

低温焼結可能なガーネット型酸化物固体電解質に関する研究とその全固体電池への応用

林, 真大

<https://hdl.handle.net/2324/7157371>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 林 真大

Name

論文名 : 低温焼結可能なガーネット型酸化物固体電解質に関する研究とその全固体電池

への応用

Title

区 分 : 甲

Category

論文内容の要旨

Thesis Summary

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有しており電力貯蔵技術として有望であるが、可燃性の有機電解液を用いているため、発火事故が度々報告されている。今後、カーボンニュートラル社会実現のために、定置・電気自動車向けに大型電池が必要となる見込みであり、安全性向上が必須である。そこで、電解質に難燃性のセラミックスを用いた全固体リチウムイオン電池 (ASSB) が注目されている。中でも、酸化物系電解質を用いた ASSB は、硫化物系と比較し大気中で有毒ガス (H_2S) を発生しないことから、優れた安全性が期待できる。ガーネット型構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) は高いイオン伝導率 ($\geq 10^{-4}$ S/cm) と広い電位窓 (6 V vs. Li/Li^+) を有するため有望視されている。しかし、実用化には超えるべき課題がある。1 点目は、正極活物質との一括焼結プロセスの確立である。LLZ の緻密化には ≥ 1000 °C が必要であり、緻密な正極合材を作成する際に高抵抗な異相を生成し、性能低下につながる。2 点目は、電池劣化メカニズムの明確化である。正極活物質の多くは、充放電に伴い膨張・収縮を繰り返すため、脆性材料であるセラミックスはき裂進展が予想される。LLZ は電池化が困難であるため、十分研究されていない。

本論文では、汎用的なセラミックプロセスで低温焼結可能な LLZ 材料の創生と、それを用いた一括焼結型全固体電池の劣化メカニズム明確化を目的として研究を行った。

第 1 章では、本論文の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、低温焼結化のために LLZ 自身に液相生成させることを狙い、 Ca^{2+} と Bi^{5+} を共ドーピングした $\text{Li}_{6.5}(\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{1.5-x}\text{Bi}_{0.5+x})\text{O}_{12}$ に Li_3BO_3 焼結助剤を添加した系においてドーピング量が焼結性や電気特性に与える影響を明らかにした。 $x = 0.1$ において相対密度 89%、伝導率 3×10^{-4} S/cm@25 °C を 750 °C の焼結で実現した。実現には、 Ca^{2+} 固溶による Li_3BO_3 の低融点化と LLZ 粒子間に選択的に生成する Li-Ca-Bi-O 液相による高速な粒子再配列がキーであることを見出した。

第 3 章では、 Ca^{2+} と Bi^{5+} を共ドーピングした LLZ に高い濡れ性と溶解度が期待できる Li-Bi-O を助剤に適用することで液相焼結を Li_3BO_3 適用時より進行させ、高イオン伝導化することを狙った。助剤量は、化学量論組成より La 量を減らした $\text{Li}_{6.5}(\text{La}_{2.92-x}\text{Ca}_{0.08})(\text{Zr}_{1.42}\text{Bi}_{0.58})\text{O}_{12}$ で調整し、焼結性や電気特性に与える影響を調査した。 $x = 0.13$ において相対密度 94%、伝導率 1.2×10^{-3} S/cm@25 °C を 750 °C の焼結で実現した。高い焼結性は、合成時 LLZ 粒子中にナノ分散した Li-Bi-O が助剤となって溶解・析出過程まで液相焼結が進行することで実現したことを明らかにした。また、高い伝導率が焼結進行による密度向上、粒界抵抗低減によるものだけでなく、Zr サイトの Bi 占有率向上による伝導経路のボトルネックサイズ拡大が寄与していることを見出した。本材料を使用した一括焼結型全固体電池は、異相形成なく緻密な正極合材を形成でき 25 °C において 80 サイクルの充放電が可能であることを証明した。

第 4 章では、高容量な負極活物質である Li 金属の適用を狙い、第 2 章迄の Bi^{5+} を Sb^{5+} に変更して Ca^{2+} と

Sb⁵⁺を共ドーブした Li_{6.5}(La_{2.925}Ca_{0.075})(Zr_{1.425}Sb_{0.575})O₁₂に、助剤として Li₃BO₃ と Li₇SbO₆ を用いて低温焼結との両立を試みた。Li₇SbO₆ は LLZ 合成時にナノコンポジット化させ、コンポジット化させるモル量が焼結性や電気特性に与える影響を調査した。LLZ 1 mol に対し、Li₇SbO₆ が 0.08 mol において相対密度 87%、伝導率 $3.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm@25 } ^\circ\text{C}$ を 750 °C の焼結で実現した。低温焼結には、Li₇SbO₆ と Li₃BO₃ が焼結過程で反応し、Li₃BO₃ より低融点な Li₄B₂O₅ や B₂O₃ の連続的生成が寄与していることを明らかにした。焼結進行でネック形成され、粒界活性化エネルギー低減が伝導率向上に重要であることを確認した。5 V 以上の広い電位窓を有することを確認し、Li 金属を用いた電池のセパレータ・負極層に適用可能な材料であることを証明した。

第 5 章では、第 4 章で創製した材料を用いて一括焼結型全固体電池を作成しその電池特性と劣化メカニズムについて調査を行った。-25 °C ~ 120 °C といった有機系電解液では使用できなかった広い温度範囲で電池作動することを証明した。25 °C で 40 サイクルの安定的な充放電が可能で、その容量維持率は 97% であり、既報の中で最も優れた値を示した。この電池を用いて劣化要因を特定したところ、正極活物質/固体電解質界面の抵抗増加が主要因であることを証明した。

第 6 章では、本論文を総括した。