



バルク型全固体電池への応用を目指した 酸化物固体電解質の結晶構造解析

山本 貴之¹, 浦部 晃太²

1 名古屋大学大学院工学研究科, 2 名古屋大学工学部

キーワード：全固体リチウム二次電池, 固体電解質, 相転移

1. 背景と研究目的

近い将来に訪れるであろう電気自動車の本格普及に向けて、高エネルギー密度、高安全、長寿命を有する次世代電池の研究開発が盛んに勧められている。その中の候補の一つに酸化物型全固体リチウム電池があり、固体電解質として酸化物材料を用いることで極めて高い安定性を有することが利点としてあげられる。しかし酸化物材料は一般に硬くて脆いため、固体電解質と電極活物質の界面における接触性が低く、出入力特性が低下する要因となっている。その解決策の一つとして、柔らかい酸化物固体電解質を開発することが検討されており、近年では逆ペロブスカイト型構造を有する Li_3OX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) が比較的低い融点を有することが報告されている^[1]。そこで本研究では、示差走査熱量測定 (DSC)、粉末 X 線回折測定 (PXRD) の両面から Li_3OBr の相転移挙動について調べることを目的とした。

2. 実験内容

Li_3OBr 粉末試料は既報に従って合成した^[1]。相転移挙動を調べるために、DSC 測定を行った。BL5S2 における PXRD 測定用の試料は、アルゴンガスで満たされたグローブボックス中でソーダガラスキャピラリー ($\phi 0.5 \text{ mm}$) に封入した。測定には波長 1.03 \AA の放射光を用い、窒素ガス吹き付けによる温度可変測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1a に DSC 測定の結果を示す。加熱過程では $289 \text{ }^\circ\text{C}$ に吸熱ピークが、冷却過程では $282 \text{ }^\circ\text{C}$ に発熱ピークが見られた。このピークにおける Li_3OBr の相転移挙動について詳細に調べるために行った温度可変 PXRD 測定の結果を Fig. 1b に示す。 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ では逆ペロブスカイト型構造に由来する回折線が観測されたのに対し、 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ では結晶性のピークは観測されなかった。このことから、DSC で見られたピークは Li_3OBr の融解、凝固に対応することがわかった。

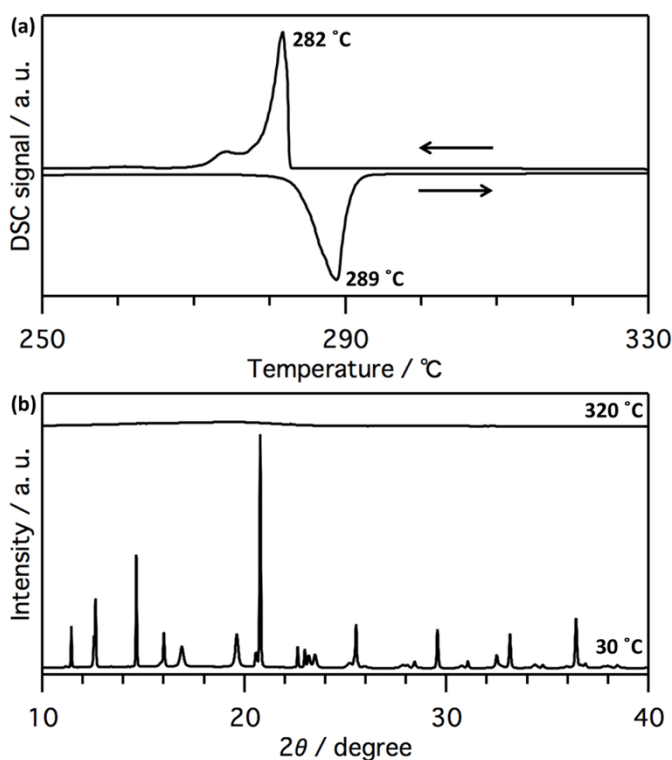


Fig. 1. (a) DSC curves and (b) PXRD patterns of Li_3OBr .

4. 参考文献

1. Y. Zhao and L. L. Daeman, "Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites", *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15042–15047 (2012).