

酸化物系固体電解質を採用した厚膜二次電池の開発

電子デバイス技術課 角田龍則 本保栄治*1

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は、高出力蓄電池として様々な電気機器に採用されており、今後、電気自動車や IoT 関連の市場が急速に拡大していくとともに、ますます需要増が期待されるデバイスである。現在、多くの研究機関で高容量化・高信頼性化を目標に、様々な電池材料が開発されている。その中でも固体電解質二次電池は、デバイス全体が流動しない固体電池であり、リチウムの単一イオン伝導の電池である。一般的に、固体は界面制御をクリアできれば取り扱いが楽で、電解質に液体の有機溶媒を使用しないため発火の心配がなく、電解液の分解副生成物による特性劣化が起きないという利点がある。また、電池のエネルギー密度を上げることによる短絡の危険性を大幅に低減できる可能性があり、高い長期信頼性と高出力特性が実現できると考えられている。

現在、代表的な固体電解質には、硫化物系と酸化物系があり、硫化物系は比較的容易に固体と固体の界面を形成できるという特徴がある。また、酸化物系は、高温で焼結することでリチウム伝導が可能な特性を得ることができる。

本開発では、酸化物系固体電解質を採用した厚膜二次電池を開発することを目的として研究を行った。

2. 実験内容

2.1 固体電解質材料

まず、固体電解質材料を得るために Li_2CO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ を混合し、所定の温度(950°C)で焼成をおこなった。図1は作製した酸化物系固体電解質の X 線回折プロファイルである。 Li_2CO_3 添加量 28% で焼成した場合、X 線回折の簡易定量で LLZ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) が 97% となり、 La_2CO_3 や ZrO_2 などの不純物が最も少なかった。

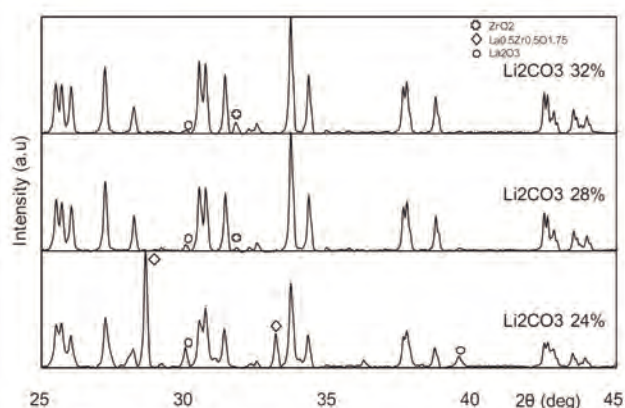


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of LLZ powders

Li_2CO_3 添加量を最適化することで、結晶性のよい LLZ を作製することができた。しかし、X 線回折の解析結果から、得られた材料は正方晶 LLZ であった。二次電池用電解質材料としてイオン伝導特性の高い立方晶 LLZ を作製する必要があるため、Li の一部を Al 置換し、立方晶 LLZA($\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$) の作製を試みた。

図2は原料に Al_2O_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を使用した LLZA の X 線回折プロファイルである。 Al_2O_3 を原料とした場合、比較的ブロードなピークとなり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として焼成した場合、半値幅が小さいピークとなった。また、簡易定量の結果(表1)、 Al_2O_3 を原料とした場合で、より多く立方晶が生成されることがわかった。

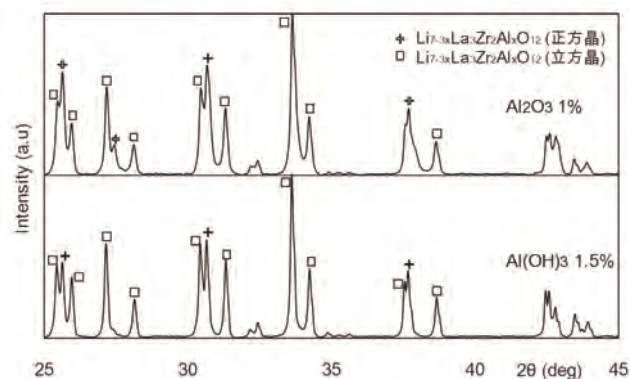


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of LLZA powders

Table 1 Quantitative analytical result by X-ray diffraction

Al 原料	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$
LLZA 正方晶(%)	78%	88%
LLZA 立方晶(%)	22%	12%

そこで、 Al_2O_3 原料の添加量の最適化を行い X 線回折により簡易定量(表2)を実施した。添加量 3.0% 以上で比較的立方晶が多く生成されることがわかった。

Table 2 Quantitative analytical result by X-ray diffraction (tetragonal and cubic ceramics ratio)

Al_2O_3 添加量(%)	1.0	1.4	1.8	2.2	2.6	3.0	3.6
LLZA 正方晶(%)	78	86	50	85	49	23	23
LLZA 立方晶(%)	22	14	47	15	36	66	73

*1 現 機械情報システム課

図3は、添加量を変更して焼成したLLZAのX線回折プロファイルである。Al₂O₃添加量の増加に従って、正方晶の2つのピークが1つになり結晶構造が立方晶へ変化している様子がわかった。また添加量2.6%を超えるとAl₂O₃が過剰となり、LaAlO₃ペロブスカイトが生成された。

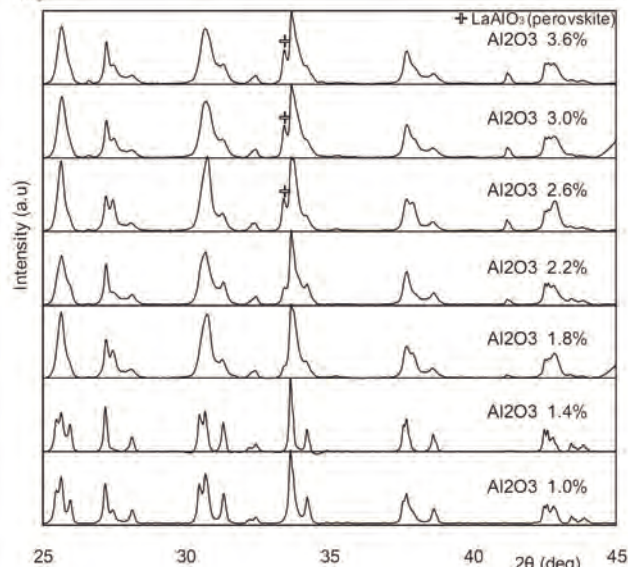


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of LLZA powders

さらに大気中で試料温度を変化させながらLLZAのX線回折測定を行った。図4は保持温度毎(25~750°C)のLLZAのX線回折プロファイルを示す。LLZAは温度によって正方晶、立方晶、正方晶、立方晶と相変化する事が確認できた。

電解質材料の構造解析を実施し、Al置換により立方晶LLZA酸化物系固体電解質を作製できた。

2.2 厚膜二次電池の作製

作製した電解質をペースト状に加工し、アルミナ基板上にAg電極、正極活物質、正極活物質と固体電解質の混合層、固体電解質をそれぞれ印刷法により成膜焼成した(図5)。最後にLi金属を貼り付け評価セルにセットして、単層の電池構造を作製した。作製した材料を使用し充放電試験を実施したが、充放電は確認できなかった。

キーワード：酸化物系固体電解質、二次電池、X線回折、厚膜、リチウム

Development of the Thick Film Secondary Battery Using Oxide-based Solid Electrolyte

Electronics and Device Technology Section; Tatsunori KAKUDA and Eiji HONBO

In this study, we improved the lithium ion secondary battery using a solid electrolyte experimentally. Specifically, we improved solid electrolyte LLZA(Li_{7-3x}La₃Zr₂Al_xO₁₂) by solid-phase method and formed a thick film pattern by the screen-printing method and evaluated the electric characteristic of the secondary battery.

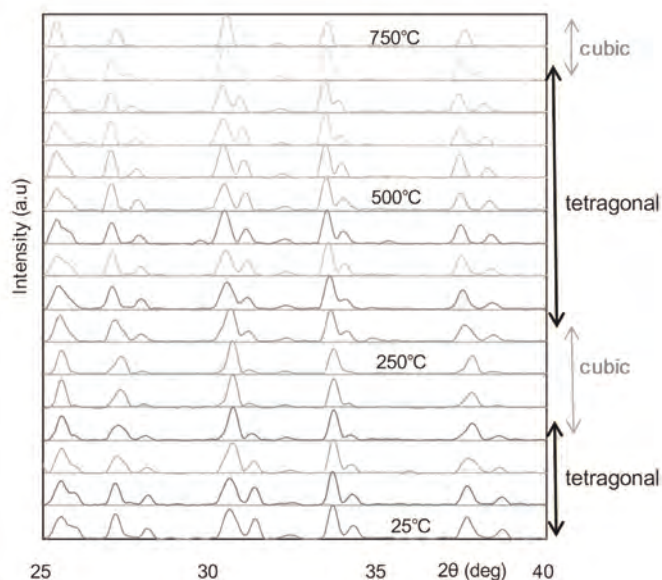


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of LLZA powders (25~750°C)

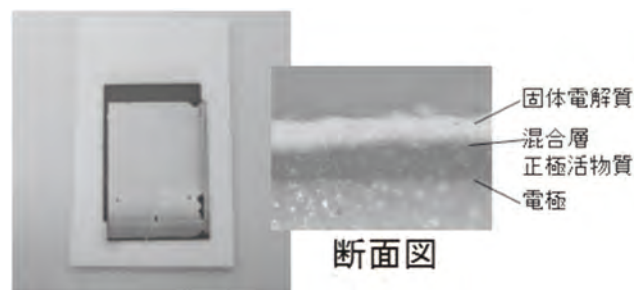


Fig. 5 Micrograph of thick film secondary battery

3. 結言

本研究では、固体電解質を採用したリチウムイオン二次電池の試作をおこなった。具体的には、固体電解質LLZA(Li_{7-3x}La₃Zr₂Al_xO₁₂)を固相法で作製し、スクリーン印刷法により厚膜パターンを形成して、二次電池の電気特性の評価を行った。しかし、充放電による電池特性を確認することはできなかった。二次電池として充放電特性を得るためには、電解質材料の伝導特性の向上と、さらに緻密な結晶粒の界面形成が必要と考えられる。