

GS EL LLZO

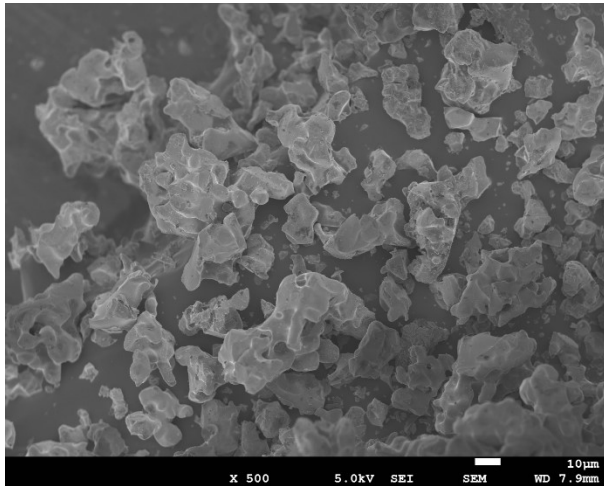
全固体型リチウムイオン電池用固体電解質

ガーネット型 立方晶 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)

現在用いられている液体電解質型のリチウムイオン電池の容量は約100 - 240 Wh/kgであり、より高エネルギー密度を持つ電池の開発が大きな課題です。また、電池として用いる上で、発火等の事故が起きないように安全かつ安定に作動する電池を追求する必要があります。このような中、液体電解質型のリチウム二次電池に代わる革新的な全固体電解質型リチウム二次電池が、国内外の企業、大学、研究機関などで鋭意研究開発されています。この研究で最も重要な技術は、電極間を出入りするリチウムイオンを高速で移動できる固体電解質の開発です。固体電解質には、有機高分子(ポリマー)系と無機系があります。安全性、強度の観点から無機系固体電解質の方がより理想ですが、無機系固体電解質はポリマー系に比べてリチウム電池系への適応の歴史が浅く、安定性、反応性、反応機構などの詳細についてはまだまだ不明点も多いですが、今後の発展が期待される材料です。無機系のリチウム固体電解質には、大きく分けて硫化物系と酸化物系があります。現在は硫化物系の固体電解質を使用したリチウムイオン電池の方が電池容量が大きいという研究報告が多数ありますが、硫化物系の固体電解質は大気中に暴露すると有毒な硫化水素ガスを発生するため、実際の使用には堅牢な封止加工が必要であり、生産コストの上昇にもつながるといった問題があります。そこで弊社では空気中での安定性、また生産の簡易性の観点から酸化物系に注目しています。

酸化物系の固体電解質には $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)などのNASICON型固体電解質 $\text{La}_{0.34}\text{Li}_{0.51}\text{TiO}_3$ といったペロブスカイト型固体電解質、そしてガーネット構造をもつ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)があり、特にLLZOは文献値で、室温で 10^{-4} から 10^{-3} Scm^{-1} の高い導電率を示します。またLLZOは酸化物系固体電解質で唯一Li金属に対して安定な材料です。純粋なLLZOの結晶相は、室温では正方晶でイオン伝導度はそれほど高くありません。イオン伝導度をさらに高めるためには、Al、Nb、Taなどの元素を少量ドーピングし、高イオン伝導相である立方晶を安定化させる必要があります。弊社では、この観点から少量のAlをドーピング(固溶)し、高イオン伝導相である立方晶を安定化させたAl-doped LLZOを開発しさらに高いイオン導電性を示す立方晶系が合成でき安定化させることができました。弊社ではこのLLZOを粉体、そしてインクでも提供しています。合成時は数マイクロメートル以上の大きさですが、ナノサイズ微粒子分散技術により200 - 300nmの大きさにすることも可能であり、今後さらなるLLZOの微粒子化も目指していく予定です。技術的な詳細を含めいつでも問い合わせください。

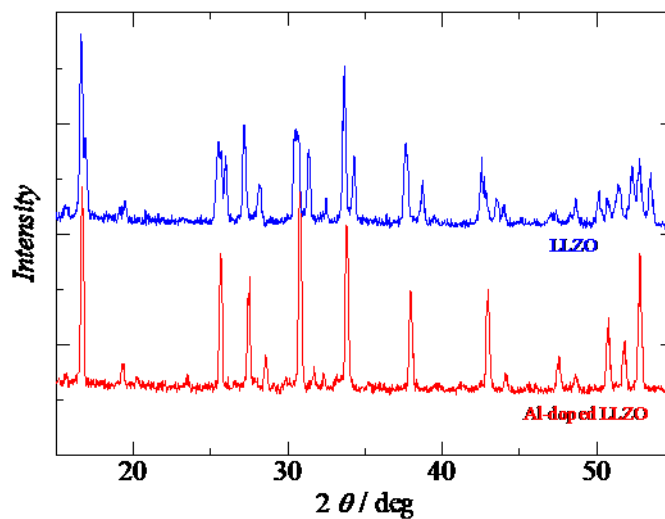
電子顕微鏡写真 (SEM)



LLZOの電子顕微鏡写真 (SEM)

X線回折 (XRD)

Al-doped LLZOでは、立方晶ガーネット型構造が生成しています。



交流インピーダンス

Al-doped LLZOでは、室温での電気抵抗が減少（伝導度が増加）しています。試料の焼結がまだ不十分なため、伝導度は文献値(10^{-4} から 10^{-3} S cm^{-1})と比較してまだ低い値です。LLZO粉体そのものの伝導度が低いわけではなく、測定時に必要なペレットサンプルの焼結による試料作成がまだ困難であることが原因だと思われます。

