

高温 *in situ* XRD を用いたリチウムイオン電池固体電解質
 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)と正極材料界面の
高温におけるキャラクタリゼーション
Characterization of Interface between $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ of
Solid-state Electrolyte and Cathode Materials
at High Temperature using *in situ* X-ray Diffraction

伊藤 孝憲^a, 松井 雅樹^b
Takanori Itoh^a, Masaki Matsui^b

^a(株)日産アーク, ^b神戸大学
^aNISSAN ARC, LTD., ^bKobe University

全固体リチウムイオン電池用固体電解質として、導電率が高い $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LALZ)は有望視されている。LALZ は低温立方晶相が含まれることで伝導度が著しく低下することが課題となっており、結晶(平均)構造と導電率が密接に関係していることが分かっている。しかし、LALZ と共焼結が必要である正極材料との反応性に関してはほとんど研究されていない。そこで本研究では高温 *in situ* X線 XRD によって LALZ と正極材料として LiCoO_2 (LCO)を混合し 300~700°C で反応性、不純物を調べた。300~400°C では、LALZ と LCO のピークのみしか確認されず LALZ と LCO が反応していないことが分かった。しかし、500°C 以上では、1.27°付近に 400°C 以下ではなかったピークが観測され、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ であることが分かった。

キーワード： 全固体電池, X線回折, 界面反応

背景と研究目的：

リチウム二次電池は高いエネルギー密度をもつことから、小型電子機器から大型の蓄電池システムまでさまざまな機器に搭載・使用されている。次世代のリチウム二次電池には、エネルギー密度の向上や安全性確保、長寿命化が期待されている。中でも安全性の観点から、可燃性の有機電解液に替わり、固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が進められている。特にガーネット系 $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LALZ)はリチウムイオン伝導度が高く有望な固体電解質である。しかし、合成条件、組成によって含まれる低温正方晶相がリチウムイオン伝導度を著しく低下させることが課題となっている。松井ら(神戸大)は高温 *in situ* XRD、高温導電率測定によって立方晶相(平均構造)とリチウムイオン導電率の関係、低温正方晶相の安定性を議論している[1]。しかし、LALZと共焼結が必要である正極材料との反応性に関してはほとんど研究されていない。そこで本研究では高温 *in situ* X線 XRD によって LALZ と正極材料として LiCoO_2 (LCO)を混合し 300~700°C で反応性、不純物を調べた。

実験：

LALZ は固相法によって合成し、LCO は試薬会社から購入した。LALZ, LCO を等量、めのう乳鉢に採取し、十分混合した。混合粉末を石英キャピラリー(内径 0.3 mm)に詰めて SPring-8, BL19B2 にてデバイシェラーカメラにイメージングプレートを検出器として回折測定を行った。測定条件としては X線波長: 0.7 Å (17.7 keV)、高温測定は窒素ガス吹付け装置によって行い 300, 400, 500, 600, 700°C にて測定を行った。室温から 300°C, 400°C と温度を上げていった。

結果および考察：

図 1 に左に 300~700°C の XRD 測定結果(a)と、高角度側の拡大図(b)を示す。温度を上げることで XRD パターンが大きく変わることはなく、全体的に LALZ と LCO が反応することはないことが分かった。300, 400°C では LALZ, LCO 以外のピークは確認されなかった。高角度側の拡大図

から LALZ, LCO 共に温度上昇に伴って格子定数が大きくなっていることが分かった。

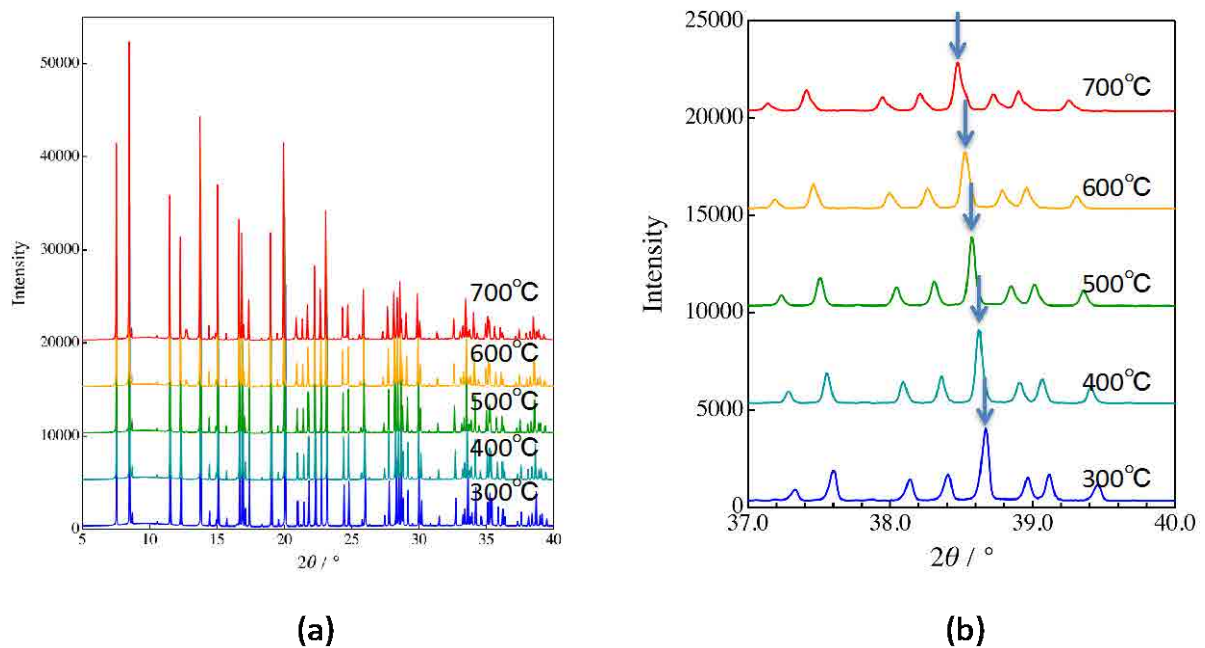


図 1. 300~700°C における(a)XRD パターン全体と(b)高角度側拡大図

図 2 に 12~15° の XRD 拡大図を示す。500, 600, 700°C で 12.7°, 13.6°, 14.7° のピークが大きくなっていることが確認された。データベースで調べると $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ であることが分かり, LALZ, LCO 界面付近で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が生成されることが示唆された。

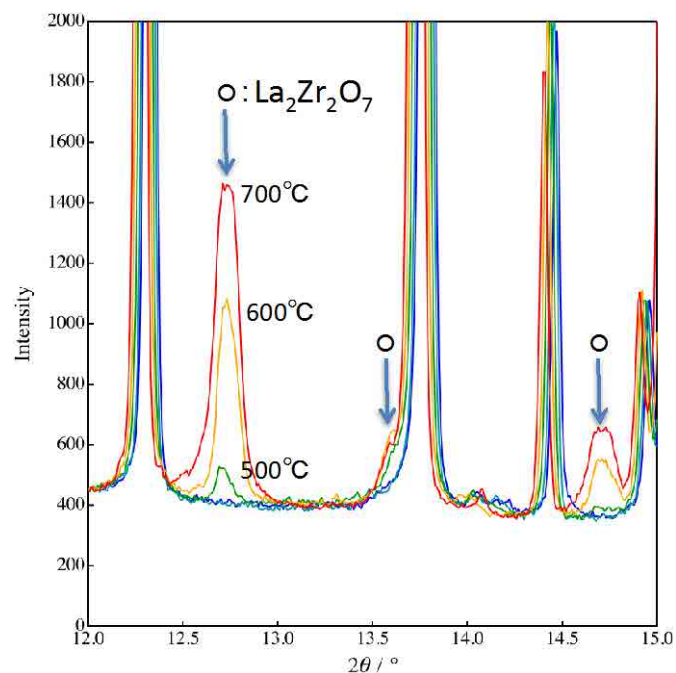


図 2. 2θ : 12~15° の XRD 拡大図

今後の課題：

リートベルト解析を行い $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の定量的な議論を行う。

参考文献：

[1] M. Matsui et. al., *Dalton Trans.*, **43**,1019 (2014).