

PFE による Li-La-Zr-O 系固体電解質の形成パス検討

Formation path of Li-La-Zr-O solid electrolyte by plasma flash evaporation

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、全固体電池が注目を集めている。硫化物と酸化物に大別される無機固体電解質の中でも、 10^{-4} Scm⁻¹ の高 Li イオン伝導率を示し、Li 金属に対して安定な広い電位窓を有するガーネット構造の Li₇La₃Zr₂O₁₂ (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 イオン伝導率を示す高温立方晶が存在するが、室温でも立方晶を維持するために Al などの他元素添加が報告されている^[2]。一方で、LLZ は一般に焼結法で作製されるが、高温、長時間を要し、大面積化が難しい課題を抱える。塑性変形しやすい LiI など LLZ に添加することで焼結せずに加圧のみによる緻密体の形成も報告されている^[3]、LLZ のナノ粒子を作製することで、緻密度の向上や電極中に固体電解質が分散した複合電極などが望める。Plasma Flash Evaporation (PFE) は安価な粉体を原料として用い、原料の完全蒸発・急冷凝縮を経た多元系の共凝縮によるナノ粒子の高速作製及び複合構造化が可能である^[4,5]。LLZ を PFE に適用するにあたって Li-La-Zr-O 系の高温安定相や物性、相平衡関係が必要だが、未知の部分が多い。そこで、本研究では PFE による LLZ ナノ固体電解質作製と、単相形成に向けた制御指針提示を目的とした。

Li₂CO₃、La₂O₃、ZrO₂ を Li:La:Zr=7:3:2 になるように混合した粉末を原料として用い、Ar-H₂ プラズマ条件下において PFE でナノ粒子作製を行った。水冷粉末捕集器内の領域を 7 ヶ所に分けて粉末を回収した。作製したナノ粒子を XRD 測定したところ、一部の位置で回収した粉末について立方晶 LLZ のピークが確認された。一方で、La₂Zr₂O₇ や LaLiO₂ などの副生成物のピークも確認された。したがって、PFE の高温領域と急速冷却を用いることで、他元素添加をせずに高温立方晶 LLZ が得られる可能性が示唆された。また、Li-La-Zr-O 系における共凝縮反応を把握するために、LLZ 形成に影響する反応を検討し、非線形計画法を用いて生成相の安定温度と反応の定量評価を行った。5 つの主要反応パスの反応速度定数の頻度因子、活性化エネルギー、LLZ の生成温度、計 11 個の未知数を、捕集器内領域における冷却履歴と生成相の違いから推算した。各捕集領域の生成相の Rietveld 解析から得られたモル分率と計算から得られるモル分率の差が最小になるように計算を行った。Fig に捕集領域 2 における各相のモル分率の時間変化を示す。LLZ の生成温度は 2200 K と推定され、LLZ 単相形成のためには 1500 K 以下の急冷による副生成物の抑制と、2200 K 付近における温度維持による LLZ 形成反応の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. Hikosaka et al. *Proc. The 58th Battery Symposium in Japan*, 2C17 (2017)
- [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)

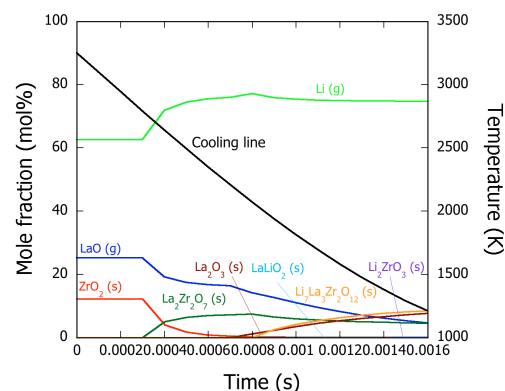


Fig. Time variation of mole fraction of various phases estimated from non-linear programming, during condensation along the cooling line for the position 2.