

酸化物全固体電池向けに低温焼結可能な材料を開発し、室温作動を実現
安全で高容量な全固体電池実現へ前進

ポイント

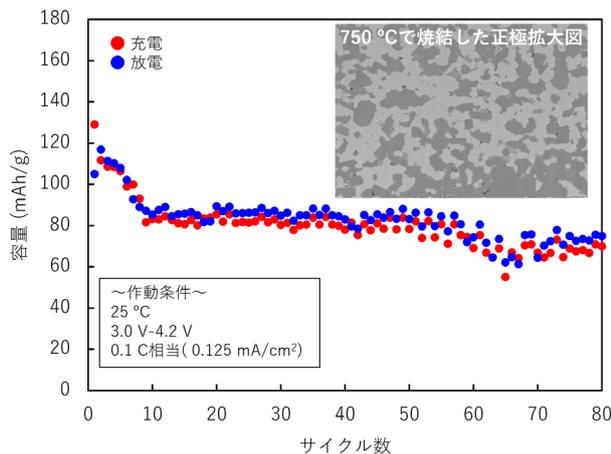
- ① 酸化物全固体電池の製造は「異種材料間の反応回避」と「緻密焼結体の実現」両立が課題
- ② 既報より 250 °C 以上の低温焼結でも同等の密度とイオン伝導率を実現する独自材料を開発
- ③ 高いイオン伝導率を生かして室温での繰り返し作動が可能なことを確認

概要

酸化物固体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。しかしながら、このような電池では電池材料間を接合するために高温焼結 ($\geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) が必要であり、この高温プロセス中に電極材料と固体電解質が反応してしまうために電池化が困難でした。

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) の林真大、総合理工学研究院の渡邊賢准教授、島ノ江憲剛教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) の高田和典博士、大西剛博士らの研究グループは電解質の 1 種である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) において、汎用的なセラミックプロセスにおける焼結温度を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ に低温化することに成功しました。従来の低温化技術では背反としてイオン伝導率の低下がありました。今回開発した材料では、 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ での焼結にもかかわらず、室温でのイオン伝導率が $1.2 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ と既存の酸化物系固体電解質のなかでもトップレベルのイオン伝導率を実現しました。今回開発した材料は、LLZ と焼結助剤をナノレベルで複合化したものです。この複合化においては、助剤と LLZ の濡れ性・助剤への LLZ の溶解度に着目し、LLZ への添加元素や助剤を構成する元素を最適化しました。複合化する助剤量によって焼結性や、イオン輸送経路のボトルネックサイズを調整可能であることを突き止めました。さらに開発した材料を用いて全固体電池を作製し、室温環境において 80 サイクルにわたって充放電可能であることを実証しました。これまでに報告された LLZ を用いた電池の多くは内部抵抗が高く、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上でないと動作しませんでした。本研究における全固体電池は室温での動作も可能であり、実用化に大きく近づいたものといえます。

本研究成果は英国王立科学会誌「*Journal of Materials Chemistry A*」に 2023 年 6 月 14 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 焼結で緻密な正極層が形成されており、またこの正極層を備える全固体電池は 80 サイクルにわたって充放電可能であることが確認できる。

【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進められております。

固体電解質の中でも、酸化物系は、有毒ガスを発生しない・高温での安定性を有することから高い安全性を有する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。しかしながら、従来報告されてきた低温焼結化技術では、イオン伝導率（※2）の低下といった背反が存在するため、更なるブレイクスルー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）の林真大、総合理工学研究院の渡邊賢准教授、島ノ江憲剛教授、NIMSの高田和典博士、大西剛博士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を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZ）に焼結助剤をナノレベルで複合化した独自材料を新たに開発し、イオン伝導度の低下を引き起こすことなく、汎用的なセラミックプロセスにおける焼結温度を 750°C に低温化することに成功しました。焼結助剤をナノレベルで複合化したこの材料では、接触面積が増加し少量の焼結助剤添加量で効果を引き出すことができます。更に、LLZ中へ Ca^{2+} と Bi^{5+} をドーピング（※3）し、焼結助剤にLi-Ca-Bi-O酸化物を適用しました。このように固体電解質と焼結助剤に共通の元素を使用することで、液相焼結（※4）を促進するのに必要要件である、両者の濡れ性・溶解度を向上させることに成功しました。本材料を 750°C 焼結した場合の相対密度は93%、室温でのイオン伝導率 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、従来では 1000°C 以上の焼結でしか得られなかった特性を 250°C 以上低い焼結温度で達成しました。また、複合化する焼結助剤量によって、焼結性だけでなくLLZ中における Bi^{5+} 占有率（※5）を変化させることができ、イオン輸送経路のボトルネックサイズ（※6）拡大につながることを放射光分析により突き止めました。さらに開発した材料を用いて作製した全固体電池は、室温環境において80サイクルにわたって充放電可能であることを実証しました。これまで報告されてきたLLZを用いた電池は、緻密化不足や多量な焼結助剤によるイオン伝導阻害が原因で抵抗の高い電池となりやすい傾向がありました。そのため、 60°C 以上の昇温状態とすることで抵抗低減をさせて作動させた報告例が主となっていました。今回の材料を用いることで室温において使用可能な電池として実用化されることが期待されます。

【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、長期的に容量低下を起こさない電池として実用化していくことや、高容量な電極材料と組み合わせることでの更なる高容量化を目指します。

【参考図】

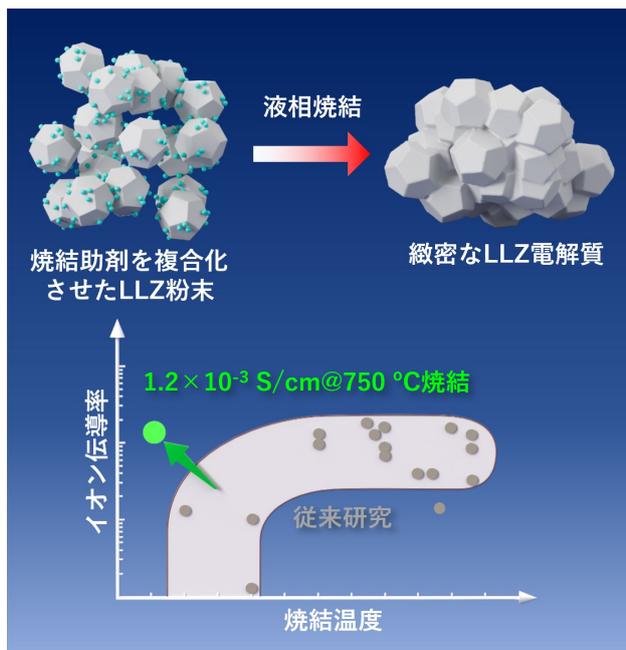


図 1 焼結助剤を複合化した LLZ 粒子を用いて緻密な電解質となる機構（上段）、既報の材料と今回開発した材料の比較（下段）

【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) イオン伝導率

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) 液相焼結

液相と固相の共存下での焼結。液相での速い原子拡散により、焼結速度が高まるために低温焼結に有効な焼結プロセス。

(※5) 占有率

ここでは LLZ 中で Zr が占める場所を Bi⁵⁺が占有している割合を意味する。

(※6) ボトルネックサイズ

リチウムイオンが輸送される LLZ 結晶中の経路において、最も経路幅が小さい部分の大きさ。

【謝辞】

本研究は NIMS 全固体電池マテリアルズ・オープンプラットフォームの一部支援を受けました。

【論文情報】

掲載誌：Journal of Materials Chemistry A

タイトル：Impact of intentional composition tuning on the sintering property of Ca-Bi co-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ for co-fired solid-state battery

著者名：Naohiro Hayashi, Ken Watanabe, Tsuyoshi Ohnishi, Kazunori Takada and Kengo Shimanoe

DOI：10.1039/D3TA00921A

【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 : 0569-49-1304 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 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp