



酸化物系全固体型リチウム二次電池材料の結晶構造解析

山本 貴之, Manoj Krishna Sugumar
名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：全固体リチウム二次電池, 固体電解質

1. 背景と研究目的

環境負荷や資源枯渇の観点から、現在主流のガソリン車からハイブリッド自動車やプラグインハイブリッド自動車、さらには電気自動車へと移行する流れが世界的に起こっており、自動車産業は大きな転換期を迎えている。最重要視されているのは動力源となる電池であり、高エネルギー密度、高安全、長寿命な革新電池の実現に向けて世界各国がしのぎを削って研究開発を行っている。このような革新電池の候補の一つに酸化物系全固体型リチウム二次電池があり、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全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い材料であるため、固体電解質と電極活物質の界面における接触性が低く、入出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 Li-ion rich anti-perovskite 電解質(LiRAP)が比較的低い融点を有する柔らかい酸化物であることが報告されている^[1]。本研究では、組成を制御した LiRAP の結晶構造を粉末 X 線回折(PXRD)測定により評価することを目的とした。

2. 実験内容

LiRAP に含まれるハロゲン種を $\text{Br} : \text{Cl} = x : (1-x)$ ($x = 0, 0.3, 0.7, 1$) の物質比で制御して 4 種類の試料を合成し、ソーダガラスキャピラリー ($\phi 0.5 \text{ mm}$) に封入した。PXRD 測定はいち SR BL5S2 ビームラインで行い、入射光には波長 1.033 \AA のシンクロトロン光、検出器には二次元半導体検出器 PILATUS 100K 4 連装を用い、測定は室温で行った。

3. 結果および考察

合成した試料に対して行った PXRD 測定の結果を Fig. 1(a)に示す。 $x = 0.3, 0.7, 1$ の試料については単一の結晶構造に由来する回折パターンが観測され、不純物を含まない LiRAP が得られたことがわかる。一方、 $x = 0$ の試料については LiRAP 由来のピークの外に原料由来のピークが観測され、未反応の原料が含まれていることがわかる。今後、合成法を検討することにより不純物の含まない LiRAP の合成を目指す。Fig. 1(b)には LiRAP の 110 ピーク位置から計算した格子定数の組成依存性を示す。組成に従って直線的に変化していることから、 $x = 0.3, 0.7$ の試料はハロゲンが固溶した LiRAP であることがわかる。今後は融点やリチウムイオン伝導性について、組成依存性を調べていく。

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).

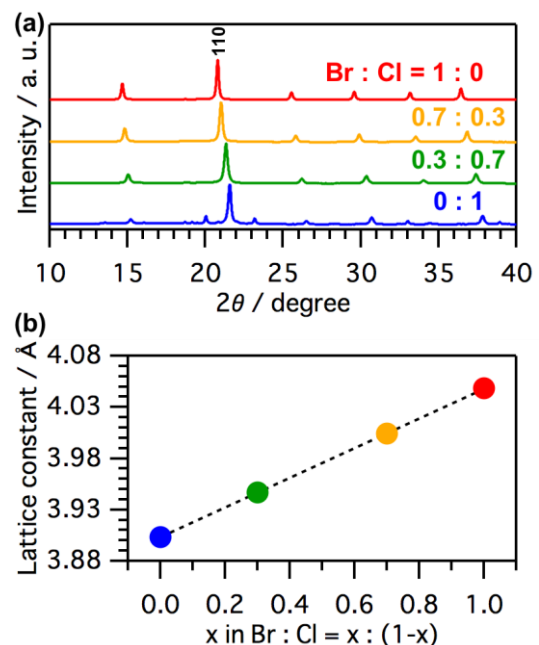


Fig. 1. (a) Synchrotron PXRD patterns of the synthesized LiRAP with synchrotron radiation of $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$. (b) Composition dependence on lattice constant of LiRAP.