



全固体電池用固体電解質材料の劣化挙動メカニズムの解明

浜尾 尚樹、濱本 孝一

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

キーワード：全固体リチウム二次電池，酸化物系固体電解質，ガーネット型リチウムイオン伝導体

1. 背景と研究目的

次世代蓄電池として、高エネルギー密度、高安全、長寿命を有する酸化物系電解質を用いた全固体電池が注目され、研究開発が盛んに進められている。中でも酸化物系全固体リチウム電池は固体電解質に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。また、電池製造方法の確立と電池特性の向上のためには緻密かつ薄層シート状の酸化物電解質が求められている。しかし酸化物材料の中で、比較的高いリチウムイオン伝導性を有するガーネット型固体電解質材料は、難焼結性のため、緻密な薄層シートを得ることは困難である。また、大気中の水分と反応し、表面に不純物相が生成することが報告されている¹。そこで我々は、ガーネット型固体電解質材料の焼結プロセス開発を進める中で、この不純物相が高温焼結の際に分解し、ガスを生成することで緻密化を阻害していると予想した。そこで、分解反応を引き起こした電解質材料に対して、高輝度かつ高分解能測定が可能な放射光 X 線回折測定を行い、生じた不純物相の定量や、電解質材料の結晶構造の変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験内容

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を固相法にて合成し、25°Cにて粉末を暴露させ、乳鉢ですりつぶした後に、ソーダガラスキャピラリー（ $\phi 0.6$ mm）に充填した。あいちシンクロトロン光センター BL5S2 ビームラインにて粉末 X 線回折(PXRD)測定を行った。入射光には波長 0.78 Å 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、室温で測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 2 日間および 10 日間暴露させた LLZ の PXRD パターンを示す。いずれの回折線にも LLZ 由来の回折線に加えて、リチウム炭酸塩および不純物相のピークが観察された。また、10 日間暴露させた LLZ では炭酸塩由来のピーク強度が増加しているのがわかった。また、主相の LLZ の結晶構造が正方晶系から立方晶系に変化していることがわかった。今後は暴露させた試料の焼結体を作製し、焼結挙動との関係性を検討する予定である。

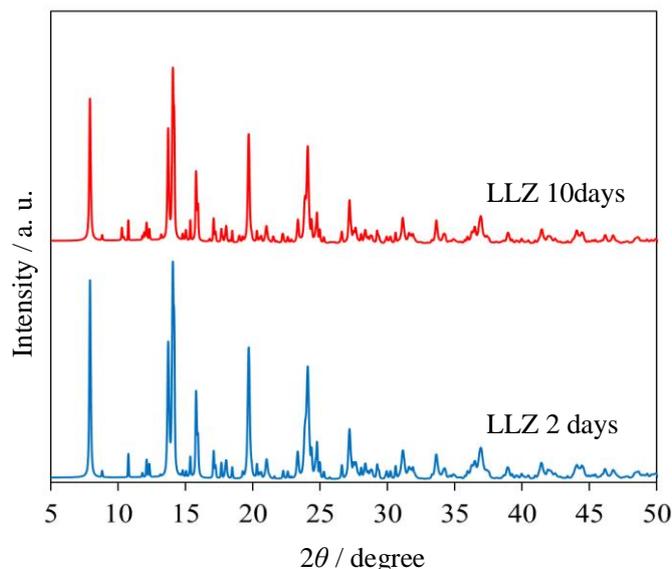


Fig. 1 PXRD patterns of LLZ 2days and LLZ 10 days

4. 参考文献

1. H. Yamada, T. Ito, S.P. Kammampata, V. Thangadurai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 36119-36127.