



粉体 Materials Genome プロセスによる 全固体電池用固体電解質の探索

藤本 憲次郎¹, 相見 晃久¹, 内保 創太¹,
下西 裕太², 小野寺 仁志², 滝沢 和哉², 吉田 周平²
1 東京理科大学, 2 株式会社デンソー

キーワード：リチウムイオン二次電池, 固体電解質

1. 測定実施日

2021年 8月 26日 BL5S2 (1シフト)
2021年 10月 14日 BL5S2 (1シフト)
2021年 11月 24日 BL5S2 (2シフト)
2022年 1月 12日 BL5S2 (2シフト)

2. 概要

全固体電池用固体電解質の研究には、導電率の向上のための材料探索が必要である。そのために、容易に組成変化を行える液相合成が有効であると考え、共沈法で組成を振った試料を合成し、その組成分析と導電率評価の手法を確立することを目的とし $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ を共沈法で合成した。材料検討、焼結条件検討を行った結果、原料を酢酸リチウム、炭酸二アンモニウム、アンモニア水、リン酸水素二アンモニウムとし、焼結条件を一軸加圧 100 MPa 5 min、600 °C 12 h とし合成を行った。その結果、活性化エネルギーは端成分である Li_3PO_4 で最大となり 1.2 eV となった。350 °C における導電率はこちらも端成分である Li_2CO_3 で最大となり $4.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となった。

3. 背景と研究目的

正極材・負極材・電解液から構成される電池は、それぞれの部材で充放電に対する耐久性、セル構成上の安全性向上に向けた検討が進んでおり、電解液をセラミックスに置き換えた全固体電池、特に全酸化物から構成された全固体電池の実用化は長年の課題である。固体電解質の材料探索はガーネット型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ とその元素置換体、そして硫化物ガラスなどが着目をされてきたが、ヤング率の高さや不安定性などの問題が実用化に向けた障壁となっている。ポリアニオン系化合物は比較的 low ヤング率の固体電解質として注目されているが、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_3\text{BO}_2$ 系の導電率が $6.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ (@30 °C) であり、全固体電池用の電解質として十分なイオン導電率を持つ材料はいまだ見つかっていない。

本実験ではハイスループット技術とインフォマティクス技術の活用による複合ポリアニオン系固体電解質の広範な探索を行うことを最終目標としており、幅広い組成において結晶構造や導電率などのデータセットを収集し、それらを活用した新素材予測を行うことを目指している。2021 年度の本課題では、溶液プロセスのひとつである共沈法による炭酸リチウム(Li_2CO_3)-リン酸リチウム(Li_3PO_4)を端成分とした 2 成分系試料群の合成、それぞれの導電率を評価を行った

4. 実験内容

(1-x) $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{Li}_3\text{PO}_4$ の合成を共沈法により行った。炭酸源として、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ または $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ を用い超純水、KOH 水溶液 (KOH_{aq}) またはアンモニウム水 (NH_3_{aq}) に溶解させ、またリン酸源として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を超純水に溶解させ 1 M 水溶液を作製した。リチウム源として LiOH または CH_3COOLi の 2 M, 6 M 溶液を作製した。任意の組成比でリン酸溶液と炭酸溶液を混合し、攪拌しながら混合液と同量の

リチウム水溶液を加え、5分攪拌後5分静置した後吸引ろ過を行った。100℃乾燥後、粉碎し一軸加圧100 MPaで5分間成型の後600-800℃で複数回焼結した。放射光XRD (BL5S2)により構造精密化を、ICP-AES測定により組成分析を行った。焼結体にスパッタリング法により金電極を形成し、室温から400℃での交流インピーダンス測定から導電率評価を行った。

5. 結果および考察

共沈法による $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{Li}_3\text{PO}_4$ の沈殿を試みた。 Li_3PO_4 を含む沈殿は容易に生成した反面、 Li_2CO_3 端成分はいずれのリチウム源および炭酸源を用いても沈殿が生じなかった。炭酸は弱酸であり溶液中の CO_3^{2-} の量が不十分であることが要因と考え、炭酸源に KOH_{aq} を加え塩基性することで Li_2CO_3 の沈殿が促進することを確認できた。しかし、 KOH を加えることで回収できる沈殿物に、 Li に対して1~4 mol%程度の K が残存し、これは沈殿物を純水で洗浄する回数を増加させることで低減できたが、同時に Li_2CO_3 一部も溶解し収率が大幅に減少した。 KOH の代替塩基として NH_3_{aq} を用いることで、 K 成分を含まない Li_2CO_3 の沈殿生成に成功した。

Fig.1は各仕込み組成における得られた試料のXRDパターンを示す。併せて放射光X線回折データのリートベルトパターンフィッティングにより求めた実際の Li_2CO_3 と Li_3PO_4 の混合比率も併記する。これらX線回折パターンより、 Li_2CO_3 と Li_3PO_4 の端成分以外では、 Li_2CO_3 と Li_3PO_4 両方の回折ピークが出現し、また各相のピークシフトがほとんど見られないことから、固溶体ではなく端成分の混合物として得られたことが分かった。

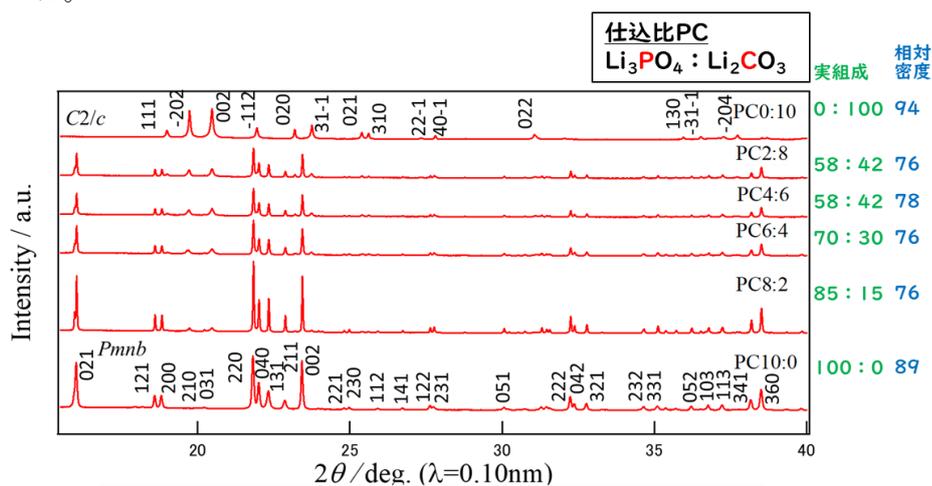


Fig.1 Li_3PO_4 対 Li_2CO_3 混合比 a:b(PCa:b)で得られた粉体の放射光XRDパターン
 <図枠外右の実組成はリートベルト解析から算出>

導電率評価のため、次のステップとして焼結条件の検討を進め、600℃12時間で一回焼結した場合は相対密度が50%であったが、粉碎、再成型後、同一条件で焼結することで相対密度80%以上の焼結体が得られた。800℃で焼結した場合はXRDより Li_2CO_3 成分の減少が見られたため、焼結温度は600℃と決定した。交流インピーダンス測定から導電率評価を行ったところ、300℃以上に加熱することでイオン伝導に起因すると予想される一つの円弧が出現した。Table1に仕込み組成に対する350℃における全体の導電率および活性化エネルギーを示す。導電率 Li_2CO_3 成分が多いほど高い傾向を示し、最大で $4.5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ となった。活性化エネルギーは Li_3PO_4 成分が多いほど高い傾向を示し、最大で1.2eVとなった。なお、本実験での Li_3PO_4 の導電率(@300℃)は $6.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ を示し、既報²⁾($1 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$)と比べると多少の改善はみられており、共沈プロセスと焼結手法の改良により更なる性能向上が期待できる。

Table.1 350°Cにおける導電率(σ)と活性化エネルギー(E_a)

$\text{Li}_3\text{PO}_4 : \text{Li}_2\text{CO}_3$ 仕込組成比率	$\text{Li}_3\text{PO}_4 : \text{Li}_2\text{CO}_3$ 実組成比率	導電率 σ @350°C S cm^{-1}	活性化エネルギー eV
0 : 100	0 : 100	3.8×10^{-7}	1.2
20 : 80	58 : 42	2.6×10^{-7}	1.0
40 : 60	58 : 42	8.2×10^{-6}	0.9
60 : 40	70 : 30	1.0×10^{-5}	0.9
80 : 20	85 : 15	6.4×10^{-6}	0.9
100 : 0	100 : 0	4.5×10^{-5}	0.9

6. 今後の課題

昨年度 (2019P0106) までの本事業で得たノウハウ、すなわち、放射光を活用した結晶構造と物性の結びつきのデータセットの構築と機械学習の利用を固体電解質探索へ適用する足掛かりとして、東京理科大学で開発・運用しているハイスループットロボットを利用して、 Li_2CO_3 - Li_3PO_4 2成分系、さらに3成分系の反応図と結晶学データの構築作成に取り掛かることを目指していたが、実験内容と結果の項で示した通り、これらを運用するために必要な実験条件の最適化とその過程で得られる試料の放射光データの解析で時間となってしまった。しかし、この過程で得られた成否の実験条件情報もプロセスインフォマティクスおよびマテリアルズインフォマティクスの領域では重要なデータセット項目であり、今後の放射光実験の積み重ねで、価値のあるものになると期待している。

参考文献

1. K. Nagao *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **124** (2016) 915.
2. Y.W. Hu *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1240.
および M. Touboul *et al.*, *Solid State Ionics* **38** (1990) 225.