

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：50101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750187

研究課題名(和文)ゾル-ゲル法によるガーネット型固体電解質調製法の開拓

研究課題名(英文)A pioneer research for preparation of garnet-type solid electrolyte using sol-gel method

研究代表者

寿 雅史 (Kotobuki, Masashi)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

研究者番号：20432164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：ゾル-ゲル法を利用してLi<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>20</sub>12(LLZ)固体電解質の調製を試みた。LLZ前駆体ゾルを作成するために、酸、アルコール、水と酢酸リチウム、酢酸ランタンの濃度を検討した結果、LLZ前駆体ゾル溶液を作成することに成功した。このゾル溶液をゲル化し、焼成することでリチウムイオン伝導率の高い正方晶LLZを従来の方法よりも130℃低い、1100℃で得ることができた。続いて、アンモニアを用いて、塩基性溶液中でLLZ前駆体ゾルの作成を試みた。その結果、塩基性ゾルではゲル化が速く進行し、サンプル調製時間を大幅に短縮できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A preparation of Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>20</sub>12 (LLZ) solid electrolyte via a sol-gel method was examined. A precursor sol for the LLZ was successfully prepared by an optimization of ingredient concentration, i.e. acetic acid, water, alcohol, lithium acetate and lanthanum acetate. It has been well known a cubic LLZ possesses high lithium ion conductivity compared with its tetragonal phase. The cubic LLZ could be obtained by a calcination of the precursor at 1100°C which was 130°C lower than conventional methods. Subsequently, a preparation of basic precursor sol for LLZ was also attempted by using NH<sub>3</sub>. In the basic precursor sol, it was found that a rate of gelation was much faster than that of the acidic sol, allowing us to reduce a preparation time.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料、デバイス

キーワード：リチウム電池 固体電解質

### 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は、エネルギー密度が高く、携帯電話やノート型パソコンに使用されており、最近では電気自動車、スマートグリッドへの応用も考えられている。リチウム電池は、作動電圧が水の分解電圧を超えるため、電解質に水溶液を使用できず、可燃性の有機電解液が使用されている。その為、リチウムイオン電池は発火、爆発といった安全性が問題とされてきた。

### 2. 研究の目的

リチウム電池の安全性を向上するために考えられているのが、全固体電池である。全固体電池では、電解質に可燃性の有機電解液の代わりに、不燃性のセラミックス電解質(固体電解質)を使用することで、電池の構成成分から可燃物を取り除くことができるので、究極に安全な電池であるといえる。

全固体電池の概念は、古くからあり、様々な固体電解質がこれまでに発見、合成されてきた。その中で、近年ガーネット型酸化物系固体電解質の一つである  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)が、高リチウムイオン伝導率を示し、しかもリチウム金属に対して安定であることが報告された。リチウム金属は、全負極物質の中で最も容量が大きく、リチウム金属を使用した電池は高容量が求められる電気自動車用電池への応用が期待される。しかしながら、LLZ 固体電解質はその調製温度が  $1200^\circ\text{C}$  以上と高温であるため、不純物相が生成しやすく、またエネルギー消費、製造コスト低減の観点からも低温調製法の確立が望まれてきた。

### 3. 研究の方法

ゾル-ゲル法は、溶液のゲル化、焼成によって材料を作る方法であり、ガラスやセラミックス材料の低温合成が可能である。この特徴を生かして石英ガラスの調製などに使用されている。申請者らは、これまでにゾル-ゲル法を応用して、リン酸塩型固体電解質  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  の調製を試みた。その結果、固相法よりも  $200^\circ\text{C}$  以上低い、 $1000^\circ\text{C}$  で固体電解質の調製に成功し、ゾル-ゲル法を応用して固体電解質の低温調製が可能であることを証明した。

そこで、本研究ではゾル-ゲル法を応用して、LLZ 固体電解質の低温合成を試みた。

過去にゾル-ゲル法を応用して、LLZ 固体電解質を調製した例は、数報報告されているが、最終生成物に影響を与えると推測される出発物質の影響を系統的に調べた例は、まだない。本研究では、ゾル-ゲル法における LLZ 固体電解質調製方法の確立と出発物質の影響について検討した。

#### (1) ゾル-ゲル法における LLZ 固体電解質調

#### 製方法の確立

まず最初に、ゾル-ゲル法における LLZ 固体電解質調製方法の確立のために、Li 塩、La 塩に酢酸塩、Zr 源として  $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4$  を使用し、アルコール、水、酸の濃度を变化させることにより、最適な LLZ 固体電解質調製方法を確立する。

#### (2) 出発原料が最終生成物に与える影響

ゾル-ゲル法において、出発物質は、最終生成物に大きく影響を与えると推測される。そこで、(1)の結果を踏まえて、Li 塩、La 塩に硝酸塩を使用して、また酸のみではなく、アンモニアを使用して、塩基性ゾルからも LLZ 固体電解質の調製を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) ゾル-ゲル法における LLZ 固体電解質調製方法の確立

Li 塩、La 塩に酢酸塩、Zr 源として  $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4$  を使用し、LLZ 固体電解質調製を試みた。様々な混合比のアルコール、水、酸を使用して、LLZ 前駆体ゾルの調製を試みた結果、酢酸リチウム：酢酸ランタン： $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4$ ：酢酸：イソプロパノール：水のモル比が 7.7 : 3 : 2 : 25 : 25 : 1000 の時に LLZ 前駆体ゾルを作成することができた。

前駆体ゾルをゲル化し、 $700^\circ\text{C}$  で 4 時間、仮焼成したところ、白色粉末が得られ、X 線回折(XRD)から主な組成は、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ)であることがわかった。

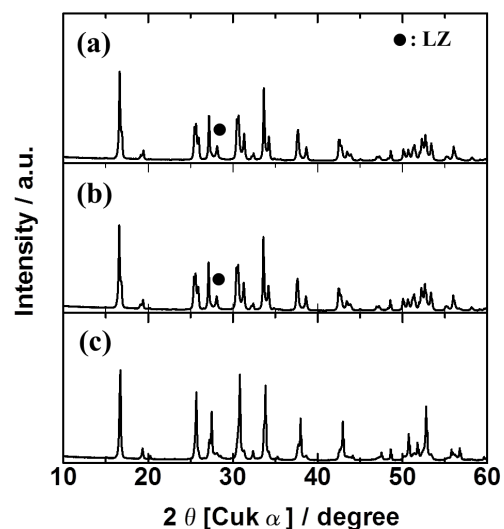


図1 ゾル-ゲル法により作成した LLZ 固体電解質の X 線回折図

- (a)  $1000^\circ\text{C}$ 、6 時間焼成
- (b)  $1000^\circ\text{C}$ 、9 時間焼成
- (c)  $1100^\circ\text{C}$ 、6 時間焼成

仮焼成粉末を使用して、ペレットを作成し、それぞれ  $1000^\circ\text{C}$  で 6 時間、 $1000^\circ\text{C}$  で 9 時間、

1100 で6時間焼成したところ、1000 焼成では、焼成時間に関わらず LZ が不純物として混入していることがわかった。一方、1100 焼成では、不純物は確認されなかった。また、1100 焼成のサンプルでは  $2\theta = 30.5^\circ$  におけるピークが二重になっておらず、正方晶 LLZ が生成していることが明らかとなった。従来の方法では、リチウムイオン伝導率の高い正方晶 LLZ が生成するには 1230 もの高温が必要であり、ゾル-ゲル法を応用することにより、130 焼成温度を低下させることができた。

1100、6時間焼成した LLZ ペレットを使用して、リチウムイオン伝導率の測定を行った。その結果、30 におけるリチウムイオン伝導率は、バルク伝導率が  $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、全伝導率が  $3.5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  であった。バルク伝導率は、これまでの文献値に匹敵する値であったが、全伝導率は少し低い値が得られた。これは、LLZ ペレットの焼結性が低いことによる、結晶粒界抵抗の増大に起因すると考えられ、焼結性の向上が次の課題となった。

## (2) 出発原料が最終生成物に与える影響

続いて、出発原料が最終生成物に与える影響を調べるために Li 塩、La 塩に酢酸塩でなく、硝酸塩を使用して、出発物質の影響を調べた。

硝酸塩を使用した場合には、450 の仮焼成で白色粉末を得ることができた。一方、酢酸塩を使用した場合、450 では白色仮焼成粉末を得ることができず、黒色の仮焼成粉末が得られた。これは、酢酸に含まれる炭素分が仮焼成粉末中に残存しているためであると考えられる。これより、硝酸塩を使用すると低温で仮焼成粉末を得ることができると明らかとなった。

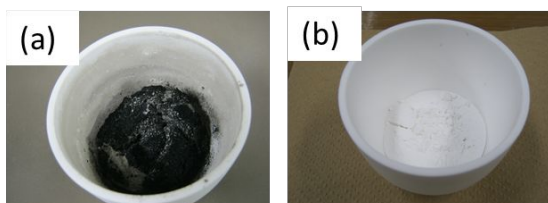


図2 前駆体ゲルを 450 で4時間焼成した後、得られた粉末の写真

- (a) 酢酸塩
- (b) 硝酸塩

続いて、硝酸塩を用いた仮焼成粉末をペレットに成形し、1100 で6時間焼成を行った。X線回折測定の結果、酢酸塩の場合と同じく1100 焼成で正方晶 LLZ が得られることが明らかとなった。得られたペレットのリチウムイオン伝導率は、酢酸塩を用いた場合と同程度であった。

続いて、リチウム塩にアルコキシド  $\text{LiCH}_3\text{O}$  を用いて、同様に実験を行った。尚、La 塩は、硝酸塩、Zr 源は、 $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4$  を用いた。 $\text{LiCH}_3\text{O}$

を用いた場合も、450、4時間の仮焼成で白色粉末を得ることができた。1100、6時間焼成後のペレットの断面 SEM 写真を示す。

ペレットの断面は、10  $\mu\text{m}$  程度の結晶が集まってできていることがわかった。このペレットを用いて、リチウムイオン伝導率を測定したところ、バルク伝導率は大きな変化が見られなかったが、全伝導率は、若干向上した。この向上は、結晶粒界の減少により、結晶粒界抵抗が低下したためであると考えられる。これより、Li 塩がペレットの焼結性を向上させていることが、明らかとなった。

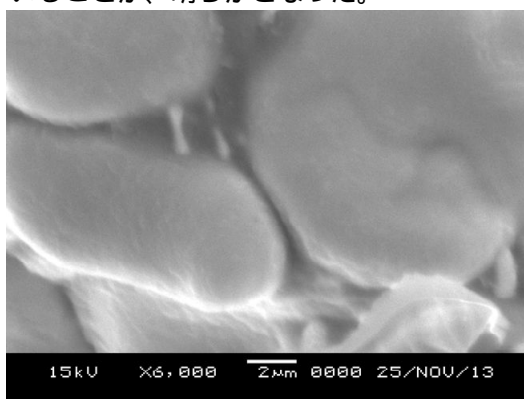


図3 断面 SEM 写真

最後に、これまで行ってきた酸溶液中でなく、塩基性溶液を使用した LLZ 作成を試みた。Li 塩、La 塩に硝酸塩、Zr 源は、 $\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_4$  を用いた。 $\text{NH}_3$  を使用して、溶液を塩基性にし、LLZ 前駆体ゾルの作成を行った結果、ゲル化の進行が酸溶液中に比べ、著しく速く、サンプル調製時間を大幅に短縮することができた。また、 $\text{NH}_3$  の代わりに  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  を使用した場合にも同様の減少が観察され、塩基剤の影響はないことが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Masashi Kotobuki, Masaki Koishi, Preparation of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolyte via a sol-gel method, ceramics international, 査読有, 40 巻、2014、5043-5047

〔学会発表〕(計 1 件)

Masashi Kotobuki, Masaki Koishi, Yoshiki Kato, A preparation of lithium ion conductive solid electrolyte using liquid process, 4th international conference on functional materials and devices, 招待講演、2013 年 4 月 8 日

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

寿 雅史 (KOTOBUKI, Masashi)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

研究者番号：20432164