 이상이다. 입자 계면의 규소 원소의 함유 비율의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 10원자% 이하, 바람직하게는 5원자% 이하, 보다 바람직하게는 3원자% 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 입자 계면에 붕소 원소가 포함되는 것이 바람직하다. $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LiTaO}_3$ 등의 고용체 성분을 함유하고 있어도 된다. 입자 계면에, 붕소 원소가 포함되는 것은, 주사형 전자 현미경(SEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석(전자 프로브 마이크로에널라이저(EPMA) 분석)에 의해 확인된다. 붕소의 함유량은, 바람직하게는 0.10원자% 이상이며, 보다 바람직하게는 0.50원자%

이상이다. 또한, 상한은 바람직하게는 5.00원자% 이하이며, 보다 바람직하게는 3.00원자% 이하이다.

- [0037] 따라서, 본 발명의 일 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 적어도, 리튬, 탄탈, 붕소, 인 및 산소를 구성 원소로서 포함하고, 결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖고, 상기 입자 계면에, 붕소 원소가 포함되는 것이 주사형 전자 현미경(SEM)-에너지 분산형 X선 분광(EDX) 조성 분석에 의해 확인되는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 있어서, 입자 계면의 두께는, 결정 입자의 입경에 따라 다르기도 하여 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 10nm 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10nm이다. 입자 계면의 두께가 이러한 범위임으로써, 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 충분한 밀도로 결정 입자를 포함한다.
- [0039] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 전체로서의 원소 조성은, 통상, LiTa_2PO_8 의 P의 일부가, Si를 포함하는 원소 M으로 치환된 것을 기본으로 한다. 여기서 원소 M은, Si를 필수로서 포함하고, Si 이외의 14족의 원소(단 탄소를 제외함), Al(알루미늄) 및 B(붕소)로 이루어지는 군에서 선택되는 원소를 포함하고 있어도 되는 것이고, 바람직하게는 실질적으로 Si만이다. 즉 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 전체로서의 원소 조성은, 바람직하게는 LiTa_2PO_8 의 P의 일부가 Si로 치환된 것을 기본 구성으로 한다. 여기서, 원소 M이 Si만인 경우, 전도성 산화물의 리튬, 탄탈, 인, 규소, 산소의 원자수의 비(Li:Ta:P:Si:O)는 1:2:(1-y):y:8이고, 바람직하게는 상기 y는 0보다 크고 0.7 미만이다.
- [0040] 본 발명의 바람직한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 전체로서의 원소 조성이, 리튬을 함유하는 특정 산화물에 상당한다고도 할 수 있다. 단, 이것은, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 있어서의 불순물의 존재를 엄밀하게 배제하는 것이 아니라, 원료 및/또는 제조 과정 등에 기인하는 불가피 불순물을 포함해도 되고, 그 밖의, 리튬 이온 전도성을 열화시키지 않는 범위 내에 있어서 다른 결정계를 갖는 불순물을 포함해도 된다.
- [0041] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 구성하는 원소의 원자수의 비는, 예를 들어 LiCoO_2 등의 리튬 함유 전이 금속 산화물로서, Mn, Co, Ni가 1:1:1의 비율로 함유되어 있는 표준 분말 시료를 사용하여, 오제 전자 분광법(AES: Auger Electron Spectroscopy)에 의해 절대 강도 정량법을 사용하여 구할 수 있다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의, 전체로서의 원소 조성은, 하기 식 (1)로 나타낼 수 있다.
- [0043]
$$\text{LiTa}_2\text{P}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_8 \quad \dots \text{식 (1)}$$
- [0044] 상기 식 (1)에 있어서, 원소 M은, 상술한 바와 같이, Si를 필수로서 포함하고, Si 이외의 14족의 원소와 Al 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 원소를 포함하고 있어도 되는 것이고, 바람직하게는 실질적으로 Si만이다. Si 이외의 14족 원소로서는 Ge를 예로 들 수 있다.
- [0045] 상기 식 (1)에 있어서 y로 표시되는, Si를 포함하는 원소 M의 함유량은, 0보다 크고 0.7 미만이다. 이 함유량의 범위는, 인과 원소 M의 원소의 합계 원자수에 대한 원소 M의 원자수의 백분율로 나타내면, 0.0보다 크고 70.0 미만이다. 상기 식 (1)의 y로 나타낼 때, 원소 M 함유량의 하한은, 바람직하게는 0.01이며, 보다 바람직하게는 0.02이며, 더욱 바람직하게는 0.03이다. 원소 M 함유량의 상한은, 바람직하게는 0.65이며, 보다 바람직하게는 0.60이며, 더욱 바람직하게는 0.55이다. 또한, 원소 M 중의 Si 함유량은, 원자수의 백분율로 나타내면, 1 이상, 바람직하게는 50 이상, 보다 바람직하게는 70 이상, 더욱 바람직하게는 90 이상, 가장 바람직하게는 100이다.
- [0046] 상기에 있어서 원소 M이 Si만인 경우의, 본 발명의 보다 바람직한 실시 양태에 있어서의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 원소 조성은, 하기 식 (2)로 나타낼 수 있다.
- [0047]
$$\text{LiTa}_2\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_8 \quad \dots \text{식 (2)}$$
- [0048] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체 중에 있어서의 원소 M의 함유량이 상기의 범위이면, 결정 입자 내와 입자 계면(결정립계)의 리튬 이온 전도도의 토털의 이온 전도도가 높다. 원소 M 함유량은, 인과 원소 M의 합계 원자수에 대한 원소 M의 원자수의 백분율로서, 종래 공지된 정량 분석에 의해 구할 수 있다. 예를 들어, 시료에 산을 추가하여 열분해 후, 열분해물을 정용(定容)하고, 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석 장치를 사용하여 구

할 수 있다. 후술하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 제조 방법에 있어서, 인과 원소 M은 계 외로 유출되지 않으므로, 원소 M의 도프양으로서, 인과 원소 M의 합계 원자수에 대한 원소 M의 원자수의 백분율로서는, 간이적으로 원재료의 투입량으로부터 산출할 수 있다.

[0049] 상술한 바와 같이, 원소 M은, Si를 포함하고, Si 이외의 14족의 원소(단 탄소를 제외함), Al 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 원소를 포함하고 있어도 되는 것이다. 원소 M에 포함되어도 되는 Si 이외의 원소로서는, Ge, Al 및 B를 예로 들 수 있고, 이들 중에서는 Al 및 B가 바람직하다. 원소 M은, 바람직하게는 실질적으로 Si만이다. 원소 M이 Si만인 경우에는, 특히 소결체의 입자 계면에 있어서의 리튬 이온 전도도가 커지기 때문에 바람직하다.

[0050] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 구성 원소의 가수에 주목했을 때, 도프되는 원소 M은 인과 가수가 다르므로, 전하 중성의 밸런스를 취하기 위해, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 함유되는 리튬이 증감하는 것을 생각할 수 있다. 예를 들어, P를 M으로 치환하는 것에 수반하는 전하 밸런스에 의해 발생하는 증감량을 x로 나타내면, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체 전체의 원소 조성은, 하기 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

[0051]
$$Li_{1+x}Ta_2P_{1-y}M_yO_8 \quad \cdots \text{식 (3)}$$

[0052] 여기에서, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체 전체의 원소 조성은, 바람직하게는 원소 M이 모두 Si이고, 하기 식 (4)로 나타낼 수 있다.

[0053]
$$Li_{1+x}Ta_2P_{1-y}Si_yO_8 \quad \cdots \text{식 (4)}$$

[0054] 본 발명의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 있어서, 결정 입자의 구성 원소 조성, 입자 계면의 구성 원소 조성은, 동등해도 되지만, 달라도 된다. 각 부위의 원소 조성은, STEM-EDX 조성 분석에 의해 구할 수 있다. 후술하는 실시예에 있어서 나타내는 바와 같이, 단면 화상에 있어서의, 입자 계면이 차지하는 면적에 대한 결정 입자가 차지하는 면적은 크고, 결정 입자의 구성 원소 조성은, 소결체 전체의 구성 원소 조성, 대략 동등하다고 파악할 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율은, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 작다. 보다 바람직하게는, 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율의 1.01배 이상, 더욱 바람직하게는 1.05배 이상, 또한 더욱 바람직하게는 1.08배 이상이다.

[0056] 또한 바람직하게는, 상기 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율은, 상기 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율보다도 크다. 보다 바람직하게는, 입자 계면의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율이, 결정 입자의 원소 조성 중에 있어서의 인 원소의 원자수에 의한 함유 비율의 1.01배 이상, 더욱 바람직하게는 1.05배 이상, 또한 더욱 바람직하게는 1.08배 이상이다.

[0057] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에 있어서, 인 원소, 규소 원소의 원자수에 의한 함유 비율은, 각각 입자 계면 중의 쪽이 결정 입자 중보다도 많고, 탄탈 원소의 원자수에 의한 함유 비율은, 입자 계면 중의 쪽이 결정 입자 중보다도 적은 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 결정 입자와 입자 계면으로 구성되는 점에서, 입자 계면과 결정 입자의 원소 조성의 비율의 대소는, 결정 입자부와 입자 계면부의 원소 조성을 직접 비교해도 되고, 또한, 결정 입자부와 소결체 전체의 원소 조성, 혹은 입자 계면부와 소결체 전체의 원소 조성에 의해 비교하여 판단해도 된다.

[0059] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에서는, 해당 소결체의 교류 임피던스 측정에 의해 검출되는 이온 전도도에 있어서, 상기 입자 계면에 있어서의 이온 전도도가, 상기 결정 입자의 내부에 있어서의 이온 전도도보다 큰 것이 바람직하다. 바람직하게는, 결정 입자의 내부에 있어서의 이온 전도도에 대한, 입자 계면의 이온 전도도가, 1.1배 이상, 보다 바람직하게는 1.5 내지 5배, 더욱 바람직하게는 1.7 내지 4배의 범위인 것이 바람직하다. 교류 임피던스 측정은 공지된 방법에 의해 행할 수 있고, 구체적으로는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 행할 수 있다.

- [0060] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 그 형상이 특별히 한정되는 것은 아니고, 용도 등에 따라서 적절히 선택된 형상으로 할 수 있다. 예를 들어, 구상, 펠릿상, 판상, 시트상, 플레이크상, 괴상 등, 용도 등에 따라서 원하는 형상으로 할 수 있다. 또한 그 크기에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 소결체가 원형인 경우에는, 최장 직경이 1mm 이상이면 되고, 또한 2mm 이상이면 보다 바람직하다. 소결체가 다각형인 경우에는, 모든 변의 합계 길이가 1mm 이상이면 되고, 또한 2mm 이상이면 보다 바람직하다.
- [0061] (단사정의 함유율)
- [0062] 본 발명의 바람직한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, X선 회절(XRD) 측정에 있어서 확인되는 단사정의 결정 구조 함유율(이하, 단순히 단사정의 함유율이라고도 함)이, 통상 60% 이상, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다. 단사정의 결정 구조 함유율은, 실시예에 있어서 후술하는, 리트벨트 해석을 사용한 방법에 의해 구할 수 있다. 단사정의 함유율이 상술한 범위이면, 토털에서의 리튬 이온 전도도가 커지는 경향이 있다.
- [0063] (그 밖의 결정 구조)
- [0064] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 후술하는 제조 방법에 있어서 소성이 불충분한 경우, 원재료가 잔존하면, X선 회절 측정에 있어서 원재료에서 유래되는 회절 피크가 확인되는 경우가 있다. 원재료로서 사용하는, 탄산리튬(Li_2CO_3), 오산화탄탈(Ta_2O_5), 이산화규소(SiO_2) 등의 원소 M의 산화물 및 인산일수소이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)의 존재는, X선 회절 측정에 의해 확인할 수 있다. 이들의 원재료 화합물은 리튬 이온 전도성을 갖지 않으므로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 소성이 불충분한 경우에, 부생성물의 존재가 X선 회절 측정에 있어서 부생성물에서 유래되는 회절 피크로서 확인되는 경우가 있다. 구체적으로는, 탄탈산리튬(LiTaO_3), Li_3PO_4 , TaPO_5 , Ta_2O_5 등이 관측되는 경우가 있지만, 이들은 리튬 이온 전도성이 작으므로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0065] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 상대 밀도
- [0066] 본 발명의 적합한 실시 양태의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체에서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 이론 밀도를 100%로 하는 상대 밀도는, 이론 밀도와 비교해서 50% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 60% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70% 이상이다. 비교하는 이론 밀도로서는, 간편하게는, 규소 등의 원소 M을 포함하지 않는, LiTa_2PO_8 의 이론 밀도와 비교할 수 있다.
- [0067] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 제조 방법
- [0068] 본 발명의 바람직한 실시 양태에 있어서의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 제조 방법은, 상기의 구성의 범위 내의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않는다. 제조 방법으로서, 예를 들어 고상 반응, 액상 반응 등에 의해 리튬 이온 전도성 산화물을 제조하고, 이것을 필요에 따라서 적절히 부형하고, 소성(소결)하는 방법 등이 채용 가능하다.
- [0069] (리튬 이온 전도성 산화물(a)의 제조)
- [0070] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 바람직하게는 적어도 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 포함하는 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 고상 반응, 액상 반응 등에 의해 제조하고, 이것을 필요에 따라서 적절히 부형하고, 소성(소결)함으로써 제조할 수 있다. 리튬 이온 전도성 산화물(a)이 고체상이고, 결정 입자와 입자계면으로 이루어지는 다결정 구조를 갖는 경우에는, 그대로 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체로서 사용해도 된다. 이하, 고상 반응을 사용한 제조 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0071] 고상 반응에 의한 제조 방법으로서, 혼합 공정과 소성 공정을, 적어도 각각 1단계 갖는 제조 방법을 예로 들 수 있다.
- [0072] · 혼합 공정
- [0073] 혼합 공정에서는, 리튬 원자, 탄탈 원자, 규소 원자를 포함하는 원소 M을, 각각 포함하는 화합물 및 인산염을 혼합한다.
- [0074] 리튬 원자를 함유하는 화합물로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 취급 용이성으로부터 무기 화합물이 바람직하고, 리튬 원자를 함유하는 무기 화합물로서는, 탄산리튬(Li_2CO_3), 산화리튬(Li_2O) 등의 리튬 화합물을 예로 들 수 있다. 이들의 리튬 화합물은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 분해, 반응시키기 쉬운 점에

서 탄산리튬(Li_2CO_3)을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0075] 탄탈 원자를 함유하는 화합물로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 취급 용이성으로부터 무기 화합물이 바람직하고, 오산화탄탈(Ta_2O_5), 질산탄탈($\text{Ta}(\text{NO}_3)_5$) 등의 탄탈 화합물을 예로 들 수 있다. 이들의 탄탈 화합물은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 비용의 관점에서 오산화탄탈(Ta_2O_5)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0076] 규소 원자를 포함하는 원소 M을 함유하는 화합물로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 취급 용이성으로부터 무기 화합물이 바람직하고, 원소 M의 단체 또는 산화물을 예로 들 수 있다. 이들의 물질은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 이들 중에서는, 취급 용이성의 점에서 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 원소 M이 규소 원자만인 경우에는, 이산화규소(SiO_2)를 사용할 수 있다. 또한, 원소 M이 규소 원자에 추가하여, Ge 혹은 Al을 포함하는 경우에는, 산화게르마늄(GeO_2) 혹은 산화알루미늄(Al_2O_3)을 이산화규소(SiO_2)와 함께 사용할 수 있다. 원소 M이 붕소를 포함하는 경우에는, 붕산리튬(Li_3BO_3)을 사용할 수 있다.
- [0077] 인산염으로서, 특별히 한정되지는 않지만, 분해, 반응시키기 쉬운 점에서 인산일수소이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), 인산이수소일암모늄($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 등의 인산염을 예로 들 수 있다. 이들의 인산염은 1종 단독이어도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0078] 상술한 원재료의 혼합 방법으로서, 롤 전동 밀, 볼 밀, 소경 볼 밀(비즈 밀), 매체 교반 밀, 기류 분쇄기, 유발, 자동 혼련 유발, 조해기 또는 제트 밀 등의 방법을 사용할 수 있다. 혼합하는 원재료의 비율은, 간편하게는, 상술한 식 (1)의 조성이 되도록 화학양론비로 혼합한다. 보다 구체적으로는, 후술하는 소성 공정에 있어서, 리튬 원자가 계 외로 유출되기 쉬우므로, 상술한 리튬 원자를 함유하는 화합물을 1 내지 2할 정도 과잉으로 추가하여 조절되어도 된다.
- [0079] 혼합 분위기는, 대기 하에서 행해도 된다. 산소 가스 함유량이 조정된 질소 가스 및/또는 아르곤 가스의 가스 분위기인 것이 보다 바람직하다.
- [0080] · 소성 공정
- [0081] 소성 공정에서는, 혼합 공정에서 얻은 혼합물을 소성한다. 소성 공정을, 예를 들어 저온 소성과 고온 소성의 2단계의 공정으로 하도록 복수회 행하는 경우에는, 소성 공정간에, 1차 소성물을 해쇄하고, 또는 소입경화하는 것을 목적으로 하여, 볼 밀이나 유발을 사용한 해쇄 공정을 마련해도 된다.
- [0082] 소성 공정은 대기 하에서 행해도 된다. 산소 가스 함유량이 조정된 질소 가스 및/또는 아르곤 가스의 가스 분위기인 것이 보다 바람직하다.
- [0083] 소성 온도로서는, 800 내지 1200℃의 범위가 바람직하고, 950 내지 1100℃의 범위가 보다 바람직하고, 950 내지 1000℃의 범위가 더욱 바람직하다. 800℃ 이상으로 소성하면 규소를 포함하는 원소 M의 고용이 충분히 행해져 이온 전도도가 향상되고, 1200℃ 이하로 하면, 리튬 원자가 계 외로 유출되기 어려워 바람직하다. 소성 시간은, 30분 내지 16시간이 바람직하고, 3 내지 12시간이 바람직하다. 소성 시간이 전술한 범위이면, 얻어지는 리튬 이온 전도성 산화물을 사용하여 제조되는 소결체의 이온 전도도가, 결정립 내와 결정립계의 양쪽에 있어서, 밸런스 좋게 커지기 쉬워 바람직하다. 소성 시간이 전술한 범위보다 길면, 리튬 원자가 계 외로 유출되기 쉽다. 소성의 시간과 온도는 서로 맞춰서 조정된다.
- [0084] 소성 공정을, 예를 들어 저온 소성과 고온 소성의 2단계의 공정으로 하는 경우, 저온에서의 가소성은, 400 내지 800℃로, 30분 내지 12시간 행해도 된다.
- [0085] 또한, 부생성물 등의 잔존을 억제하기 위해, 고온 소성을 2회 행해도 된다. 2회째의 소성 공정에서는, 소성 온도로서는, 800 내지 1200℃의 범위가 바람직하고, 950 내지 1100℃의 범위가 보다 바람직하고, 950 내지 1000℃의 범위가 더욱 바람직하다. 각 소성 공정의 소성 시간은 30분 내지 8시간이 바람직하고, 2 내지 6시간이 바람직하다.
- [0086] 소성 후에 얻어지는 소성물은, 대기 중에 방치하면, 흡습하거나 이산화탄소와 반응하거나 하여 변질되는 경우가 있다. 소성 후에 얻어지는 소성물은, 소성 후의 강온에 있어서 200℃보다 낮아진 부분에서 제습한 불활성 가스 분위기 아래로 옮겨서 보관하는 것이 바람직하다.
- [0087] 이와 같이 하여 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 얻을 수 있다.

- [0088] (리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 제조)
- [0089] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 바람직하게는 상기와 같이 하여 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물(a) 등의, 적어도 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하는 산화물을 사용하여 제조할 수 있다. 리튬 이온 전도성 산화물(a) 등이 고체상으로 얻어진 경우에는, 그대로 리튬 이온 전도성 산화물 소결체로서 사용해도 되고, 또한, 리튬 이온 전도성 산화물(a) 등을 분말상으로 하고, 필요에 따라 입도의 조제, 부형을 하고, 소결하여 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 제조해도 된다. 본 발명에서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분말상의 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 원하는 형상으로 부형하고, 소성(소결)하는 공정을 갖는 제조 방법인, 이온 전도성이 우수한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체를 제조하기 쉬운 점에서 바람직하다.
- [0090] 리튬 이온 전도성 산화물(a)의 부형은, 예를 들어 필요에 따라 볼 밀 등으로 원하는 입경으로 한 분말상의 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 사용하여, 공지된 분말 성형법에 의해 행할 수 있다.
- [0091] 분말 성형법으로서, 예를 들어 분말에 용제를 더하여 슬러리로 하고, 슬러리를 집전체에 도포하고, 건조시키고, 이어서 가압하는 것을 포함하는 방법(타터 블레이드법), 슬러리를 흡액성의 금형에 넣고, 건조시키고, 이어서 가압하는 것을 포함하는 방법(주입 성형법), 분말을 소정 형상의 금형에 넣고 압축 성형하는 것을 포함하는 방법(금형 성형법), 슬러리를 다이스로부터 압출하여 성형하는 것을 포함하는 압출 성형법, 분말을 원심력에 의해 압축하여 성형하는 것을 포함하는 원심력법, 분말을 롤 프레스기에 공급하여 압연 성형하는 것을 포함하는 압연 성형법, 분말을 소정 형상의 가요성 백에 넣고, 그것을 압력 매체로 넣어서 등방압을 가하는 것을 포함하는 냉간 등방압 성형법(cold isostatic pressing), 분말을 소정 형상의 용기에 넣고 진공 상태로 하고, 그 용기에 고온 하, 압력 매체로 등방압을 가하는 것을 포함하는 열간 등방압 성형법(hot isostatic pressing) 등을 예로 들 수 있다.
- [0092] 금형 성형법으로서, 고정 하부 펀치와 고정 다이에 분말을 넣고, 가동 상부 펀치로 분말에 압력을 가하는 것을 포함하는 편압법, 고정 다이에 분말을 넣고, 가동 하부 펀치와 가동 상부 펀치로 분말에 압력을 가하는 것을 포함한 양축 성형, 고정 하부 펀치와 가동 다이에 분말을 넣고, 가동 상부 펀치로 분말에 압력을 가하고 압력이 소정치를 넘었을 때에 가동 다이를 이동시켜 고정 하부 펀치가 상대적으로 가동 다이 안에 들어가도록 하는 것을 포함하는 플로팅 다이법, 고정 하부 펀치와 가동 다이에 분말을 넣고, 가동 상부 펀치로 분말에 압력을 가함과 동시에 가동 다이를 이동시켜서 고정 하부 펀치가 상대적으로 가동 다이 안에 들어가도록 하는 것을 포함하는 위드 드로월법 등을 예로 들 수 있다.
- [0093] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 상기와 같이 하여 부형한 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 공지된 방법에 의해 소성(소결)하여 적합하게 얻을 수 있다. 소결은, 예를 들어 리튬 이온 전도성 산화물(a)을 제조할 때의 고온 소성과 마찬가지로의 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 소성 온도가 800 내지 1200℃, 바람직하게는 950 내지 1100℃, 보다 바람직하게는 950 내지 1000℃의 범위이고, 소성 시간이 1 내지 8 시간, 바람직하게는 2 내지 6시간이라고 한 소성 조건에서 소결을 행할 수 있다.
- [0094] <리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 용도>
- [0095] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 리튬 이온 전도성이 우수하기 때문에, 고체 전해질로서 적합하게 사용할 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지의 고체 전해질, 전고체 전지의 고체 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0096] (리튬 이온 이차 전지)
- [0097] 본 발명에 관한 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 적합한 용도의 하나로서, 고체 전해질로서, 리튬 이온 이차 전지에 이용하는 것을 예로 들 수 있다.
- [0098] 리튬 이온 이차 전지의 구조는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 고체 전해질층을 구비하는 고체 전지의 경우, 정극 집전체, 정전극층, 고체 전해질층, 부전극층 및 부극 집전체가 이 순서대로 적층된 구조를 이루고 있다.
- [0099] 정극 집전체 및 부극 집전체는, 그 재질이 전기 화학 반응을 일으키지 않고 전자를 도전하는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 구리, 알루미늄, 철 등의 금속의 단체 및 합금 또는 안티몬 도프 산화주석(ATO), 주석 도프 산화인듐(ITO) 등의 도전성 금속 산화물 등의 도전체로 구성된다. 또한, 도전체의 표면에 도전성 접착층을 마련한 집전체를 사용할 수도 있다. 도전성 접착층은, 입상 도전제나 섬유상 도전제 등을 포함하여 구성할 수 있다.

- [0100] 정전극층 및 부전극층은, 공지된 분말 성형법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어, 정극 집전체, 정전극층용의 분말, 고체 전해질층용의 분말, 부전극층용의 분말 및 부극 집전체를 이 순서대로 중첩하여, 그것들을 동시에 분말 성형함으로써, 정전극층, 고체 전해질층 및 부전극층의 각각의 층 형성과, 정극 집전체, 정전극층, 고체 전해질층, 부전극층 및 부극 집전체의 각각의 사이의 접착을 동시에 행할 수도 있다. 또한, 각 층을 축차로 분말 성형할 수도 있다. 얻어진 분말 성형품을, 필요에 따라, 소성 등의 열처리를 실시해도 된다. 분말 성형에는, 상술한 금형 성형법 등의 공지된 분말 성형법을 채용할 수 있다.
- [0101] 정전극층의 두께는, 바람직하게는 10 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 30 내지 150 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 100 μm 이다. 고체 전해질층의 두께는, 바람직하게는 50nm 내지 1000 μm , 보다 바람직하게는 100nm 내지 100 μm 이다. 부전극층의 두께는, 바람직하게는 10 내지 200 μm , 보다 바람직하게는 30 내지 150 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 100 μm 이다.
- [0102] · 활물질
- [0103] 부전극용의 활물질로서는, 리튬 합금, 금속 산화물, 그래파이트, 하드 카본, 소프트 카본, 규소, 규소 합금, 규소 산화물 SiO_n ($0 < n \leq 2$), 규소/탄소 복합재, 다공질 탄소의 세공 내에 규소를 내포하는 복합재, 티타늄산 리튬, 티타늄산 리튬으로 피복된 그래파이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는 것을 예로 들 수 있다. 규소/탄소 복합재나 다공질 탄소의 세공 내에 규소 도메인을 내포하는 복합재는, 비용량이 높고, 에너지 밀도나 전지 용량을 높일 수 있으므로 바람직하다. 보다 바람직하게는, 다공질 탄소의 세공 내에 규소 도메인을 내포하는 복합재이며, 규소의 리튬 흡장/방출에 수반하는 체적 팽창의 완화성이 우수하고, 복합 전극 재료 또는 전극층에 있어서, 매크로 도전성, 마이크로 도전성 및 이온 전도성의 밸런스를 양호하게 유지할 수 있다. 특히 바람직하게는, 규소 도메인이 비정질이며, 규소 도메인의 사이즈가 10nm 이하이고, 규소 도메인의 근방에 다공질 탄소 유래의 세공이 존재하는, 다공질 탄소의 세공 내에 규소 도메인을 내포하는 복합재이다.
- [0104] 정전극용의 활물질로서는, LiCo 산화물, LiNiCo 산화물, LiNiCoMn 산화물, LiNiMn 산화물, LiMn 산화물, LiMn계 스피넬, LiMnNi 산화물, LiMnAl 산화물, LiMnMg 산화물, LiMnCo 산화물, LiMnFe 산화물, LiMnZn 산화물, LiCrNiMn 산화물, LiCrMn 산화물, 티타늄산 리튬, 인산 금속 리튬, 전이 금속 산화물, 황화 티타늄, 그래파이트, 하드 카본, 전이 금속 함유 리튬 질화물, 이산화규소, 규산 리튬, 리튬 금속, 리튬 합금, Li 함유 고용체 및 리튬 저장성 금속간 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는 것을 예로 들 수 있다. LiNiCoMn 산화물, LiNiCo 산화물 또는 LiCo 산화물이 바람직하고, LiNiCoMn 산화물이 보다 바람직하다. 이 활물질은 고체 전해질과의 친화성이 좋고, 매크로 도전성, 마이크로 도전성 및 이온 전도성의 밸런스가 우수하다. 또한, 평균 전위가 높고, 비용량과 안정성의 밸런스에 있어서 에너지 밀도나 전지 용량을 높일 수 있기 때문이다. 또한, 정전극용의 활물질은, 이온 전도성 산화물인 니오브산 리튬, 인산 리튬 또는 붕산 리튬 등으로 표면이 피복되어 있어도 된다.
- [0105] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 활물질은, 입자상이 바람직하다. 그 체적 기준 입도 분포에 있어서의 50% 직경은 0.1 μm 이상 30 μm 이하가 바람직하고, 0.3 μm 이상 20 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.4 μm 이상 10 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 μm 이상 3 μm 이하가 가장 바람직하다. 또한, 짧은 직경의 길이에 대한 긴 직경의 길이 비(긴 직경의 길이/짧은 직경의 길이), 즉 애스펙트비가, 바람직하게는 3 미만, 보다 바람직하게는 2 미만이다.
- [0106] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 활물질은, 2차 입자를 형성하고 있어도 된다. 그 경우, 1차 입자의 수 기준 입도 분포에 있어서의 50% 직경은, 0.1 μm 이상 20 μm 이하가 바람직하고, 0.3 μm 이상 15 μm 이하가 보다 바람직하고, 0.4 μm 이상 10 μm 이하가 더욱 바람직하고, 0.5 μm 이상 2 μm 이하가 가장 바람직하다. 압축 성형하여 전극층을 형성하는 경우에 있어서는, 활물질은 1차 입자인 것이 바람직하다. 활물질이 1차 입자인 경우는, 압축 성형한 경우에서도, 전자 전도 경로 또는 정공 전도 경로가 손상될 일이 일어나기 어렵다.
- [0107] 실시예
- [0108] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] [실시예 1]
- [0110] · 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)(20% Si 도프)의 제작
- [0111] 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로 하고, 또한, 규소와 인의 합계 중의 규소 원자수의 비율이 20%인 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)를 제작한다. 목적으로 하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의, 전체로

서의 원소 조성은, LiTa_2PO_8 로 표시되는 산화물에 있어서, P 원자수의 20%가 Si로 치환된 것이고, 식 $\text{Li}_{1+x}\text{Ta}_2\text{P}_{1-y}\text{Si}_y\text{O}_8$ (x는 P를 Si로 치환하는 것에 수반하는 전하 밸런스의 y가 0.2이다.

- [0112] 원료로서, 탄산리튬(Li_2CO_3)(머크사 시그마 알드리치제, 순도 99.0% 이상), 오산화탄탈(Ta_2O_5)(후지 필름 와코 준야쿠(주)제, 순도 99.9%), 이산화규소(SiO_2)(후지 필름 와코준야쿠(주)제, 순도 99.9%), 인산일수소이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)(머크사 시그마 알드리치제, 순도 98% 이상)을 사용하고, 소성 후의 리튬, 탄탈, 인, 규소의 원자수비(Li:Ta:P:Si)가 $1+x:2:0.8:0.2$ 가 되도록, 소성 시에 발생하는 Li의 탈리량, 전하 밸런스 x, 그리고 부생물(LiTaO_3)의 생성 억제 효과를 고려하여, Li:Ta:P:Si=1.38:2.00:0.852:0.200의 투입 조성비로, 각 원료를 칭량하였다.
- [0113] 칭량한 각 원료 분말을, 적량의 톨루엔을 더하여 지르코니아 볼 밀(지르코니아 볼: 직경 1mm)을 사용하여 2시간 파쇄 혼합하였다.
- [0114] 얻어진 혼합물을 알루미늄 보트에 넣고, 회전 소성로((주)모토야마사제)를 사용하여 공기(가스 유량: 100mL/분)의 분위기 하에서 승온 속도 10℃/분에서 1100℃까지 승온하고, 1100℃에서 2시간 소성을 행하여, 1차 소성물을 얻었다.
- [0115] 소성하여 얻어진 1차 소성물에, 적량의 톨루엔을 더하여 지르코니아 볼 밀(지르코니아 볼: 직경 1mm)을 사용하여 2시간 파쇄 혼합하여, 해쇄물을 얻었다.
- [0116] 얻어진 해쇄물을, 유압 프레스에 의해 40MPa로 임시 성형하고, 이어서 냉간 등방압 성형법(CIP)에 의해 300MPa로 본성형하여, 평균 입자경이 직경 10mm, 두께 1mm의 펠릿을 얻었다.
- [0117] 얻어진 펠릿을 알루미늄 보트에 넣고, 회전 소성로((주)모토야마사제)를 사용하여 공기(가스 유량: 100mL/분)의 분위기 하에서 승온 속도 10℃/분으로 1100℃까지 승온하고, 1100℃에서 3시간 소성을 행하여, 2차 소성물을 얻었다.
- [0118] 얻어진 2차 소성물을 강온 후, 실온에서 빼내고, 제습된 질소 분위기 아래로 옮겨, 규소와 인의 합계 중의 규소 원자수의 비율이 20%인 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)를 얻었다.
- [0119] · 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰
- [0120] 상기에서 얻은 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)에 대해서, 고속 이온 충격(FIB) 장치를 사용하여, 단면 관찰 시료를 제작하고, 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰을 행하였다. 결과를 도 1에 나타낸다.
- [0121] 도 1에 의해, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)가, 결정 입자와, 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조인 것이 확인되었다. 또한, 도 1의 해석 결과로부터, 결정 입자의 평균 입경은 1.3 μm , 입자 계면의 두께의 평균은 2nm였다.
- [0122] · STEM-EDX 조성 분석
- [0123] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)를 사용하여, 전술한 측정 펠릿 제작 방법으로 제작한 펠릿을, 고속 이온 충격(FIB) 장치를 사용하여 가공하여 STEM-EDX 조성 분석용 시료를 얻었다.
- [0124] 이하의 장치 및 조건에 의해, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의 소결체 전체 및 입자 계면에 대해서, STEM-EDX 조성 분석을 하였다.
- [0125] 장치: JEM-ARM200F(니혼덴시제)
- [0126] EDX 검출기: JED-2300T(니혼덴시제)
- [0127] 측정 조건 가속 전압: 200kV
- [0128] EDX 매핑 해상도: 256 $\times$ 256pixels
- [0129] 이 결과로부터, 인 원소, 산소 원소, 규소 원소 및 탄탈 원소의 합계를 100원자%라 한 경우의 각 원소의 함유비율(원자%)을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0130] · 단사정의 결정 구조 함유율
- [0131] 분말 X선 회절 측정 장치 파날리티컬 MPD(스펙트리스 가부시키키가이샤 제조)를 사용하여, 리튬 이온 전도성 산화

물 소결체(1)의 분말 X선 회절 측정(XRD)을 행하였다. X선 회절 측정 조건으로서는, Cu-K α 선(출력 45kV, 40mA)을 사용하여 회절각 $2\theta=10$ 내지 50° 의 범위에서 측정을 행하고, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의 X선 회절 도형을 얻었다. 이 X선 회절 도형을 도 2에 나타낸다.

[0132] 얻어진 XRD 도형에 대하여 공지된 해석 소프트웨어 RIETAN-FP(작성자; 이즈미 후지오의 홈페이지 「RIETAN-FP·VENUS 시스템 배포 파일」(<http://fujioizumi.verse.jp/download/download.html>)로부터 입수할 수 있음)를 사용하여 리트벨트 해석을 행하고, 구해진 단사정 결정량과 단사정 이외의 결정량으로부터 산출한 바, 단사정의 함유율은 96.8%였다.

[0133] · 이온 전도도 평가

[0134] (측정 펠릿 제작)

[0135] 리튬 이온 전도성 산화물의 이온 전도도 평가용의 측정 펠릿의 제작은, 다음과 같이 행하였다. 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)를, 정제 성형기를 사용하여 직경 10mm, 두께 1mm의 원반 형상으로 성형하고, 1100℃에서 대기하 3시간 소성하였다. 얻어진 소성물의, 이론 밀도에 대한 상대 밀도는 96.3%이었다. 얻어진 소성물의 양면에, 스퍼터기를 사용하여 금층을 형성하고, 이온 전도도 평가용의 측정 펠릿을 얻었다.

[0136] (임피던스 측정)

[0137] 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)의 이온 전도도 평가를 다음과 같이 행하였다. 전술한 방법으로 제작한 측정 펠릿을, 측정 전에 2시간 25℃로 유지하였다. 이어서, 25℃에서 임피던스 애널라이저(솔라트론 어넬리디컬 제, 모델 번호: 1260A)를 사용하여 진폭 25mV로 주파수 1Hz 내지 10MHz의 범위에서 AC 임피던스 측정을 행하였다. 얻어진 임피던스 스펙트럼을 장치 부속의 등가 회로 해석 소프트웨어 ZView 소프트웨어를 사용하여 등가 회로로 피팅하여, 결정 입자 및 입자 계면에 있어서의 이온 전도도 및 토털에서의 리튬 이온 전도도를 각각 얻었다. 구해진 각 이온 전도도를 표 1에 나타낸다.

[0138] [비교예 1]

[0139] · 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)(Si 도프 없음)의 제작

[0140] 실시예 1의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체의 제작에 있어서, 각 원료의 사용량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, LiTa_2PO_8 로 표시되는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)를 얻었다. 여기서, 각 원료는, 소성 후의 리튬, 탄탈, 인, 규소의 원자수비(Li:Ta:P:Si)가, 1:2:1:0이 되도록, 소성 시에 발생하는 Li의 탈리량, 전하 밸런스 x, 그리고 부생물(LiTaO_3)의 생성 억제 효과를 고려하여, Li:Ta:P:Si=1.15:2.00:1.065:0의 투입 조성비로 칭량하여 사용하였다.

[0141] 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 각종 물성을 측정 혹은 평가하였다. 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)는, 투과 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰에서, 결정 입자와, 입자 계면으로 이루어지는 다결정 구조인 것이 확인되었다. 또한 그 해석 결과로부터, 결정 입자의 평균 입경은 1.4 μm , 입자 계면의 두께 평균은 2nm였다. 그 밖의 결과를 표 1에 나타낸다. 또한 X선 회절 도형을 도 3에 나타낸다.

[0142] 규소를 구성 원소로서 포함하지 않는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(2)는, 규소를 함유하는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(1)와 비교하여, 리튬 이온 전도성이 낮고, 개량의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.

[0143] 이상의 실시예 및 비교예의 결과로부터, 적어도, 리튬, 탄탈, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로서 포함하고, 또한, 결정 입자와, 해당 결정 입자 사이에 형성된 입자 계면로 이루어지는 다결정 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 리튬 이온 전도성이 우수하고, 특히 입자 계면 영역에 있어서의 리튬 이온 전도성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 1

	Si 도프양		원소 함유 비율(원자%)					단사정 함유율 (%)	리튬 이온 전도도 σ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)			상대 밀도 (%)
	Si/(Si+P) $\times 100$ (%)	y		P	O	Si	Ta		결정 입자	입자 계면	토탈	
실시예 1	20	0.20	전체	10.45	63.10	—	26.44	96.8	1.24	3.82	0.939	96.3
			입자 계면	11.25	62.61	1.82	24.32					
비교예 1	0	0.00	전체	12.55	62.26	—	25.19	100.0	2.05	0.0270	0.0267	95.0
			입자 계면	13.21	64.22	—	22.58					

[0144]

[0145] [실시예 2]

[0146] · 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)(26% B 도프)의 제작

[0147] 리튬, 탄탈, 인, 붕소 및 산소를 구성 원소로 하고, 또한, 붕소와 인의 합계 중의 붕소 원자수의 비율이 26%인 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)를 제작한다.

[0148] 원료로서, 탄산리튬(Li_2CO_3)(머크사 시그마 알드리치제, 순도 99.0% 이상), 오산화탄탈(Ta_2O_5)(후지 필름 와코 준야쿠(주)제, 순도 99.9%), 붕산(H_3BO_3)(후지 필름 와코준야쿠(주)제, 순도 99.5% 이상) 및 인산수소이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)(머크사 시그마 알드리치제, 순도 98% 이상)을 사용하여, 리튬, 탄탈, 붕소 및 인의 원자수비(Li:Ta:B:P)가 1.45:1.70:0.30:0.85가 되도록 칭량하였다. 또한 소성 공정에 있어서 계 외로 유출되는 리튬 원자를 고려하여, 탄산리튬을 리튬 원자량을 1.05배 한 양이 되도록 칭량하고, 또한 소성 공정에 있어서 부생성물의 생성을 억제하기 위해서, 인산수소이암모늄을 인 원자량을 1.06배 한 양이 되도록 칭량하였다.

[0149] 칭량한 각 원료 분말에, 적량의 톨루엔을 더하여, 지르코니아 볼 밀(지르코니아 볼: 직경 5mm)을 사용하여 2시간 분쇄 혼합하여, 1차 혼합물을 얻었다.

[0150] 얻어진 1차 혼합물을 알루미늄 보트에 넣고, 회전 소성로((주)모토야마제)를 사용하여, 공기(가스 유량: 100mL/분)의 분위기 하에서, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 1000℃까지 승온하고, 해당 온도에 있어서 4시간 소성을 행하여, 1차 소성물을 얻었다.

[0151] 얻어진 1차 소성물에 적량의 톨루엔을 더하여, 지르코니아 볼 밀(지르코니아 볼: 직경 1mm)을 사용하여 2시간 분쇄 혼합하여, 2차 혼합물을 얻었다.

[0152] 정제 성형기를 사용하여, 얻어진 2차 혼합물에, 유압 프레스에 의해 40MPa의 압력을 가함으로써, 직경 10mm, 두께 1mm의 원반 형상 성형체를 형성하고, 이어서 CIP(냉간 정수 등방압 프레스)에 의해, 원반 형상 성형체에 300MPa의 압력을 가함으로써 펠릿을 제작하였다.

[0153] 얻어진 펠릿을 알루미늄 보트에 넣고, 회전 소성로((주)모토야마제)를 사용하여, 공기(가스 유량: 100mL/분)의 분위기 하에서, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 850℃까지 승온하고, 해당 온도에 있어서 96시간 소성을 행하여, 소결체를 얻었다.

[0154] 얻어진 소결체를 실온까지 강은 후, 회전 소성로부터 취출하고, 제습된 질소 가스 분위기 아래로 옮겨서 보관하고, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)를 얻었다.

[0155] 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 각종 물성을 측정 혹은 평가하였다. 단사정의 함유율은 83.5%였다. 결정 입자 및 입자 계면에 있어서의 이온 전도도 및 토탈에서의 리튬 이온 전도도는 각각 0.867mS/cm, 6.10mS/cm, 0.759mS/cm였다.

[0156] · 전자 프로브 마이크로애널라이저(EPMA) 분석

[0157] 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)를 절단하고, 이온 밀링법(CP 가공, 가속 전압: 6kV, 가공 시간: 8시간)에 의해 단면 형성을 행하였다.

[0158] EPMA 장치 JMX-8530F(니혼덴시제)를 사용하여, 얻어진 고체 전해질의 단면의 EPMA 측정(가속 전압: 10kV, 조사

전류: 1×10^{-7} A)을 행하고, 2차 전자상과 붕소 매핑 화상을 얻었다.

[0159] 실시예 2에서 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(3)의 EPMA에 의한 2차 전자상과 붕소 매핑 화상을 도 4에 나타낸다. 2차 전자상에 있어서, 회색 중간색에 해당하는 부분이 단사정이고, 흑색 및 백색 부분이 결정립계를 나타낸다. 붕소 매핑에 있어서, 붕소 원자의 함유량이 많은 부분은 백색으로, 적은 부분은 흑색으로 도시되어 있다.

[0160] 도 4에 의해, 붕소 원자는 결정립계에 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0161] [실시예 3]

[0162] · 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(4)(계 10% Si 및 B 도프)의 제작

[0163] 리튬, 탄탈, 붕소, 인, 규소 및 산소를 구성 원소로 하고, 또한, 붕소, 규소와 인의 합계 중의 붕소 및 규소의 합계 원자수의 비율이 10%인 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(4)를 제작한다.

[0164] 실시예 3에 있어서, 이산화규소(SiO_2)(후지 필름 와코준야쿠(주)제, 순도 99.9%)를 또한 사용하고, 리튬, 탄탈, 붕소, 인 및 규소의 원자수비(Li:Ta:B:P:Si)가 1.17:1.90:0.10:0.94:0.01이 되도록 각 원료 분말을 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(4)를 제작하였다.

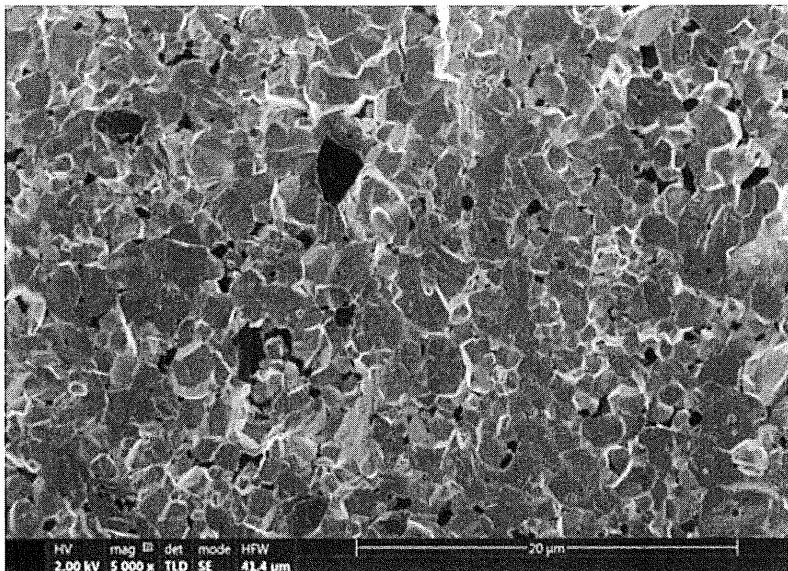
[0165] 얻어진 리튬 이온 전도성 산화물 소결체(4)에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 각종 물성을 측정 혹은 평가하였다. 단사정의 함유율은 99.0%였다. 결정 입자 및 입자 계면에 있어서의 이온 전도도 및 토털에서의 리튬 이온 전도도를 각각 1.36mS/cm, 0.971mS/cm, 0.566mS/cm였다.

산업상 이용가능성

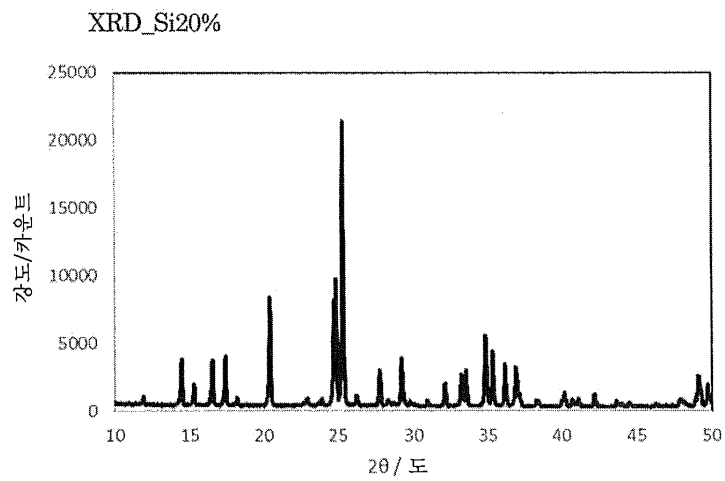
[0166] 본 발명의 리튬 이온 전도성 산화물 소결체는, 고체 전해질로서 적합하고, 특히 리튬 이온 이차 전지의 고체 전해질로서 적합하게 사용할 수 있다.

도면

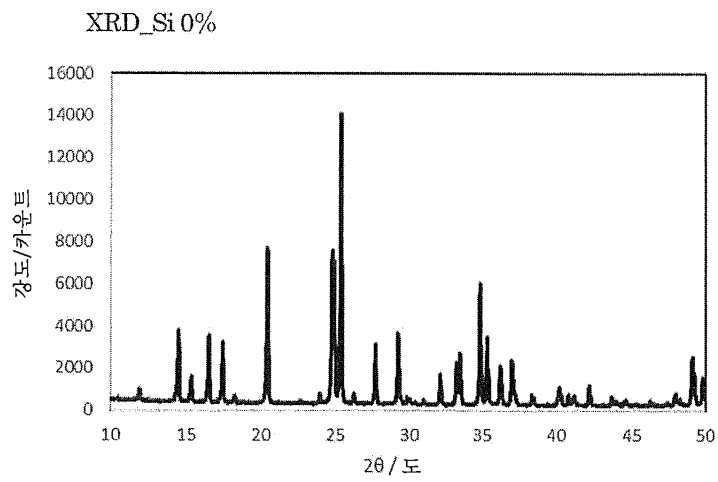
도면1



도면2



도면3



도면4

