

# 次世代蓄電池における構造制御技術の開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門 研究グループ長  
濱本 孝一

## 1. テーマ設定の背景

既存の有機電解液を用いたリチウムイオン電池 (LIB) に代わる次世代蓄電池として、全固体電池が期待されている。なかでも、酸化物型の全固体電池は、構成材料のほとんどが金属酸化物等の無機固体であるため、安全性が高く、高温での利用も可能、更に電池構造の自由度に伴う高い体積エネルギー密度、長寿命化などの観点から、早期実用化への要求が大きい。しかしながら、酸化物型全固体電池は、製造工程 (電極/電解質界面の形成) において、電極成形体に有機電解液を含有して電極/電解質界面を形成する既存のLIB製造技術が使えず、一般的な陶磁器と同様に高温での熱処理 (焼成) プロセスが必要であるため、既存の電池メーカーが容易に製品を作成できない。また、リチウムを含む材料は、高温で反応性が高いものが多く、高温熱処理 (焼結) 時に、電極材料と電解質材料が反応して、電気特性を低下させる副生成物が生成し易いという問題もある。そのため現状では、気相合成で作成する薄膜型全固体電池や同系統の電極および電解質材料を用いたチップ型電池の実用化は進んでいるものの、要望の高い大型電池の実用化は目途が立っていない。

## 2. 素形材分野との関連性

酸化物型全固体電池の性能向上や大型化を実現するためには、以下のような課題を合わせて解決する技術を開発する必要がある。

- ・ 有機電解液を用いたLIBと同程度以上の十分なイオン伝導経路を確保する電極と電解質の固/固界面の理想的な微構造の同定
- ・ 理想的な電極微構造を制御して成形する技術
- ・ 熱処理における界面での副反応を抑制可能な材料探索や焼成プロセス技術

・ 振動などで破壊しにくい構造。柔軟なセパレーター (固体電解質)

筆者は、電気化学デバイス用の素形材開発として、日経産業新聞 2008 年度技術トレンド調査 (第 2 回) にて 2 位に選ばれた自動車排ガス浄化リアクターの飛躍的性能向上に資する電極ナノ構造制御技術や固体酸化物形燃料電池 (SOFC) 等の研究開発で培った、セラミックス複合電極の微構造制御技術や焼成技術等の知見を応用し、全固体電池開発を推進している。

## 3. 研究開発の成果

その中で、蓄電池の理想的な電極構造の一つとしてグラフェンなどの二次元構造材料の電極利用の有効性を、国際共同研究での三次元構造解析技術により明らかとした<sup>1)</sup>。また、この知見を活用した大型の全固体電池を試作するために、これまで量産されていなかった高リチウムイオン伝導性固体電解質の大型基板を製造する技術の開発を行い、NASICON型の結晶構造を持つ  $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (LATP) 系材料にて、緻密で薄く大型の固体電解質シートの製造技術を開発した。このLATPは、1400°C程度で熔融ガラス化する材料で、焼結助剤を添加せずに緻密化させる場合には1150°C以上の焼成温度が必要だが、緻密化温度域で軟化して焼成支持基盤へ固着するため、緻密で大型の薄い基板を得ることが困難であった。その当時、製造メーカーでは1400°Cで熔融固化したガラス状の大型バルク体を作成し、これを後から熱処理することで再結晶化させ、切削・研磨して基板を作成・販売していた。そのため、大きさ5cm角、厚さ150μm程度の基板製造が限界であり、かつ高温熱処理でのLi蒸散により組成ずれを引き起こし、イオン伝導

率が低下するなどの問題もあった。筆者らが新たに開発した製造方法では、原料に高温で相分離する材料を微量添加し、基板を緻密化する温度で表面へ相分離により析出した異材ナノ粒子が焼成支持基盤との固着を防ぐ役割を活用した。この新規セラミックス焼結技術と、その後の焼結助剤の選定等による低温焼結化技術の組合せにより、従来 1350℃ 以上での熱処理が必要であったが、現状では 800℃ 以下で LATP 電解質基板の緻密化に成功し、一般的なセラミックスのシート成型プロセスを応用した、厚さ 20 μm の薄い自立型の電解質基板 (図 1) を作成する技術を確立した<sup>2)</sup>。この技術は、焼結温度の低減により、高温での Li 蒸散を抑制することも可能となり、室温での高い総合伝導率 ( $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ) も実現した。この大型電解質基板製造技術は、セラミックス基板メーカーへ技術移転され、製品販売を開始し、全固体電池開発を支援している<sup>3)</sup>。

全固体電池の更なる高性能化には、3 次元的に電池内部構造を制御する必要がある。このため、電池部材の 3 次元構造化プロセス技術開発の一つとして、波型電解質基板製造技術を検討した。結果、従来のセラミックスシート成型技術とグリーンシートの後加工技術を高度化することで、シート表面の気孔率を段階的に変化させた、理想的なイオン伝導経路を有する波型構造の電解質基板を実現している (図 2)<sup>4),5)</sup>。

最近の取り組みとして、日本国内における酸化物型全固体電池開発の主導的な国プロである JST-ALCA「次世代蓄電池」事業に参画し、酸化物全固体電池の製造プロセス技術の最も大きな課題の一つである「高温焼成時の副生成物抑制や低コスト化」を実現するため、近年セラミックスの低温焼結技術として注目されているコールドシントリングプロセスの全固体電池製造への適用検討を実施している<sup>6),7)</sup>。その中で、一般的な電気炉焼成では 800℃ 以上でなければ緻密に焼結させることが出来ない複合電極材料と電解質材料を 200℃ 程度の低温で共焼結させる可能性を見出している (図 3)。

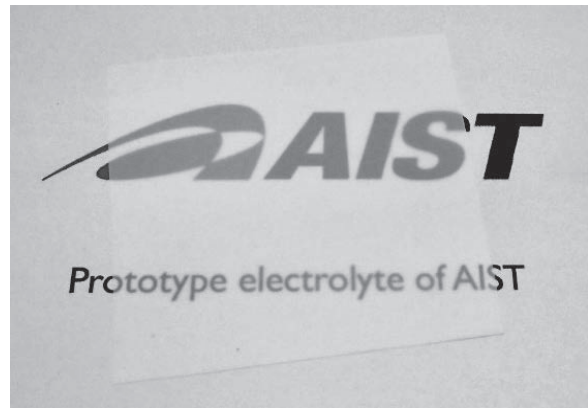


図 1 開発した厚さ 20 μm の LATP 系電解質シート (5 × 5cm)

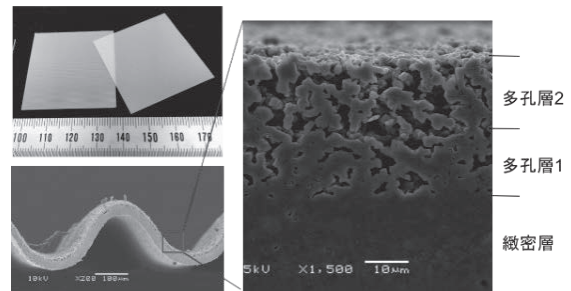


図 2 波型固体電解質基板の外観と断面像の例

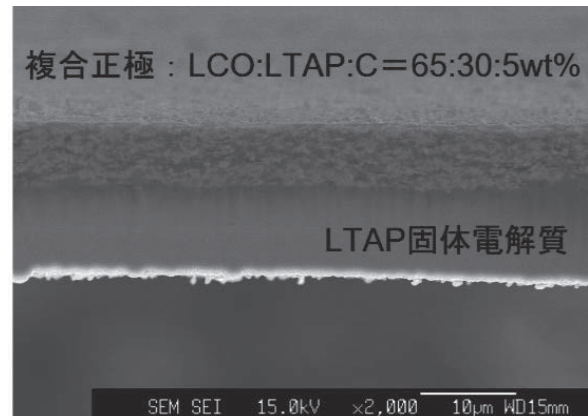


図 3 200℃ のコールドシントリングにより高密度化された酸化物型全固体半電池の例

#### 4. 訴求点

このコールドシントリングプロセスによるセラミックス低温焼結技術は、電池製造への実用化に至るまでの課題は残るものの、これまでの焼成技術では焼失して利用することが困難であった導電助剤 (炭素) などの有機物を含んだまま、複合電極や電解質などを高密度化させることが可能である。このため、従来の酸化物型全固体電池の製造プロセスの概念を大きく変える可能性を秘めている。開発した技術が、電池産業への活用だけで

なく、これまで実現できなかった材料の組み合わせの新規複合材料・デバイスを実現する技術となり、素形材分野の発展に少しでも貢献できる技術となれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) Comprehensive Enhancement of Nanostructured Lithium-Ion Battery Cathode Materials via Conformal Graphene Dispersion, Kan-Sheng Chen, R. Xu, N. S. Luu, E. B. Secor, K. Hamamoto, et.al., Nano Lett., 17, 4 (2017) 2539-2546.
- 2) 次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価, 次世代蓄電池用セラミック電解質シートの特徴と性能評価, 濱本 孝一, (株) 技術情報協会.
- 3) <https://www.kyoritsu-po.co.jp/products/ass-battery/>
- 4) 全固体電池の開発動向と応用展望, 5章 NASICON型固体電解質, 濱本 孝一, 浜尾 尚樹, 藤代 芳伸, 株式会社シーエムシー出版.
- 5) Flexible Fast Lithium Ion Conducting Ceramic Electrolyte, K. Hamamoto, et.al., MRS Proceedings, Vol1496 (2013) mrsf12-1496-j15-72.
- 6) Densification of garnet-type electrolyte thin sheets by cold sintering, N. Hamao, Y. Yamaguchi, K. Mimura, K. Hamamoto, Chemistry Letters (in press).
- 7) Densification of NASICON-type LATP electrolyte sheet by cold-sintering process, N. Hamao, Y. Yamaguchi, K. Hamamoto, Materials, vol.14 (2021) 4737-4743.