

酸化物系全固体電池の低温焼結製造と繰り返し作動に成功

世界初 高容量・低コストな全固体電池の実現に前進

ポイント

- ① 全固体電池の製造は「異種材料間の反応回避」と「緻密に焼き固める」ことの両立が課題
- ② 材料組成を改良する事で、汎用的なセラミックプロセスを用いて低温焼結を実現し課題克服
- ③ 作製した全固体電池は、従来よりも優れたサイクル特性を有することを確認

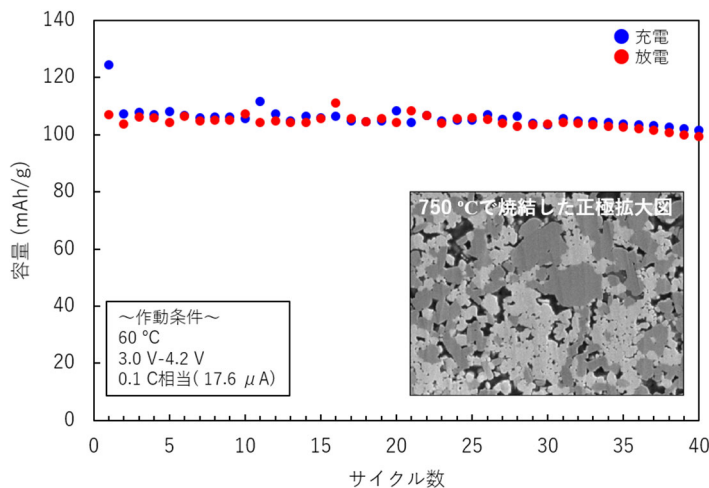
概要

電気を貯蔵可能な二次電池には高容量・高い安全性が益々要求されています。近年では、酸化物固体電解質を用いた全固体電池が、有毒ガスを発生しない・高温で安定性を有することから注目されています。電解質には電池作動時にスムーズなイオン輸送が望まれるため、緻密に構成する必要があります。酸化物系においては、緻密化には高温焼結が必要になりますが、異種材料間で意図しない反応が起こり電池性能を低下させます。そのため、低温焼結可能な電解質材料が望まれていました。

九州大学大学院総合理工学府博士課程3年（兼 株式会社デンソー環境 NS 開発部）の林 真大氏、九州大学大学院総合理工学研究院の渡邊 賢准教授、島ノ江 憲剛教授らの研究グループは酸化物固体電解質の1種である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) において、焼結温度を 750°C まで低温化（従来 $790-1230^\circ\text{C}$ ）することに成功しました。実現には、焼結助剤と LLZ 中の添加元素間の反応で生成した液相と LLZ 粒子間で選択的に生成する液相の2つが重要な役割を果たすことを見出しました。開発した材料を用いて作製した電池は、40 サイクルに渡って充放電可能であり、既報の LLZ を用いた酸化物全固体電池より優れた容量維持率を示しました。汎用的なセラミックプロセスを用いて実現させたことにより、低コストで製造できることが期待されます。

今後、焼結温度を維持したままイオン輸送能力を上げることで高容量な電池実用化を目指します。

本研究成果は英国王立科学会誌「*Journal of Materials Chemistry A*」に2023年1月6日（現地時間）に掲載されました。



作製した全固体電池の充放電サイクル特性および正極層の拡大図

750°C 焼結においても、緻密な正極層が構成できている。40 サイクル充放電が可能であり、サイクル後も初期に対し 92.8% の容量が維持されています。

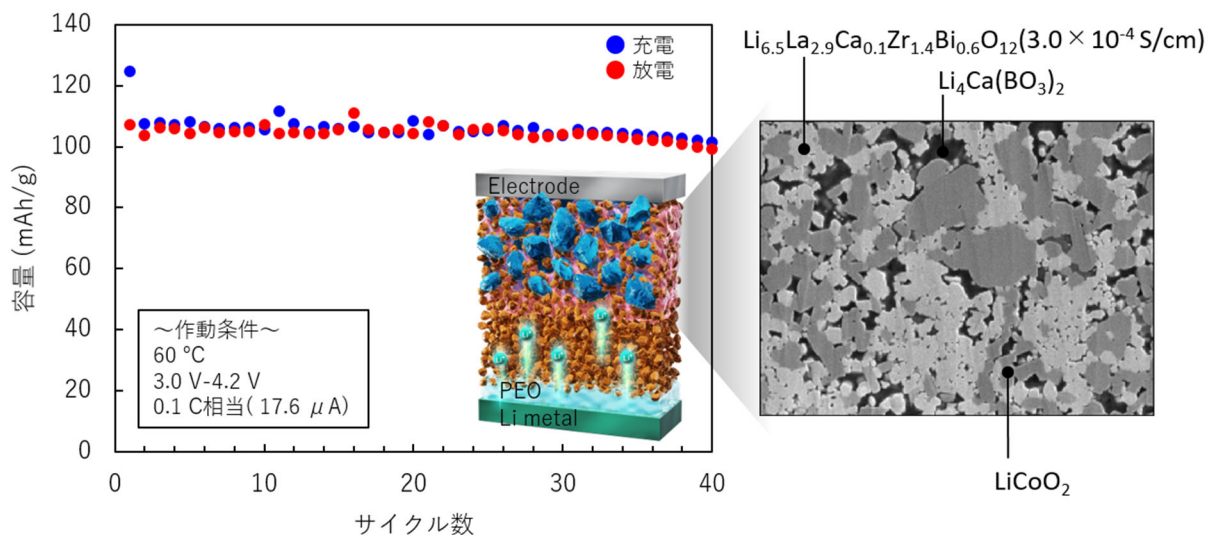
【研究の背景と経緯】

2050年カーボンニュートラル達成に向けて、再生可能エネルギーの活用・モビリティの電動化が推し進められています。そのため、電気を貯蔵可能な二次電池には高容量・高い安全性が益々要求されています。現在、その容量の高さからリチウムイオン電池が広く普及していますが、可燃性の有機電解液が使用されており、発火事故が度々ニュースになっております。近年では、電解液を固体電解質に置き変えた全固体電池で安全性を高める研究が世界中でなされております。

固体電解質の中でも、酸化物系は、有毒ガスを発生しない・高温で安定性を有することから注目されています。電解質には電池作動時に正極と負極間でのスムーズなリチウムイオンの輸送が望まれるため、緻密に構成する必要があります。酸化物系においては、緻密化に高温焼結が必要になり、電極材料（※1）と電解質の間で意図しない反応が起こり電池性能を低下させます。そのため、低温焼結可能な電解質材料が望まれていました。

【研究の内容と成果】

九州大学大学院総合理工学府博士課程3年（兼 株式会社デンソー環境 NS 開発部）の林 真大氏、九州大学大学院総合理工学研究院の渡邊 賢准教授、島ノ江 憲剛教授らの研究グループは酸化物固体電解質の中でも高いイオン伝導度（※2）を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) において、 Ca^{2+} と Bi^{5+} イオンをドーブ（※3）することで、焼結温度を 750°C まで低温化（従来 $790\text{--}1230^\circ\text{C}$ ）することに成功しました。実現には、2つの液相が重要な役割を果たすことを見出しました。具体的には、ドーブした Ca^{2+} イオンが Li_3BO_3 焼結助剤を低融点化させることで生成する $\text{Li}_4\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ 液相と、LLZ 粒子間に働く圧縮応力で選択的に生成する Li-Ca-Bi-O 液相になります。これら2つの液相量を、ドーブ量を調整し、最適化することで相対密度 89% を実現できました。電解質のイオン伝導度は、室温で $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と実用レベルと言われる 10^{-4} S/cm を超える特性を有しております。LiCoO₂ 電極材料（※4）と混合して焼結した場合でも、意図しない反応を起こさないことを確認しました。開発した材料を使って作製した全固体電池は、40 サイクルに渡って充放電可能であり、既報の LLZ を用いた酸化物全固体電池より優れた容量維持率である 92.8% を示しました。特殊な生産設備を用いず、汎用的なセラミックプロセスを用いて実現したことで、全固体電池を低コストで製造できることが期待されます。



作製した全固体電池のイメージ図・充放電サイクル特性および正極層の拡大図

750°C 焼結においても、緻密な正極層が構成できている。40 サイクル充放電が可能であり、サイクル後も初期に対し 92.8% の容量が維持されています。

【今後の展開】

焼結温度を維持した状態で LLZ が持っているポテンシャル ($\geq 10^{-3}$ S/cm) の実現と、高容量な電極材料と組合わせた電池製造を実現することで、より高容量な全固体電池実現を目指します。

【用語解説】

(※1) 電極材料

酸化還元反応を伴って電荷を蓄える物質。

(※2) イオン伝導度

Li^+ イオンなどの電荷担体の移動のしやすさで、S/cm の単位で表す。

(※3) ドープ

結晶の物性を変化させるために、結晶を構成する元素とは異なる元素を添加すること。LLZ においては Li サイト、La サイト、Zr サイトの 3 つのサイトへのドープが広く研究されている。

(※4) LiCoO_2

リチウムイオン電池の正極に用いられる電極材料。

【論文情報】

掲載誌：Journal of Materials Chemistry A

タイトル：Low-temperature sintering characteristics and electrical properties of Ca- and Bi-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte with Li_3BO_3 additive

著者名：Naohiro Hayashi, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe

DOI：10.1039/D2TA07747G

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院総合理工学府 博士課程 3 年/株式会社デンソー環境 NS 開発部

林 真大 (ハヤシ ナオヒロ)

TEL：0569-49-1615 FAX：0569-49-1345

Mail：hayashi.naohiro.518@s.kyushu-u.ac.jp/naohiro.hayashi.j4z@jp.denso.com

九州大学大学院総合理工学研究院 准教授 渡邊 賢 (ワタナベ ケン)

TEL：092-583-7537

Mail：watanabe.ken.331@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp