

# ガラスを用いた酸化物系固体電解質の開発

(株)オハラ 材料生産センター 研究開発部 素材研究課

小笠 和仁

## Application of glass technology to the development of oxide-based solid electrolytes

Kazuhiro Ogasa

Material Development Sec. Research and Development Dept. Material Production Center, OHARA INC.

### 1. はじめに

全固体二次電池は、安全で高容量な二次電池として期待されている。全固体二次電池は、プロセス（成膜か、粉体焼結か）、電解質材質（酸化物系、硫化物系、その他）および活物質種類（Li金属負極、オリビン系高電位正極、その他）など、それぞれの方向から検討がされており、オハラでは全固体二次電池向け酸化物系固体電解質の開発を行っている。本稿では全固体二次電池の簡単な紹介と、ガラスを用いた全固体二次電池向けの酸化物系固体電解質の開発について紹介する。

### 2. 全固体二次電池

全固体二次電池には、電解液を用いたりチウ

ムイオン電池を高容量化する方向と、積層セラミックコンデンサを高容量化する方向の2つの開発傾向があると考えている。酸化物系固体電解質の検証試験として、積層セラミックコンデンサのようなピア構造の積層全固体二次電池の作製を行った。ピア構造は、櫛型のコンデンサの正極・負極それぞれを回転中心としたような構造で、集電部が内側にあるので上下からプレス成型できる特徴がある。作製した積層全固体二次電池の充放電特性を図1に示す。正極側の固体電解質として $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、負極側固体電解質として $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、焼結助剤として $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、正極活物質として $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ 、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた。25℃で1.2mAh、-10℃という極低温でも0.8mAhの放電容量を示している。作製した積層全固体二次電池の充放電特性を通し、固体電解質の機能確認ができた。

〒252-5286

神奈川県相模原市中央区小山1-15-30

TEL 042-772-2101

FAX 042-718-5760

E-mail: k\_ogasa@ohara-inc.co.jp

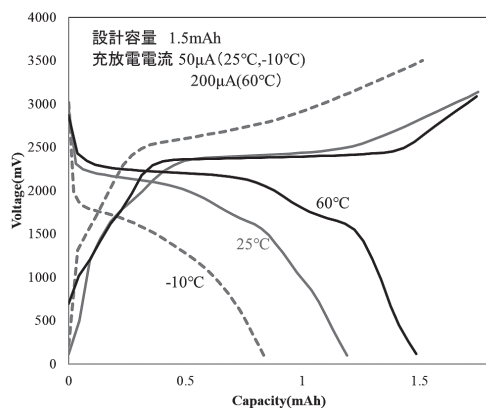


図1 積層全固体二次電池の充放電特性 (8層積層)

### 3. 低温焼結用リチウムイオン伝導性ガラス (LIG-A)

全固体二次電池の酸化物系固体電解質に求められる役割は、電極活物質の放電容量や固体電解質のイオン伝導度を損なわずに低抵抗なイオン伝導パスと界面を形成することである。電極活物質の放電容量や固体電解質のイオン伝導度が低くなる主要因は、材料拡散による分解反応であり高温で起こりやすくなる<sup>1)</sup>。そこでオハラでは低温焼結用の焼結助剤を開発している。着眼点は3つ。まず界面でイオン伝導するように焼結助剤もある程度のリチウムイオン伝導性がある材料とすること。つぎに材料拡散の影響を考えて固体電解質と構成材料をそろえること。最後に界面形成のために低温で熔融状態になるガラスとすること。例えば  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{LiPO}_3$  などの融点はそれぞれ単体では  $1500^\circ\text{C}$ 、 $656^\circ\text{C}$  と高いが、混合しガラス化することで融点を  $600^\circ\text{C}$  以下まで低温化できる。開発した  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$  系の低温焼結用リチウムイオン伝導性ガラス (LIG-A) について特性を表1に示す。LIG-A は、水に溶解するため材料に対してコートも可能である。LIG-A の低温焼結効果の確認をオハラ製のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス LICGC<sup>TM</sup> PW-01 (以降 PW-01 と称する) を用いて行った。

PW-01 単体が  $900^\circ\text{C}$  まで顕著な収縮挙動を示さないのに対して、PW-01 に LIG-A を加えることで  $800^\circ\text{C}$  以下まで収縮が低温化した。LIG-A でコートしたものについては、さらに低温での収縮が確認された (図2)。同様の試料を  $860^\circ\text{C}$  で焼結したペレットのリチウムイオン伝導性は、PW-01 と LIG-A を混合したものが  $1 \times 10^{-5}\text{S/cm}$  を示し、さらにコートしたものは  $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$  を示した。このことより LIG-A が NASICON 系の固体電解質である PW-01 を低温焼結できることが確認できた。

### 4. 耐還元性固体電解質 (a-LYZP)

Ti を含む  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12}$  などの固体電解質では Ti が還元してしまうため、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  など Li vs 2V 以下の負極が使えない。そこで Ti の代わりに耐還元性の高い Zr を用い Al の代わりに Y を用いた  $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (LYZP) が、室温で  $0.7 \times 10^{-4}\text{S/cm}$  と比較的高いイオン伝導度を示す耐還元性固体電解質であることから注目されている<sup>2)</sup>。そこでオハラでも LYZP の作製と評価を行った<sup>3)</sup>。粒界抵抗を低減させ

基本組成	$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$
密度( $\text{g/cm}^3$ )	2.4
イオン伝導度( $\text{S/cm}$ , $25^\circ\text{C}$ )	$5 \times 10^{-8}$
ガラス転移点( $^\circ\text{C}$ )	350
結晶化開始温度( $^\circ\text{C}$ )	460
溶解度( $25^\circ\text{C}$ 飽和水溶液中の溶質量)	20%以上

表1 LIG-A の基礎物性

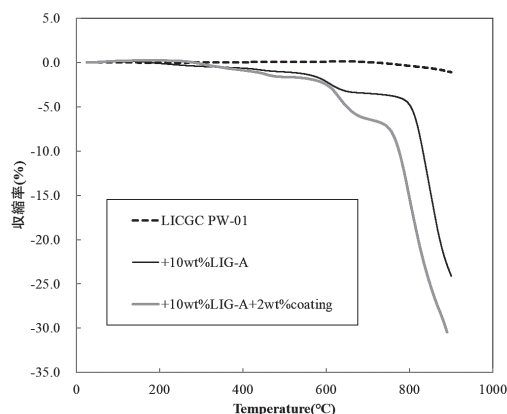


図2 TMA 測定結果

るためにアモルファス状態に着目した。ジルコニアはチタニアと異なり熔解温度が非常に高くガラス化が困難であるので、アモルファス原料を用いて耐還元性固体電解質  $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (a-LYZP と称する) の合成を行った。比較としてアモルファス原料を用いない  $\text{Li}_{1.15}\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{1.85}\text{P}_3\text{O}_{12}$  (s-LYZP と称する) も作製した。a-LYZP の原料としては  $\text{Li}_2\text{O}\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$  のガラスとリン酸ジルコニウム (第一希元素化学工業製 AZP-51) を用いた。s-LYZP の原料としては、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  および  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を用いた。

室温のイオン伝導度において、a-LYZP は、 $5.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  を示し、 $0.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  の s-LYZP に比べて 1 桁近く高くなった。固体電解質の抵抗成分には粒内抵抗と粒界抵抗があるが粒界抵抗が大きくなるとイオン伝導度が低くなりやすい。そのため二次電子像観察により接合状態を確認した (図 3)。アモルファス原料から作製した a-LYZP は、s-LYZP に比べて、粒子が小さく、顕著な粒界がみられないことが確認できた。イオン伝導度の差はこの粒界の差と推定できる。

LYZP は Y 置換により  $25^\circ\text{C}$  での高イオン伝導相が安定化することが確認されているが、アモルファス原料を用いることでそれがさらに低温化した。図 4 にイオン伝導度の温度依存性を示す。s-LYZP は  $10^\circ\text{C}$  以下において顕著な抵抗の増加が認められ、活性化エネルギーも  $0.41 \text{ eV}$  から  $0.6 \text{ eV}$  と大幅に高くなった。イオン伝導度

の差は界面の状態によるものとも考えられるが、活性化エネルギー変化は低イオン伝導相への相変化が想定されるため室温と  $-10^\circ\text{C}$  における粉末 X 線回折測定を行った。室温から  $-10^\circ\text{C}$  に温度を下げることで、s-LYZP は高イオン伝導相である Rhombohedral から低イオン伝導相である Triclinic 相への 30% 以上相変化していた。一方 a-LYZP は 10% に抑制できていた。高イオン伝導相を安定化させるには格子定数に変化があると考えリートベルト解析により確認したところ表 2 のように a-LYZP は s-LYZP に比べて a 軸、c 軸、および体積共に大きいことがわかった。これが低温域での Rhombohedral 相の安定化に寄与していると考えている。

a-LYZP の耐還元性を確認するためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果を図 5 に示す。1V 以下では還元電流が流れるが、1V から 5V までの広い領域での電位窓があり、 $\text{TiO}_2$  や  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を負極として使用できる酸化物系の固体電解質になると期待できる。

## 5. 低温焼結高イオン伝導固体電解質 (LATP800)

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$  に  $\text{AlPO}_4$  成分を加えることで  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  と高いイオン伝導度のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスが得られることが報告されている<sup>5)</sup>。しかし、これを全固体二次電池の固体電解質として、低温焼結用リチウムイオン伝導性ガラス (LIG-A) と共に焼結しても  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  の伝導度しか示さない。

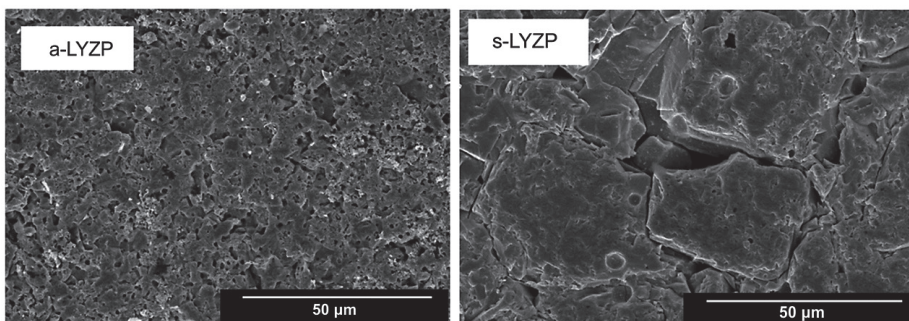


図 3 LYZP 焼結体表面の二次電子像観察結果

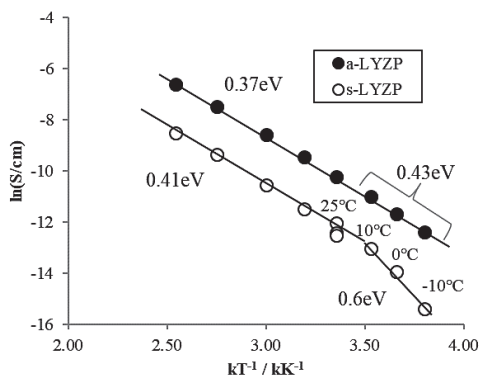


図4 LYZPのイオン伝導度温度依存性

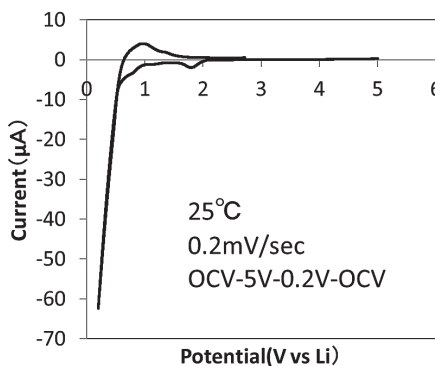


図5 a-LYZPのサイクリックボルタンメトリー

	a Å	c Å	V Å <sup>3</sup>
a-LYZP	8.882	22.16	1513.5
s-LYZP	8.871	22.12	1510.3
Li <sub>1.15</sub> Y <sub>0.15</sub> Zr <sub>1.85</sub> P <sub>3</sub> O <sub>12</sub> <sup>2)</sup>	8.873	22.16	1510.7
LiZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> at 673K <sup>4)</sup>	8.844	22.29	1509.9

表2 LYZPの格子定数比較

そこでLIG-Aで低温焼結することを前提に、焼結後も高いリチウムイオン伝導性をもつ固体電解質を開発した。具体的にはLi<sub>1+x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>P<sub>3</sub>O<sub>12</sub>からAlPO<sub>4</sub>成分を抜き、LIG-Aとの焼結後の界面を最適化した。原材料にはLi<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のガラスとTiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の仮焼粉を用いた。800°Cでの焼成が可能であったので名称をLATP800としている。LATP800はLIG-Aと混合することにより、800°C以下の焼成温度で1 × 10<sup>-3</sup>S/cmのイオン伝導度を示し、密度も2.7g/cm<sup>3</sup>と

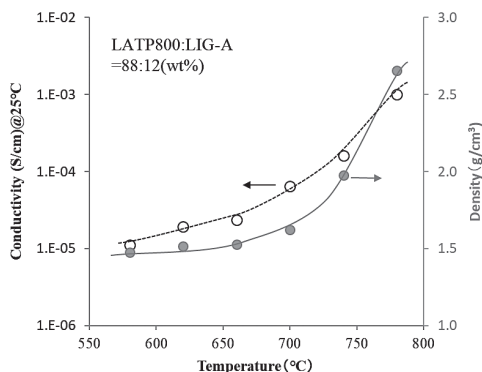


図6 LATP800の焼成温度とイオン伝導度と密度の関係

高い値を示した(図6)。

## 6. おわりに

本稿では、全固体二次電池用の酸化物系固体電解質のガラスを用いた特性改善について報告した。ガラスには界面形成や材料の低温反応など全固体二次電池においても有用な多くの可能性がある。今後も引き続きガラス技術を基に全固体二次電池の分野への貢献をしていきたい。

## 参考文献

- 1) J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources 192, 2009, 689
- 2) Yutao Li, Meijing Liu, Kai Liu, Chang-An Wang, J. Power Sources 240, 2013, 50
- 3) Kazuhito Ogasa, Keisuke Tomiyasu, Yasushi Inda, J. Electrochemical Society, 168, 2021, 010535
- 4) M. Catti, A. Comotti, and S. Di Blas, Chem. Mater. 15, 2003, 1628
- 5) Jie Fu, J. Am. Ceram. Soc., 80, 1997, 1901