

無機固体電解質/電解液からなるハイブリッド電解質の高速リチウムイオン伝導メカニズム

(株式会社東芝研究開発センター) ○保科圭吾・原田康宏・高見則雄

Fast Li-ion transport at the interface between an inorganic solid electrolyte and a liquid electrolyte

(Corporate Research & Development Center Toshiba Corporation)

○Keigo Hoshina, Yasuhiro Harada, Norio Takami

Considering the demand for rechargeable batteries offering high energy, high safety, and long life, all-solid-state lithium-ion batteries have been intensively studied as the next-generation lithium-ion batteries. In addition to solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, hybrid electrolytes containing solid electrolytes and liquid electrolytes have attracted much attention recently. We report that lithium-ion conductive ceramic enhanced lithium-ion transport in the hybrid electrolytes. PF_6^- and polar solvents are interacted with $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte in hybrid electrolyte. Therefore, the polarized layer is formed at the surface of $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ particles and enables lithium ion to move smoothly in the hybrid electrolyte.

Keywords : *Lithium-ion battery; Hybrid electrolyte; Lithium-ion transport;*

硫化物や酸化物の無機固体電解質を用いた全固体二次電池は、次世代二次電池として実用化が期待されている。近年、固体電解質だけでなく、無機固体電解質と電解液を混合したハイブリッド電解質が注目されている¹⁾。これまでに電解質をハイブリッド化することによりイオン導電率が高くなることを報告しているが²⁾、その高速リチウムイオン伝導メカニズムは明らかになっていない。本研究では無機固体電解質/電解液界面での高速リチウムイオン伝導メカニズムの解明を行った。無機固体電解質には電位窓が広く、化学的安定性の高い $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ (LZCP)を用いた。ハイブリッド電解質のラマン分光測定から、LZCP とハイブリッド電解質中に含まれる極性溶媒であるプロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)との相互作用が示唆された。また、パルス磁場勾配核磁気共鳴法(PFG-NMR)により、ハイブリッド電解質中の PF_6^- の自己拡散が制限される傾向が見られた。これにより LZCP とハイブリッド電解質中の PF_6^- アニオンとの相互作用も示唆された。以上の結果から、電解液中の極性溶媒や PF_6^- アニオンは LZCP 粒子内の Li^+ と相互作用し、LZCP/電解液界面に分極を形成すると考えられ、この分極層と電解液中のリチウムが反発することで、LZCP/電解液界面では局所的にリチウム輸送が高速化すると推察される。

1) M. Keller, A. Varzi and S. Passerini, *J. Power Sources*, **392**, 206-225 (2018)

2) K. Yoshima, Y. Harada and N. Takami, *J. Power Sources*, **302**, 283-290 (2016)