

耐水性 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 系結晶化ガラス電解質を用いた 固体リチウム金属二次電池

Solid-state rechargeable lithium metal battery with

$\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ -based water-resistant glass-ceramic solid electrolyte

都立大 ○梶原 浩一・齋藤 真優・有馬 秀哉・庄司 真雄・木月 陽太・棟方 裕一・金村 聖志

TMU ○Koichi Kajihara, Mayu Saito, Hidechika Arima, Mao Shoji,

Yota Kizuki, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 全固体リチウム二次電池は、安全性に優れ、高いエネルギー密度を実現できるなどの利点をもつが、固体電解質の化学的安定性などに課題もある。演者らは、新規リチウムクロロボラサイト結晶 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ を発見し、これを主相とする結晶化ガラスの簡便な合成法を開発した [1]。この結晶化ガラスは耐水性があり、大気中で加工でき、金属リチウムとの接触に対して安定で、室温で $\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導度を示す。本発表では、この結晶化ガラスを固体電解質に用いた固体リチウム金属二次電池 [2] について報告する。

実験 Li_2CO_3 、 B_2O_3 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 LiCl をモル比 2.8 : 4 : 3 : 3.2 ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: 70 mmol) で混合し、1150 °C で 30 分間熔融急冷して得た前駆体ガラスを大気中、600 °C まで 300 °C h⁻¹ で昇温後、3 時間保持して結晶化させた。厚さ $\sim 1 \text{ mm}$ に加工研磨した結晶化ガラスの片面に金薄膜をスパッタ成膜した。反対側の面に、 LiCoO_2 (実効容量 140 mAh g⁻¹)、アセチレンブラック (AB)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、イオン液体 (IL、1 mol dm⁻³ Li[TFSA]/[emim][TFSA]) と 1-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを LiCoO_2 : AB : PVDF : IL の重量比が 92 : 4 : 4 : 13 となるよう混合して調製したスラリーを塗布し、NMP を乾燥させて正極 ($\phi = 8 \text{ mm}$) を作製した。負極として

金薄膜の上に金属リチウム ($\phi = 8 \text{ mm}$) を密着させ、全体を 2032 型コインセルに封入した。充放電測定は、電流値を $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ ($\sim 3 \text{ mA g}^{-1}$)、電位範囲を 3.0–4.2 V として 60 °C で行った。

結果と考察 試料はほぼ完全結晶化しており、 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ が主相 ($\sim 82 \text{ wt\%}$) で、相対密度は $\sim 96\%$ であった。Fig. 1 に交流伝導度のアレニウスプロットを示す。伝導度は既報 [1] とほぼ同等で、水に 1 時間浸漬後も外観ともども変化せず、60 °C では $\sim 4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ であった。Fig. 2 に充放電曲線を示す。初回放電容量は $\sim 135 \text{ mAh g}^{-1}$ で LiCoO_2 の実効容量と同程度であり、20 サイクル後の容量維持率は $\sim 88\%$ 、5 サイクル目以降の平均クーロン効率は $\sim 99.3\%$ であった。 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ 系結晶化ガラスを固体電解質に用いた固体リチウム金属二次電池が良好に動作することが示された。

謝辞 本研究は JST ALCA-SPRING プロジェクトおよび村田学術振興財団の助成を受けて行われた。

[1] K. Kajihara, N. Tezuka, M. Shoji, J. Wakasugi, H. Munakata, and K. Kanamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **90**, 1279 (2017).

[2] M. Saito, H. Arima, M. Shoji, Y. Kizuki, H. Munakata, K. Kanamura, and K. Kajihara, J. Electrochem. Soc. **168**, 040524 (2021).

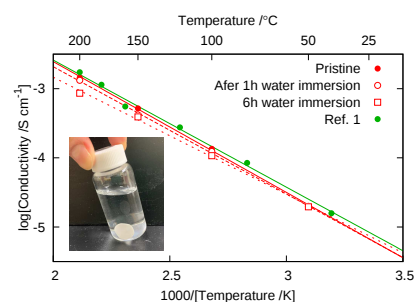


Fig. 1: Arrhenius plots of ac conductivities of glass-ceramics before and after water immersion. Data taken from ref.[1] is also shown. The inset shows a photograph of a glass-ceramic in water.

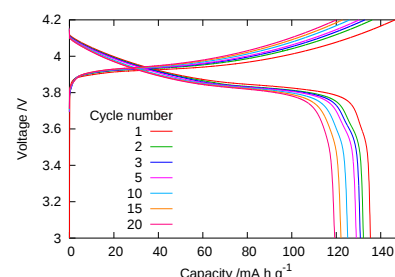


Fig. 2: Charge-discharge curves of a solid-state cell at 60 °C.