

PS-PVD による固体電解質 Li-La-Zr-O 系ナノ粒子の形成過程

Formation of solid electrolyte Li-La-Zr-O nanoparticles by plasma spray PVD

東大院工¹ °太田 遼至¹, 神原 淳¹

The University of Tokyo¹, °Ryoshi Ohta¹, Makoto Kambara¹

E-mail: ohta_r@plasma.t.u-tokyo.ac.jp

高電池密度と信頼性、安全性を確保した次世代 Li イオン電池として、電極活物質と無機固体電解質の微粒子を積層させた構造のバルク型全固体電池が注目を集めている。無機固体電解質は主に酸化物系と硫化物系に大別される。酸化物系は硫化物系に比べて導電率では劣るものの、扱いが容易である利点をもつ。中でも、約 $3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ という高いリチウムイオン導電率を示し、Li 金属に対して化学的に安定なガーネット構造の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) が注目を集めている[1]。LLZ には室温で安定な正方晶と、高 Li イオン導電率を示す高温立方晶が存在するが、Al 添加することで Li が欠損し、室温でも安定な立方晶の $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が確認される[2]。バルク型全固体電池実用化のためには固体電解質の高緻密膜や電極中に固体電解質ナノ粒子を分散させた複合電極などが要求されるため、電極活物質と無機固体電解質のナノ粒子製造が必要となる。プラズマスプレーPVD (PS-PVD) は、原料粉末の完全蒸発・急冷凝縮を経た、共凝縮による多元系のナノ複合構造制御が確認されている[3,4]。本研究では、PS-PVD による LLZ ナノ粒子作製を行い、単相 LLZ 形成への制御指針を検討した。

Li_2CO_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 を Li:La:Zr=7:3:2 になるように混合した粉末に Al を添加し原料として用いた。また、Li の蒸発を考慮して Li_2CO_3 は 10 wt.% 過剰に加えた。Fig に Ar- H_2 プラズマを用いた PS-PVD で作製したナノ粒子の XRD 測定結果を示す。Al 添加の有無に関わらず LLZ のピークが確認されたが、Rietveld 解析の結果より Al を添加することで立方晶 LLZ 相が 2 倍程度増加することが確認された。ここから、Al 添加による立方晶 LLZ 形成促進がうかがえる。また、各種 PS-PVD 条件における化学種平衡計算を行い、共凝縮における LLZ 単相形成過程の検討を行った。Ar- H_2 プラズマ条件下では、原料を 1 g/min で投入した場合、Li、La、Zr それぞれの気相が出現したため原料の完全蒸発と分解が示唆された。したがって、今回形成された LLZ は気相反応から形成されたものと考えられる。また、粉末供給量を 10 g/min に増加させることで ZrO_2 と La_2O_3 の液相が出現した。プラズマプロセス中に液相が存在することで反応が進むことが示唆されているため、本条件においても液相による LLZ 形成反応の促進が期待される[5]。一方、Ar- O_2 プラズマ条件下では、1 g/min でも Li_2CO_3 と La_2O_3 の液相が確認され、10 g/min ではそれに加えて Li_2O と ZrO_2 の液相が出現した。これらの平衡計算結果から、LLZ 単相形成には酸素プラズマを用いた酸化条件下で原料粉末濃度を増加させることで、各酸化物の液相を利用した反応促進が必要と推測される。

参考文献

- [1] R. Murugan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778 (2007)
- [2] Y. Matsuda et al. *Solid State Ionics* **277**, 23 (2015)
- [3] H. Huang et al. *J. Therm. Spray Technol.* **15**, 83 (2006)
- [4] R. Ohta et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 105501 (2018)
- [5] H. Sone et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 07LE04 (2016)

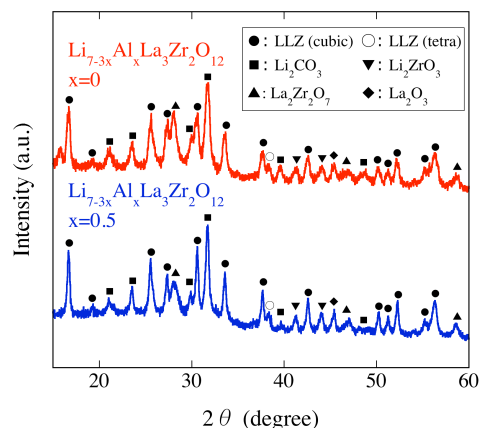


Fig. XRD spectra of LLZ nanoparticles produced by PS-PVD.