

## セラミックスを基材とした次世代二次電池の開発

釘島 裕洋<sup>1</sup>、秋山 将人<sup>1</sup>、志波 雄三<sup>1</sup>、渡邊 賢<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 佐賀県窯業技術センター

<sup>2</sup> 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門

酸化物系全固体電池は、既存の有機電解液を用いたLiイオン電池と異なり、すべての部材を不燃性の無機セラミックス固体で形成するため、高い安全性と長寿命が期待される電池である。その実現のためには、Liイオン伝導性酸化物である固体電解質の低温焼結と薄層化した固体電解質層と電極層の積層及び一括焼結が重要な技術である。本研究では、高いLiイオン伝導率と広い電位窓を有するガーネット型固体電解質(LLZ)に注目し、その焼結温度を低減可能な焼結助剤の開発及びドクターブレード法を用いたシート作製技術の確立を目的とした。今回新たに見出した助剤の添加あるいは助剤と同成分の元素をLLZに置換固溶することにより、1000°C以下の温度で緻密化が可能となった。また、開発した易焼結性LLZは、室温で $10^{-4}$  S/cm以上のイオン伝導率とLi金属に対する安定性を示した。さらに、開発した材料に各種成形助剤を添加して成形用スラリーを調製し、ドクターブレード法によりシート成形を行い、厚さ約100 μmの緻密なLLZ固体電解質シートが作製可能となった。

### Development of next-generation batteries based on ceramics

KUGISHIMA Masahiro<sup>1</sup>, AKIYAMA Masato<sup>1</sup>, SHIWA Yuzo<sup>1</sup>, WATANABE Ken<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saga Ceramics Research Laboratory

<sup>2</sup> Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

Oxide-based solid-state batteries are expected to be safer and have a longer service life than the current Li-ion batteries because all components are made of nonflammable inorganic ceramic solids. To achieve the solid-state battery using oxide electrolytes, which is a Li ion-conductive oxide, low-temperature sintering of the solid electrolyte, and stacking and co-sintering of the thin solid electrolyte layer and electrode layer are important technologies. In this study, we focused on garnet-type solid electrolytes (LLZ), which have high Li ion conductivity and a wide electrochemical potential window, and investigated the development of sintering aids that can reduce the sintering temperature of LLZ and the preparation of sheets using the doctor-blade method. By adding a newly discovered sintering aid or by substituting elements of the same composition as the sintering aid into LLZ, densification was possible at temperatures below 1000°C. The developed LLZ exhibited ionic conductivity of  $10^{-4}$  S/cm or higher at room temperature and high stability to Li metal. A slurry for sheet preparation was prepared by adding various molding aids to the developed material, and sheet molding was performed using the doctor-blade method. We fabricated the dense LLZ solid electrolyte sheets with a thickness of 100 μm.

#### 1. はじめに

近年、電動モビリティ・通信機器の普及や再生可能エネルギーの利用増加に伴い、高容量で高い安全性を有する二次電池の開発が求められている。現在、市場では電池容量の高さからLiイオン電池が広く普及しているが、可燃性の有機電解液が用いられており、液漏れや発火などを想定した安全対策が必要となっている。一方、電解液を固体電解質に置き換えることで安全性

を高めた全固体電池に関する研究が国内外で活発に行われている。

我が国においては、2013年度に国立研究開発法人科学技術振興機構「戦略的創造研究事業先端的低炭素化技術開発(ALCA)」の特別重点技術領域としてALCA次世代蓄電池研究加速プログラム(ALCA-SPRING)がスタートし、硫化物型と酸化物型の二つの固体電解質をターゲットとした全固体電池チームが発足された<sup>1)</sup>。

さらに、ALCA-SPRING 硫化物型チームは、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) で 2018 年度から開始された「先進・革新蓄電池材料評価技術開発 (第 2 期)」に橋渡しされ、民間企業、大学、公的研究機関が連携・協調し、全固体 Li イオン電池の早期実用化に向けたボトルネック課題解決に取り組んだ<sup>2)</sup>。このような国家プロジェクトの牽引もあって、産官学での全固体電池研究が進展し、日本セラミックス協会誌「セラミックス」で全固体電池に関する特集が 2 号に渡って掲載された<sup>3,4)</sup>。この記事が掲載されたのは 2019 年であったが現在も注目度は高く、電気化学会の傘下の電池討論会では全固体電池セッションが増加し、国内外の関連企業が参加する展示会の国際二次電池展も年 3 回開催され全固体電池に関する展示も増加している状況である。さらに、2022 年には、電気化学会誌「電気化学」において酸化物型全固体電池の特集が生まれ<sup>5)</sup>、硫化物型のみならず酸化物型も注目を集めている。

全固体電池は先述したように硫化物型と酸化物型に大別される。2011 年の東京工業大学の菅野らの LGPS 発見以降、硫化物型固体電解質は、室温で有機電解液を凌駕する材料の発見が続いており、自動車会社をはじめとした多くの企業でその実用化が進められている。しかしながら、硫化物型固体電解質は、水分との反応により有毒な硫化水素を発生するため、製造工程において厳密な湿度管理が必要となっており、その製造コスト削減が実用化の大きな障壁となっている。

一方、酸化物型固体電解質は Li イオン伝導特性において硫化物系にやや劣るが、大気曝露時に有害なガスを発生する心配がなく、高温での安定性を有することから高安全な二次電池として注目されている。硫化物系固体電解質は、室温プレスにより簡便に緻密化が可能であり、電極との界面形成が容易である一方で、酸化物系固体電解質は 1000°C 以上の高温焼結が緻密化及び界面形成に必須となる。したがって、酸化物系においては高温焼結のコスト削減が重要な課題といえる。

全固体電池の構造は、正極活物質を含む正極層と、負極活物質を含む負極層と、これら電極層の間に介在する電解質層から構成される。酸化物系全固体電池であ

ればこれら電解質層、正極層と負極層の全てを酸化物系セラミックス原料から合成することが可能である。よってこれら原料の取り扱いが当センターが得意とする分野であり、本研究ではセラミックス原料を用いた酸化物系全固体電池の開発に取り組むこととした。さらに、県内企業が酸化物系固体電解質等の事業化に取り組んでいる現状もあり、本研究の成果はこれら企業への貢献度も非常に高いと考えられる。

一方、共同研究先の九州大学は優れた特性を有する酸化物系固体電解質材料及び正極活物質材料を開発するとともに、それらを用いた電池セルの作製・評価を行っていた。酸化物系固体電解質としては、優れた Li 金属安定性と室温で  $10^{-3}$  S/cm 程度の高い Li イオン伝導率を示すガーネット型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) に注目していた。本材料の緻密化には、一般的に 1100°C 以上の高温が必要であるが、そのような温度域では電極材料と高抵抗な反応相を形成するため、LLZ の低温焼結技術の開発が必要不可欠であった。九州大学では、焼結温度を低減可能な置換元素を見出していたが、材料コストが高額であるため、安価な元素で同様な焼結特性を示す材料や焼結助剤の開発が必要であった。加えて、実用化に向けてシート成形技術及び大型シートの焼結技術の開発が必要となっていた。そこで、当センターが培ってきた技術と九州大学の技術を融合しながら、新規焼結助剤の開発及び電解質材料のシート化について取り組んできた。

本報告では、本共同研究で開発した新規焼結助剤、新組成及びそのシート焼結技術について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 新規焼結助剤及び新組成の検討

九州大学の協力を得て LLZ ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ :ランタンジルコン酸リチウム) を固相法により合成した。LLZ 粉末は出発原料として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等の試薬を用い、湿式ボールミルによる混合・粉碎処理後、800°C 焼成を行い合成した。得られた LLZ 粉末は X 線回折 (SmartLab、株式会社リガク製) 測定により、立方晶ガーネット相であることを確認 (図 1) した。得られた LLZ 粉末に焼結助剤を所定量混合し、一軸加圧成形を用いて直径 10 mm のディスク

とした。得られた成形体は、700°Cから 950°Cで焼結した。焼結体の結晶構造は、XRD を用いて評価し、嵩密度から焼結性について検討した。さらに、開発した助剤を構成する元素を LLZ の Zr サイトに置換した試料も同様な手順で合成し、助剤添加なしで焼結特性を評価した。

得られた焼結体の Li イオン伝導率は、Ag 電極を両面にスパッタリングにより形成したあと、交流インピーダンス法を用いて評価した。また、Li 溶解/析出挙動は、Ag 中間層を形成後、Li 金属を張り付け、直流分極試験により評価した。

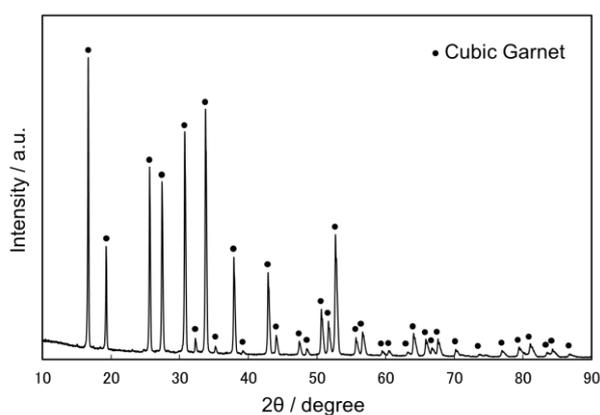


図1 固相法により合成した LLZ 粉末の XRD パターン.

## 2.2 固体電解質シートの作製及び評価

LLZ 粉末に、分散剤、バインダー、可塑剤及び溶媒を添加し、混合・攪拌処理を行うことでシート成形用スラリーを調製した。その後、膜厚調整式フィルムアプリケーターを用いて剥離処理 PET フィルムフィルム上に塗布・乾燥させてグリーンシート(図2)を成形し、大気中で脱脂・焼結させることで固体電解質シートを作製した。固体電解質シートの微細構造及び元素分布は SEM-EDS を用いて確認した。また、比較のため、市販の LLTO (チタン酸ランタンリ



図2 フィルムアプリケーターを用いて作製したグリーンシート.

チウム)粉末(東邦チタニウム株式会社製、TP-02F)を用いた実験も実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 新規焼結助剤及び新組成の検討

図3に新たに開発した焼結助剤の添加量と900°C焼結後のディスクの嵩密度の関係を示す。添加量増大に伴い嵩密度が増大する傾向がみられ、5mol%で嵩密度5.1g/cm<sup>3</sup>となり、相対密度90%以上となることがわかった。さらに10mol%までは相対密度の増大が確認されたものの、それ以降は変化しないことがわかった。このように今回開発した焼結助剤の添加により、LLZの焼結性が著しく改善されることがわかった。これまで、LLZの焼結には、低融点材料が用いられていたが、これは低温で生成した液相を介して焼結が進行するのを期待するためであった。これに対し、今回開発した焼結助剤は低温で液相生成やガラスを形成するものではないため、その効果は考えられない。そこで、得られた焼結体をSEM-EDSで確認したところ、焼結助剤の成分は全体に均一に存在することが明らかになった。このことから、今回の緻密化の進行は、LLZと焼結助剤が直接反応したことによるものと考えられる。

そこで、LLZのZrサイトへの焼結助剤成分の置換固溶効果について検討した。ここでは、Zrサイトに置換量xが0.1~0.4になるように、組成を制御し合成した。図4に各置換量における焼結温度と嵩密度の関係を示す。置換な

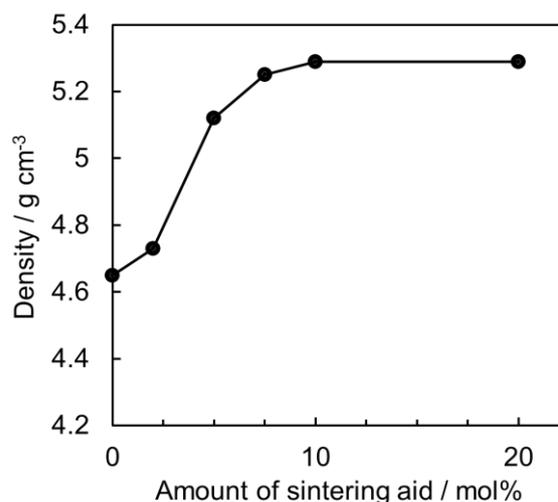


図3 新規焼結助剤添加量と900°C焼結後の嵩密度の関係.

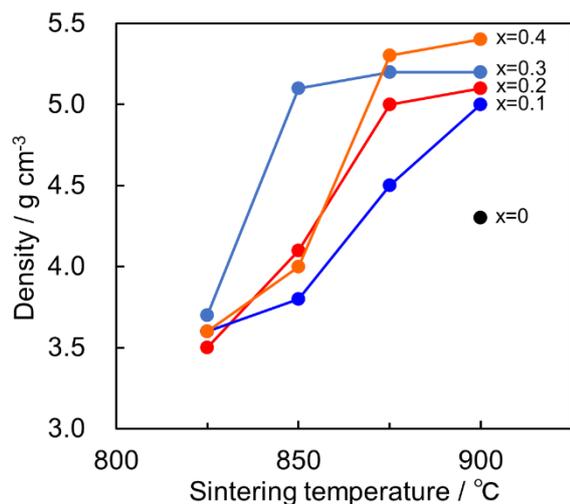


図4 LLZのZrサイトへ元素置換した試料の焼結温度と嵩密度の関係

しでは、900°C焼結においても嵩密度  $4.3 \text{ g/cm}^3$  (相対密度:79%)であったのに対し、置換量  $x$  の増大に伴い、焼結特性の改善がみられ、 $x=0.3$  の場合、850°Cでも相対密度 90%以上となることがわかった。一方、 $x=0.4$  において850°Cでの緻密化の進行はほとんど確認されず、低置換量と同様に875°C付近で緻密化することがわかった。新規焼結助剤とLLZの反応が進行しない置換系においても焼結特性の改善がみられたことから、今回開発した新規焼結助剤は、LLZとの反応に加え、高温で体拡散や液相を生成する機能があるため、焼結進行を促進すると考えられる。いずれにしても、今回開発した新規焼結助剤及びその構成成分を置換固溶した新組成は、LLZの低温焼結に有用なことがわかった。

### 3.2 開発したLLZの電気化学特性評価

次に、開発した易焼結性LLZ(新組成)の電気化学特性を評価した。図5に焼結後及び酸素中熱処理後のナイキストプロットを示す。焼結後の試料は高周波側と低周波側にそれぞれ粒内抵抗と粒界抵抗に帰属される二つの円弧が確認された。一方、酸素中熱処理をした試料では、特に粒界抵抗に帰属される抵抗が大幅に減少していることがわかった。表1には、ナイキストプロットより求めた各Liイオン伝導率を示している。熱処理前後で粒内伝導はほとんど変化していないのに対し、粒界伝導は熱処理により8倍まで増大することがわかった。結果として、全電気伝導率は、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と低温焼結可能な酸化物系固体

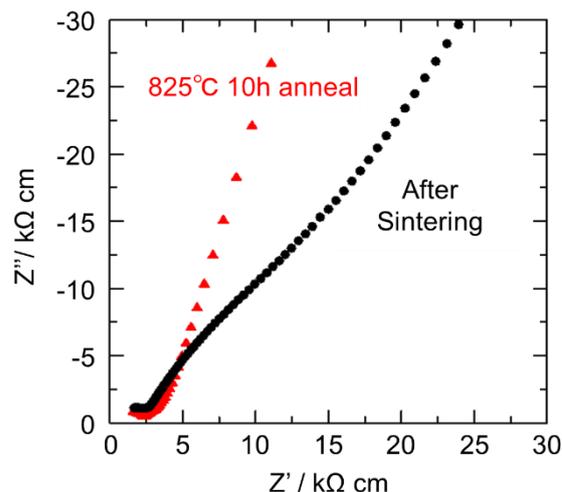


図5 開発した易焼結性LLZ焼結体の焼結後及び熱処理後のナイキストプロット。

表1 ナイキストプロットより求めた各成分のLiイオン伝導率

	粒内 / $\text{S cm}^{-1}$	粒界 / $\text{S cm}^{-1}$	Total / $\text{S cm}^{-1}$
焼結後	$4.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$8.8 \times 10^{-5}$
熱処理後	$4.2 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$

電解質のなかでも比較的高い値となった。九州大学では焼結後の粒界に液相由来の非晶質層が残存していることを報告している<sup>6)</sup>。したがって、焼結後にみられた大きな粒界抵抗は非晶質層によるものと考えられ、熱処理により非晶質層が結晶化したことで、大幅に粒界伝導が向上したものと推察される。

次に、Li金属への安定性について評価するため、Li溶解・析出試験を実施した。結果を図6に示す。0.05  $\text{mA/cm}^2$ の電流密度で繰り返しLiの溶解・析出を行えることがわかった。したがって、今回開発した易焼結性LLZはLi金属に対しても高い安定性を有していることがわかった。このように、開発した易焼結性LLZの電気化学的有用性

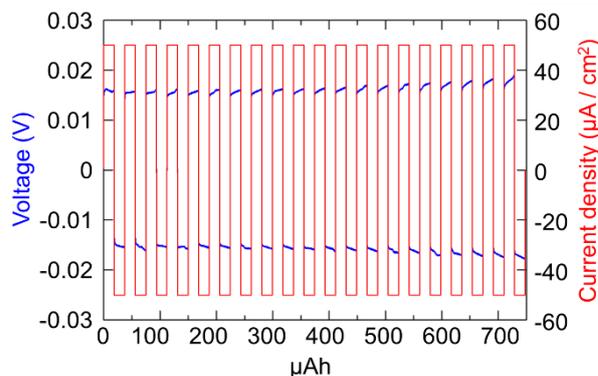


図6 開発したLLZ焼結体からなるLi対称セルを用いたLi溶解析出試験

が明らかになったため、次にシート成形及び薄層シート焼結について検討した。

### 3.3 LLTO 及び LLZ 固体電解質シート

まず、市販の LLTO を用いてシート成形及び薄層シート焼結の予察を実施した。所定量の分散剤、バインダー及び溶媒と LLTO 粉末を混合することで、安定なスラリーを得ることができた。図 7 に 1300°C 焼成を行った LLTO 固体電解質シートの表面及び断面の SEM 写真を示す。表面 SEM 写真からは、数  $\mu\text{m}$  の粒子が観察され、気孔の無い緻密な組織となることがわかった。一方、断面 SEM 写真からも気孔は確認されず、緻密な組織であることが確認された。加えて、断面からは一部数十  $\mu\text{m}$  まで粒成長した箇所もみられた。一般的に高い Li イオン伝導性を示す LLTO は数十  $\mu\text{m}$  の粒子からなるため、今回の焼結条件は粒成長を進行するのに不十分であり、今後さらなる条件の検討が必要ながわかった。

次に、本研究で開発した LLZ 粉末を用いてシート作製を試みた。先ほどと同様の分散剤、バインダー、溶媒を用

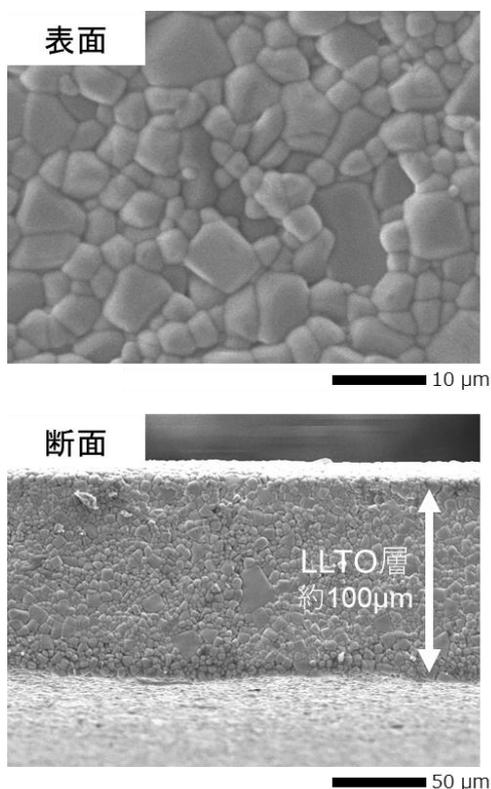


図7 1300°C焼成を行った LLTO 固体電解質シートの表面及び断面の SEM 写真。

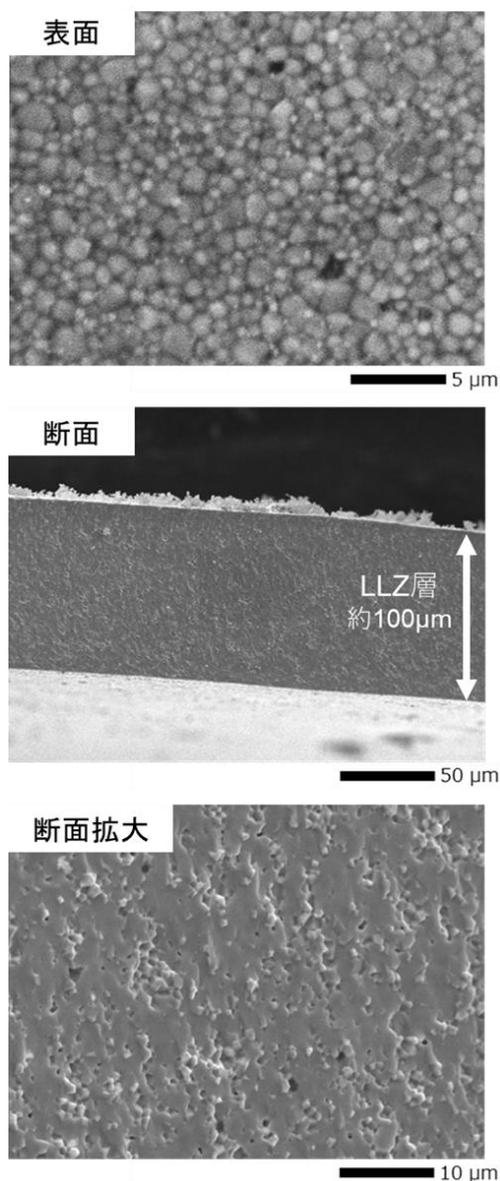


図8 875°C焼成を行った LLZ 固体電解質シートの表面及び断面の SEM 写真。

いて、混合比を最適化することで安定なスラリー及びシートを得ることができた。図 8 に 875°C で焼結した LLZ 固体電解質シートの表面及び断面 SEM 写真をそれぞれ示す。どちらの場合においても、数  $\mu\text{m}$  の粒子が均一に充填され緻密化が進行していることが確認された。加えて、断面 SEM 写真から、得られたシートの厚みは約 100  $\mu\text{m}$  であることが確認された。LLZ 固体電解質を用いたシート作製に関する報告例は非常に少ないが、今回の共同研究で低温焼結可能な LLZ 固体電解質シートを開発することに成功した。

#### 4. まとめ

本共同研究では、酸化物系全固体電池の固体電解質として有望視されているガーネット型酸化物であるLLZに注目し、①低温焼結を可能とする新規焼結助剤及び新組成の開発、②シート作製と薄層シート焼結技術の開発を行った。新たに開発した焼結助剤及び新組成のLLZは、850°C～900°C付近での緻密化が可能であった。また、シート化技術を確立し、厚さ約100 μmの緻密なLLZを焼結可能となった。今後は、本技術を応用した電池作製技術を確立していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 国立研究開発法人科学技術振興機構. “先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池, ALCA-SPRING 次世代蓄電池のチーム体制, 全固体電池チーム”, 2018-10. <https://www.jst.go.jp/alca/alca-spring/team/index.html>. (参照 2024-03-31).
- 2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構. “先進・革新蓄電池材料評価技術開(第2期)”. 2023-10-20. [https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP\\_100146.html](https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100146.html). (参照 2024-03-31).
- 3) 日本セラミックス協会編, セラミックス, “全固体電池とその課題: 高イオン伝導固体電解質の開発～固固界面制御と解析”, pp244-290(2019).
- 4) 日本セラミックス協会編, セラミックス, “全固体電池実用化に向けた取り組み”, pp316-362(2019).
- 5) 電気化学会, 電気化学 2022 年 90 巻 4 号アーカイブ, “特集 酸化物系固体電解質を用いた全固体電池の最前線”, <https://denkikagaku.electrochem.jp/category/journal/2022-90-4/>, (参照 2024-03-31).
- 6) K. Watanabe et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 1-4 (2019).