

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16K06787

研究課題名(和文) 酸化物系全固体電池に適した微細構造の解明と設計

研究課題名(英文) Elucidation and design of microstructure suitable for oxide-based all-solid-state batteries

研究代表者

高橋 雅也 (TAKAHASHI, Masanari)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究フェロー

研究者番号：90416363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン伝導性の高いLi7La3Zr2012(LLZO)を、低融点、低ガラス転移点の柔軟な固体電解質(60Li4SiO4・40Li3B03超急冷ガラス)で被覆し、SPS焼結した。断面観察、伝導度測定の結果、800℃で緻密化、290℃で界面抵抗低減が確認できた。LBSの導入で通常1200℃からの低温化は実現できたが、柔軟性・低温化の更なる改善が必要なことが分かった。一方、LLZOを層状化合物で被覆すると、LLZO成型体の緻密さが向上した。LLZOが滑り緻密化に有効に働いたと考えられる。層状化合物にイオン伝導性を付与することで、緻密成型体の形成に適した固体電解質にできる可能性を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫化物系固体電解質は、柔らかくプレス成型だけで緻密化するため、固体-固体界面の構築が容易で、全固体電池の実現が近い。ところが、酸化物系固体電解質は硬くてもろく、固体-固体界面は点接触となり、イオン伝導パスの構築できず、酸化物系全固体電池の実用化の見通しは遠い。柔軟な酸化物固体電解質の開発が急務だが、これまでよい材料は提案されていない。本研究により、オルトオキソ酸リチウムを複合化する場合、ガラスの融点近傍での焼結で界面構築が可能であることを示した。また、層状化合物の滑り特性が緻密化に有効に働いたことから、新たな固体電解質の開発指針を見出すことができたので、学術的にも社会的にも意義深い。

研究成果の概要(英文)：Solid electrolyte (Li7La3Zr2012; LLZO) with high ionic conductivity was coated with a non-rigid solid electrolyte (rapidly quenched glass 60Li4SiO4-40Li3B03;LBS with a low melting point and a low glass transition point). Densification of the composite by SPS sintering was investigated. As a result of cross-sectional observation and conductivity measurement, the conductivity of it was enhanced at 290℃ and it was densified at 800℃. It was found that the introduction of LBS made it possible to reduce the temperature from the usual 1200℃, but the softness and temperature reduction were insufficient. On the other hand, LLZO coated with a layered compound promoted densification of the LLZO molded product. It is considered that LLZO worked effectively for slipping and densification. It was found that by imparting ionic conductivity to the layered compound, it can be a solid electrolyte suitable for forming a dense molded product.

研究分野：無機材料工学

キーワード：酸化物固体電解質 緻密化 焼結

### 1. 研究開始当初の背景

大気安定性や耐熱性に優れる酸化物固体電解質を用いた次世代全固体リチウムイオン電池の実用化が期待されている。中でも、ガーネット型固体電解質  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) は Li 金属に対して優れた電気化学的安定性を持ち、Al や Nb, Ta をドーピングすることで高いイオン伝導度 ( $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25 ) を示すことから、最も注目されている酸化物固体電解質の一つである。しかしながら LLZ は硬く、加圧成型だけでは LLZ 粒子間が点接触となり、粒界抵抗の増大、内部抵抗の増大により電池性能が低い。内部抵抗低減の抑制には LLZ 粒子間の界面構築・緻密成型が必須である。焼結による緻密化では、1200 の高温で長時間 (10~20 時間) を要し、粒界抵抗は低減できるが、活物質への熱的影響や Li の揮発などが新たな課題となる。また、LLZ に  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  結晶を添加し液相焼結を施すことによって LLZ の緻密化とイオン伝導度の向上が報告されているが、焼結温度のさらなる低温化が求められている。

また、少量のイオン液体の添加することで粒界抵抗を低下させ、常温での充放電が確認されているが、液漏れの危険性はぬぐい切れていない。放電プラズマ焼結法 (SPS) により緻密化の検討が行われており、600MPa とした非常に高いプレス圧により緻密化されるが、全て厳しい条件下での界面構築である。

一方で、ガラスは成型が容易、組成選択の自由度が高い等の特徴が有るうえに、リチウム含有量の多い  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  (LBS) 系を超急冷法でガラス化すると、比較的高いイオン伝導性を示す ( $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。超急冷ガラスはガラス転移点や軟化点が低いため、結晶よりも界面構築に適していると考えられる。LBS 超急冷ガラスを焼結助剤として LLZ に添加した場合に、イオン伝導性や緻密さはどの様になるか興味深い。

酸化物系全固体電池を作製するには、「簡便な成型プロセス」と「熱による活物質へのダメージ」を与えない低温での焼結が必要だが、実用的なプロセスは未だ開発されていない。

### 2. 研究の目的

酸化物固体電解質層の低抵抗化や、電極活物質 / 酸化物固体電解質 / 導電助剤の複合体層の低抵抗化を目的として、SPS を用いて緻密化を図り、電解質粒子間、あるいは電解質 / 正極活物質間の界面抵抗を抑制する。この時、活物質コア-SE シェル型粒子を構築することにより、焼結の促進を図る。

また、より低温での緻密化を目的として、ガラスの軟化点やガラス転移点の低い超急冷ガラスを焼結助剤として添加し、緻密化や界面抵抗低減効果を調べる。焼結助剤には、通常の冷却ではガラス化しないリチウムイオン濃度が極めて高いオルトオキシ酸リチウムを組み合わせた  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$  系 (LBS) 超急冷ガラスを用いて、界面構築の有効性を検討する。

### 3. 研究の方法

固体電解質は Al-LLZ (第一稀元素化学工業株式会社製) を使用した。LBS は  $\text{Li}_2\text{O/SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  を混合・熔融し、双子型ローラー急冷装置で冷却することにより作製した。Al-LLZ に対して 5~30 wt% の割合で LBS を添加し、冷間等方圧加圧 (CIP) 成型を用いて 80 MPa で加圧後、電気炉焼結 (焼結温度 800 ) によって Al-LLZ/LBS 複合電解質ペレットを作製した。また、放電プラズマ焼結は、80MPa で加圧しながら所定の温度になるまで直流電流を流し、得られた成型体の両面を研磨後、金蒸着し、交流インピーダンスを測定した。

### 4. 研究成果

図 1 に LBS 超急冷ガラスを添加して SPS 焼結して得たペレットのインピーダンス測定結果を示す。比較のために、LBS 超急冷ガラスを含まないペレットの測定結果も示す。LBS 超急冷ガラスの添加により粒内抵抗 ( $R_b$ ) と粒界抵抗 ( $R_{gb}$ ) に相当する半円がどちらも小さくなっている。これは、 $R_b$  と  $R_{gb}$  どちらも大幅に減少したことを示している。また、図 2 に LBS 20wt% SPS 成型体の断面 SEM 像および EDX によるケイ素のマッピング像を示す。SEM 像中の白い粒子は Al-LLZ である。その周辺をケイ素が覆うように分布している。以上の結果から、LBS の添加により  $R_b$  と  $R_{gb}$

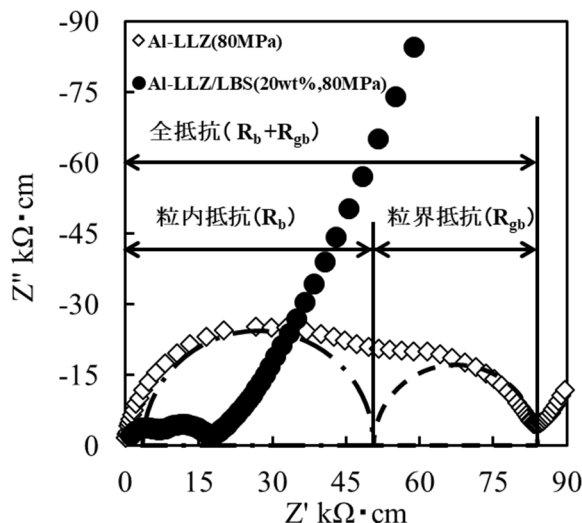
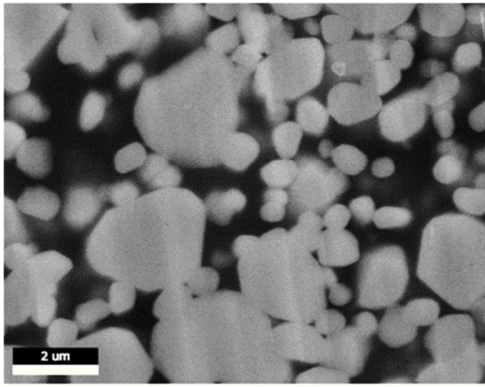
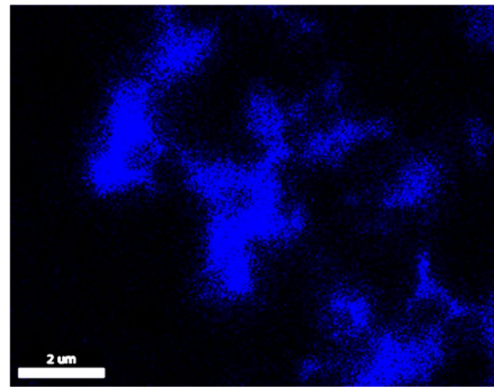


図1 インピーダンス測定結果.



(a)SPS 焼結体の断面 SEM 像



(b) Si のマッピング像

図 2 LBS 20wt%添加 LLZ 焼結体.

が大幅な改善を示したのは、LBS が AI-LLZ 粒子間の空隙の大半を埋め、AI-LLZ 間のリチウムイオン伝導パスの形成を補助したことによると考えられる。

図 3 に SPS 焼結した LBS 添加 LLZ 成型体のイオン伝導度、および、相対密度を示す。LBS 添加量の増加に伴いイオン伝導度が向上する傾向にあり、LBS 添加割合 20wt%においてイオン伝導度が極大を示した。ペレットの相対密度は、LBS 添加割合 0～20wt%においては LBS 添加割合の増加に伴い密度が向上しているが、LBS 添加割合 20～30wt%においては、相対密度の変動がほとんどない。空隙を埋める意図で添加した LBS が、LBS 添加量 25wt%以上においては空隙を埋める以外に LLZ 粒子間を広げるように存在し、リチウムイオンが伝導度の低い LBS 内を通る距離が延び、結果としてイオン伝導度が低下したと考えられる。

さらに、LBS 添加量 10wt%において CIP 成型圧を 240MPa に増加させ、成型圧力の違いによるイオン伝導度の比較を行った。成型圧力 80MPa の場合のイオン伝導度  $3.00 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  が 240MPa での加圧により  $4.66 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  と、約 1.5 倍に向上した。以上の結果から、LBS を添加した SPS 焼結においては、イオン伝導度の向上には焼結前の高圧成型による緻密化が有効であることが分かった。

【結論】

これまで必要であった 1200 °C での焼結温度を、放電プラズマ焼結法により 800 °C まで低減することができた。さらに高いイオン伝導性を示す AI-LLZ/LBS 複合電解質では、290 °C、80MPa で約一桁界面抵抗を抑制することに成功した。LBS 添加量の最適化と焼結前の高圧成型により空隙を埋めることが重要であるという知見が得られた。

他にも、LLZO を層状化合物で被覆すると、LLZO 成型体の緻密さが向上した。LLZO が滑り緻密化に有効に働いたと考えられる。層状化合物にイオン伝導性を付与することで、緻密成型体の形成に適した固体電解質にできる可能性を見出すことができた。

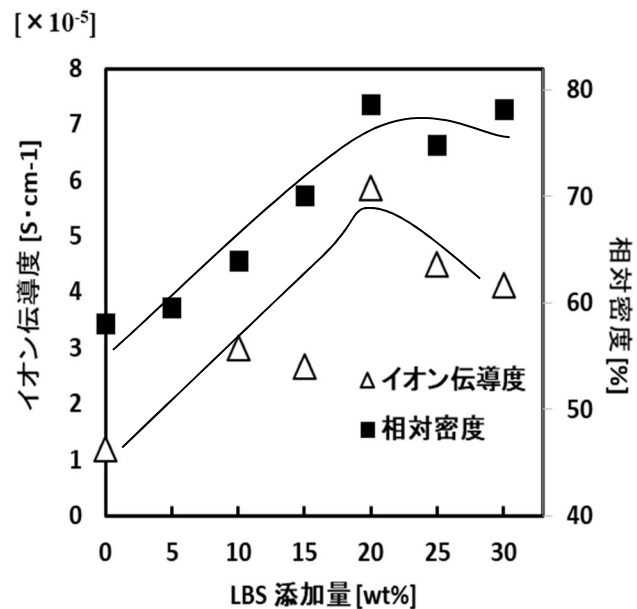


図 3 SPS 焼結した LBS 添加 LLZ 成型体のイオン伝導度と相対密度.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 山根拓磨、山本真理、加藤敦隆、高橋雅也
2. 発表標題 超急冷酸化ガラスを添加したガーネット系固体電解質の低温焼結における界面接合性の評価
3. 学会等名 第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋雅也、山本 真理、加藤 敦隆、寺内 義洋、奥野 亮太、山根 拓磨
2. 発表標題 全固体リチウムイオン二次電池作製プロセスの開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 高橋雅也、山本真理	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 490
3. 書名 全固体電池の界面抵抗低減と作製プロセス、評価技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 真理  (YAMAMOTO Mari)  (20416332)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員   (84431)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------