

## 令和4年度 学内研究助成金 研究報告書

研究種目	<input type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 国際共同研究推進助成金
	<input checked="" type="checkbox"/> 一般研究助成金	<input type="checkbox"/>
研究課題名	脱炭素のキーデバイス“全固体電池”の実用化に向けた材料開発	
研究者所属・氏名	研究代表者：産業理工学部・電気電子工学科・春田正和 共同研究者：なし	

### 1. 研究目的・内容

全固体電池では電極/電解質界面における大きな界面抵抗が問題であり実用化の妨げとなっていた。本研究では、固体電解質の表面状態を詳細に分析し、表面状態とイオン伝導特性の関係を明らかにすることで界面抵抗低減の指針を示すことを目的とした。

太陽光や風力などの自然まかせのエネルギー源を有効に利用するため、また移動体の電動化のためには蓄電池が必要不可欠であり、蓄電池は脱炭素社会実現のキーデバイスである。高性能なバッテリーとして現在広く用いられているのはリチウムイオン電池であり、高いエネルギー密度を有している。しかしながら、従来のリチウムイオン電池は可燃性の有機電解液が用いられており、発火の危険性があることから安全性の向上が課題である。そこで、リチウムイオン電池に代わる安全な電池として注目を集めているのが全固体電池である。

全固体電池の性能は固体電解質の表面状態に強く依存しているものの、表面の化学状態・組成とイオン伝導特性の関係はよくわかっていないのが現状である。本研究では、固体電解質の表面状態を分析するとともに、表面状態を人工的に制御することにより界面のイオン伝導特性を正確に評価し、界面におけるイオン伝導機構を理解することを目指した。

### 2. 研究経過及び成果

全固体電池の性能は使用する固体電解質に大きく依存しており、その選択が重要である。多種の固体電解質が報告されているが、安全性、イオン伝導度などの観点から、実用材料としてガーネット型酸化物  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) が広く研究されている。しかし、LLZ は大気中の水分と反応し、その反応層が電極/電解質間のリチウムイオンの伝導を妨げる要因となる。高速充放電のためには、LLZ 表面の反応層を除去する必要があるが、その方法は確立されていない。本研究では、電極/LLZ 界面におけるイオン伝導を明らかにするため、LLZ 表面の化学状態を X 線光電子分光分析 (XPS) により調べた。LLZ 表面の反応層をサンドペーパーで研磨することで除去し、表面組成と界面抵抗の変化を調べた。

#### ① 固体電解質 LLZ の合成

固相反応法を用いて LLZ 粉末の合成を行った。なお、今回用いた LLZ はイオン伝導度向上のため Ta による元素置換を行った ( $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ )。合成した LLZ 粉末をプレス成型し、焼結することで  $\Phi 10$  mm, 1 mm のペレットを作製した。合成条件の最適化により、狙いの結晶構造を持ち、十分なイオン伝導度を有する LLZ ペレットを作製できるようになった。しかしながら、特性のそろった LLZ ペレットを再現良く作製するためには、更なる作製条件の検討が必要である。

#### ② 固体電解質のイオン伝導特性評価、表面研磨の影響

LLZ 固体電解質のインピーダンス評価には豊島製作所製の LLZ ペレット用いた。LLZ ペレットに Li 金属電極を形成し、測定セルとした。周波数特性分析器を搭載したポテンシオスタット/ガルバノスタットを用いて、周波数を 1 MHz から 0.1 Hz の間で掃引し、インピーダンスの周波数依存性から電池内部のインピーダンス成分を調べた。

固体電解質の粒内および粒界抵抗に比べ、電極/固体電解質界面抵抗が圧倒的に大きく、界面における大きな抵抗がイオンの伝導を妨げていた。LLZ 表面には抵抗増加の原因になる反応層が形成されることから、Ar 雰囲気グローブボックス内で SiC サンドペーパーを用いて LLZ ペレットの両面を研磨した。研磨後に Li 電極を形成しインピーダンス測定を行ったところ、界面抵抗成分が大幅に低減した。

#### ③ 固体電解質表面の化学状態分析

研磨前後における LLZ 表面の化学状態を調べるため XPS 分析を行った。表面を Ar イオンによりエッチングを行いながら XPS 分析を行うことで、深さ方向の組成を調べた。なお、グローブボックス内で研磨した LLZ は気密容器を用いて、大気非暴露で XPS 装置内に搬送した。

研磨なし LLZ では C 1s の XPS スペクトルに  $\text{-CO}_3$  結合に起因するピークが見られ、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の存在が示唆された。LLZ 表面を Ar イオンでエッチングしながら XPS 分析を行ったところ、研磨なし LLZ では 10 分間のエッチング後でも  $\text{-CO}_3$  のピークが観測され、分厚く  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が形成していることが明らかとなった。一方、研磨後の LLZ では最表面には僅かに  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が検出されたものの、Ar イオンエッチングにより  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  に起因するピークは見られなくなった。今回用いた LLZ 表面には  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  が分厚く形成されており大きな界面抵抗の原因と考えられる。

LLZ を用いた全固体電池を作製する際には、界面抵抗の増大を招く表面反応層の除去が重要である。しかしながら、過度の研磨処理で発生する熱により副反応が起き、抵抗増加を招くことも報告されているため、表面処理方法は今後も検討する必要がある。本研究ではさらに、LLZ 固体電解質に高容量なシリコン電極 (従来の黒鉛電極の 10 倍の容量を有する) を組み合わせた全固体電池の作製も行った。その結果、安定した充放電動作を示し、全固体電池の高容量化にはシリコン電極の利用が有効であることが分かった。

### 3. 本研究と関連した今後の研究計画

全固体電池実用化の課題である界面抵抗の低減には、表面の研磨処理だけでは不十分と考える。界面におけるイオン伝導を改善するために中間層の挿入を検討しており、複数の材料で界面抵抗の低減に成功している。中間層としてどんな材料が有効であるのか研究を進める予定である。

## 4. 成果の発表等

発表機関名	種類(著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
近畿大学産業理工学部紀要「かやのもり」	雑誌	2023年8月予定