

PRESS RELEASE (2025/09/08)

全固体電池向け固体電解質-電極材間における焼結時の反応メカニズム解明と反応抑止に成功 ～低コストプロセスで製造する全固体電池実現に前進～

ポイント

- ① 電極材構成元素の、高温下における低価数化が反応起点であることを解明
- ② 価数維持と自己反応防止層形成ができる独自電極材で反応抑止
- ③ 独自電極材を用いた酸化物全固体電池の作動を確認

概要

酸化物系電解質を用いた全固体電池は、発火や有毒ガス発生のない安全性の高い電池です。電解質の1種である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は高いイオン伝導率・広い電位窓を有するため、有望な材料とされています。しかし、材料間を接合するために高温焼結 ($\geq 1000^\circ\text{C}$) が必要であり、電解質材と電極材が反応してしまい電池化が困難です。特に、ニッケルを多く含む $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) に代表されるような三元系高容量電極材との間で反応が起こりやすく、そのメカニズムや抑止方法は未解明でした。

九州大学大学院総合理工学研究院の渡邊賢准教授、株式会社デンソー（当時：九州大学大学院総合理工学府博士課程3年）の林真大の研究グループは、放射光はじめとする様々な分析手法を活用し、反応メカニズムを解明しました。分析の結果、電極材に含まれる遷移元素（ニッケル、コバルト）が、高温下において低価数状態に変化することで、リチウムとの占有位置交換を促し、LLZ との反応を促進していることを突き止めました。本メカニズムに基づき、遷移元素の価数維持実現・電極材表面への反応防止層配置が有効な抑止手段であるとし、これらを備えた独自電極材を材料合成時の組成制御のみの簡便な手法にて創製しました。本独自電極材と、これまで当研究グループで開発した低温焼結可能な LLZ を組み合わせることで、材料間の反応抑止に成功しました。作成した全固体電池は繰り返しの充放電が可能であることを実証しました。

本研究成果は Wiley 社の国際学術誌「Advanced Science」に 2025 年 8 月 29 日（現地時間）に掲載されました。

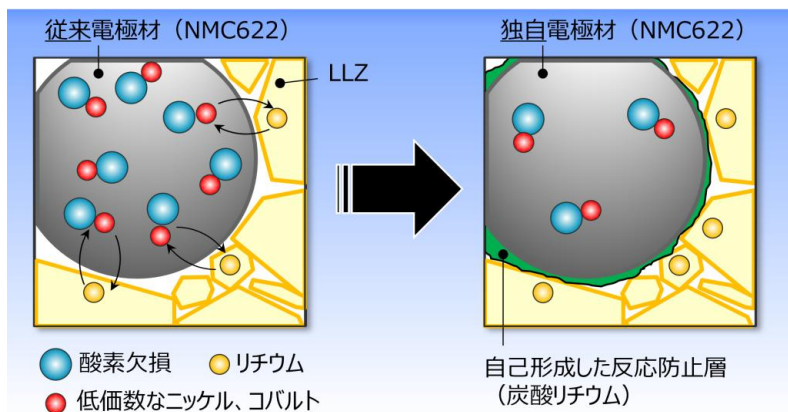


図 従来電極材と独自電極材における焼結時の現象を模式化したイメージ図

焼結時に従来電極材は、LLZ との間で元素交換が起こる。一方で、独自電極材は拡散しやすい元素割合が低減し、反応防止層が存在することで元素交換が発生しない。

【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います。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進められています。

固体電解質の中でも、酸化物系は、有毒ガスを発生せず、高温でも化学的・熱的に安定であるため、安全性の高い電池として注目されています。全固体電池では、電池作動時に正極と負極間をスムーズにリチウムイオンを輸送するために、電解質を緻密化する必要があります。酸化物系固体電解質の一種である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) の緻密化には高温焼結が必要ですが、このような高温プロセスにおいては電極材料(※1)と電解質の間で意図しない反応が起こり、電池性能を著しく低下させます。特に高容量な電極材料であるニッケル、マンガン、コバルトを含む三元系電極材(※2)で反応が起こりやすいことが知られています。

そのため、当研究グループは反応メカニズムの解明とその抑止方法の検討に取り組みました。

【研究の内容と成果】

本研究グループは、高輝度放射光による In-situ XAFS 測定(※3)や GC-MS(※4)による熱分析を活用し、反応メカニズムを解明しました。分析の結果、三元系電極材に含まれる遷移元素(ニッケル、コバルト)が、高温下において酸素脱離とともに低価数状態に変化することが確認されました。低価数に変化することで、リチウムとイオンの半径が近くなり材料内で占有位置の交換(カチオンミキシング)が発生します。これを起点に LLZ との反応が起こることを突き止めました。遷移元素の価数状態は焼結温度にも依存し、約 710~760 °C で最も低価数元素の割合が大きくなり、最も反応しやすい温度帯であることが確認できました。

本メカニズムに基づき、遷移元素の価数維持実現・電極材表面への反応防止層配置が有効な抑止手段であるとし、これらを備えた独自電極材を材料合成時の組成制御のみの簡便な手法にて創製しました。具体的には、合成時のリチウム仕込み組成によって遷移元素価数や炭酸リチウム反応防止層厚の制御を実現しました。本独自電極材と、これまで当研究グループで開発した低温焼結可能な LLZ を組み合わせることで、材料間の焼結時に起こる反応抑止に成功しました。本材料を用いて一括焼結プロセス(※5)で作成した全固体電池は、繰り返し充放電が可能であることを実証しました。本成果の活用により、大量生産可能なセラミックプロセスを用いた全固体電池の実現が可能になります。

【今後の展開】

充放電サイクルに伴う電池劣化要因の特定を行い、容量・出力・耐久性を高次元で実現できる電極微構造要件導出につなげていきます。

【参考図】

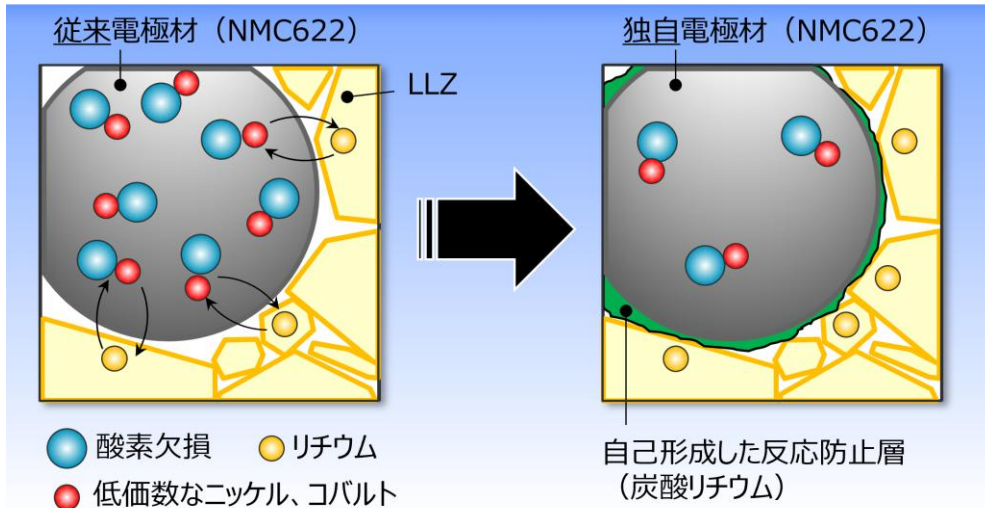


図 1 従来電極材と独自電極材における焼結時の現象を模式化したイメージ図

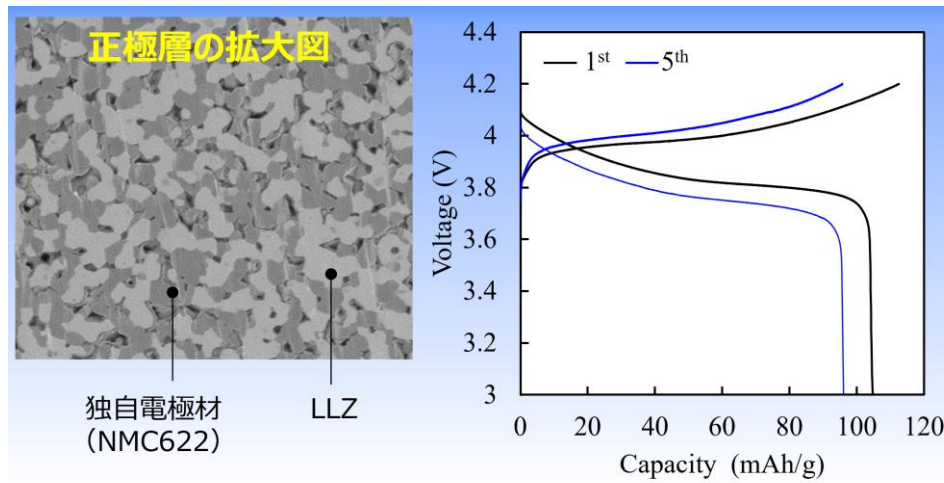


図 2 作成した全固体電池の正極層拡大図と電池特性

【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) 三元系電極材

ニッケル、マンガン、コバルト、アルミニウムなどを含んだ材料で、ニッケル比率を高めることで高容量化・低コスト化が実現できる。

(※3) XAFS 測定

試料にあたる X 線のエネルギーを連続的に変化させて、X 線の吸収スペクトルを測定し、材料の価数や局所構造を分析する手法。

(※4) GC-MS

試料から発生したガスを気体クロマトグラフで分離し、質量分析計で成分を同定・定量する手法。

(※5) 一括焼結プロセス

セパレータ層、正極層を積層成形した後、1 度の焼結で焼き固めて全固体電池を作成するプロセス

【論文情報】

掲載誌：Advanced Science

タイトル：Reaction Suppression Between a High-Ni Cathode Material (NMC622) and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ on Co-Sintering for Manufacturing Bulk-Type All-Solid-State Batteries: A New Method and Its Mechanism

著者名：Naohiro Hayashi, Ken Watanabe

D O I : [10.1002/adv.202512219](https://doi.org/10.1002/adv.202512219)

【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

株式会社デンソー水素事業推進部

林 真大（ハヤシ ナオヒロ）

TEL：0565-55-8930 FAX：0566-25-4721

Mail：naohiro.hayashi.j4z@jp.denso.com

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp