

PRESS RELEASE (2024/02/13)

## Li 金属負極を用いた全固体電池を作製 -25 °C~120 °C での動作も実証 より幅広い環境でのリチウムイオン電池使用に期待

### ポイント

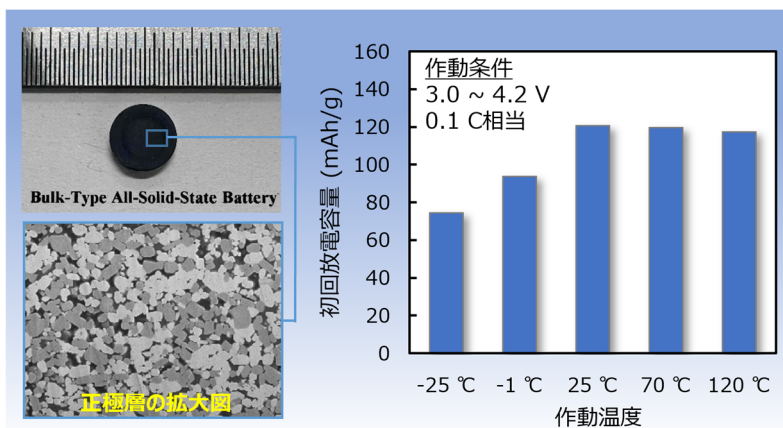
- ① 材料間の連続的な相互反応で液相を生成し、焼結温度を 250 °C 以上低減
- ② 材料の構成元素に留意することで低温焼結と Li 金属への安定性を両立
- ③ 優れたサイクル特性や広い温度範囲で使用可能な安全性を確認

### 概要

酸化物電解質を用いた電池は、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、本電解質は材料間を接合するために高温焼結 ( $\geq 1000$  °C) が必要であり、電極材と電解質材が反応してしまい電池化が困難でした。当研究グループは、これまでに電解質材の一種である  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) へ低融点焼結助剤をナノレベルで複合化することで、750 °Cでの焼結を実現してきました。しかし低温焼結を促す焼結助剤の添加は、高容量で究極の負極材料と言われる Li 金属に対する安定性を著しく低下させるという欠点がありました。

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、新しい焼結機構を活用することで上記の欠点を克服しました。詳細な分析の結果、2 種類の焼結助剤と  $\text{CO}_2$  による連続的な相互反応により焼結を促進する液相を長時間保持することで低温での焼結が進行することを明らかにしました。この焼結機構を用いることで、Li 金属に対し安定性の高い固体電解質が得られました。さらに、Li 金属負極を用いた全固体電池を作製し、室温環境におけるサイクルと -25 °C ~120 °C といった従来の有機電解液を用いた電池では使用できなかった温度範囲でも電池動作することを実証しました。今回の研究により、従来の Li イオン電池では、これまで使用できなかった過酷環境への応用が期待されます。

本研究成果は英国王立科学会誌「*Journal of Materials Chemistry A*」に 2024 年 1 月 19 日（現地時間）に掲載されました。



### 全固体電池の外観/正極層内の拡大図と電池特性

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広い温度範囲で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。そのため、低温焼結可能な電解質材料の開発が強く望まれています。当研究グループは、これまでに電解質材の一種である  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZ）と低融点焼結助剤をナノレベルで複合化することで、750℃での焼結を実現してきました。しかし、高容量で究極の負極材料と言われるLi金属（※2）に対する不安定という欠点がありました。そのため、Li金属負極を使用する場合は、界面に反応防止層を配置する必要があり電池の出力・コストへ悪影響を与える要因となっていました。

## 【研究の内容と成果】

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、新しい焼結機構を活用することで、焼結温度750℃を維持したままLi金属に対する安定性を確保可能な電解質を開発しました。熱分析や微細構造分析の結果、2種の焼結助剤（Li-Sb-O酸化物とLi-B-O酸化物）と $\text{CO}_2$ が連続的に相互反応することが低温焼結実現に寄与していることを明らかにしました。この連続的な相互反応によって、従来不可能であった(Li)-B-O酸化物の溶融状態維持を実現し、液相焼結（※3）が進行することが鍵となります。本機構を活用することで、これまで我々の研究で使用していたBiを含む材料組成を用いなくても低温焼結が実現できるようになりました。それにより、Sbを含む組成へと変更することができ、Li金属に対するすぐれた安定性を実現しました。電解質特性として重要なイオン伝導率（※4）においても、 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と実用レベルと言われる $10^{-4} \text{ S/cm}$ を超える特性を有しています。

開発した材料を活用して、電極材料と一括焼結プロセス（※5）で全固体電池を作製し、電池特性を評価したところ、室温環境において60サイクル充放電後の容量維持率が98.6%であり、既報のガーネット型酸化物を用いた一括焼結電池の中でトップレベルであることを実証しました。また、材料の安定性を活用し-25℃~120℃といった従来の有機電解液を用いた電池では使用できなかった温度範囲でも電池動作することを確認しました。したがって、従来のLiイオン電池では、これまで使用ができなかった過酷環境への応用が期待されます。

## 【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、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】

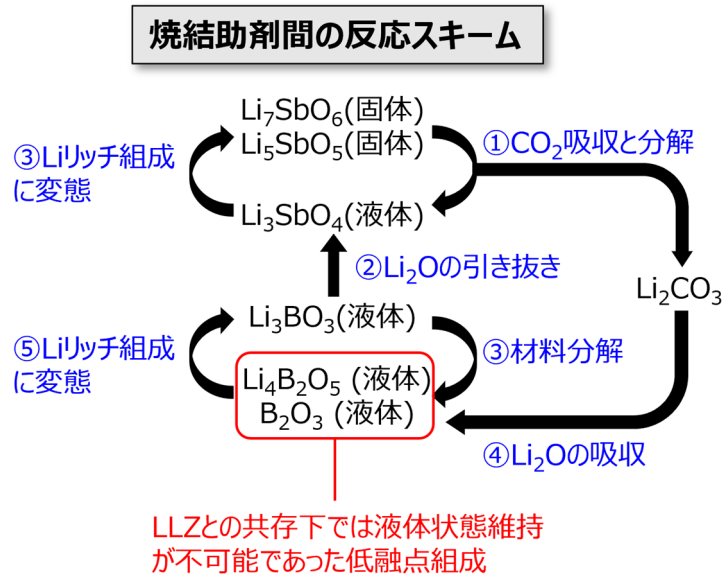


図1 Li-Sb-O 酸化物と Li-B-O 酸化物間で起こる連続的な相互反応スキーム

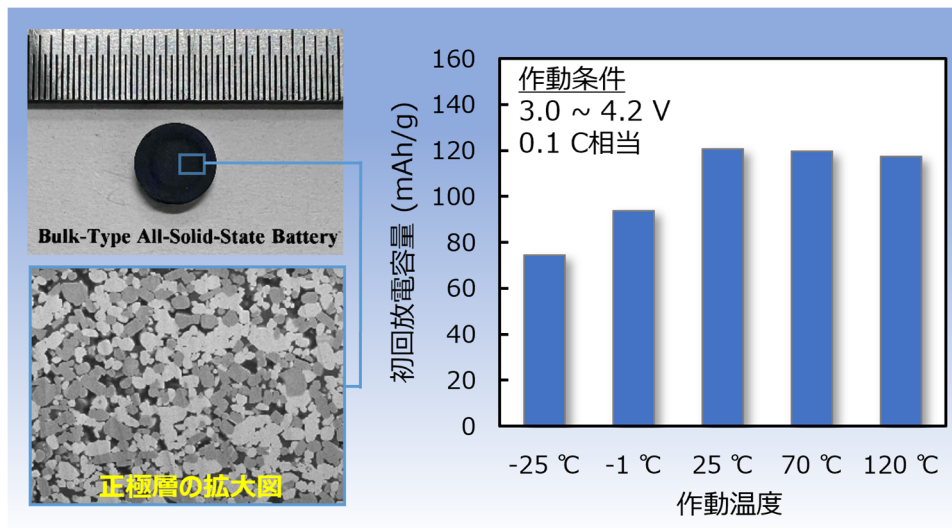


図2 全固体電池の外観/正極層内の拡大図と電池特性

【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) Li 金属

標準電極電位が全元素中で最も負に大きい-3.045V を持ち、理論容量が 3860 mA/g と非常に大きな値を持つ負極材料で、電池の高エネルギー密度化に有用な材料。

(※3) 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。

(※4) イオン伝導率

Li<sup>+</sup>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。

(※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：Journal of Materials Chemistry A

タイトル：Co-sintering a cathode material and garnet electrolyte to develop a bulk-type solid-state Li metal battery with wide electrochemical windows

著者名：Naohiro Hayashi, Ken Watanabe and Kengo Shimanoe

D O I : [10.1039/D3TA06747E](https://doi.org/10.1039/D3TA06747E)

【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：0569-49-1304 FAX：0569-49-1345

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