



## 全固体電池用ガーネット型酸化物イオン伝導体の開発

豊橋技術科学大学の稲田亮史准教授らの研究グループは、優れた特性を有するガーネット型酸化物イオン伝導体を開発しました。開発した酸化物イオン伝導体は、室温下にて1 mS/cm 程度の高いイオン伝導率と優れた電気化学的安定性を備えています。また、本材料を固体電解質として試作した全固体電池にて、可逆的な充放電動作を確認することに成功しました。この結果は、大型電源への応用に適した安全性の高い蓄電池の実現に役立つものです。

### <研究経緯・研究組織・研究内容・今後の展開>

充放電可能な全固体リチウム電池は、高いエネルギー密度と安定性・信頼性を同時達成可能な次世代型蓄電池として期待されています。全固体電池用固体電解質として使用される材料には、高いイオン伝導率に加えて優れた化学的安定性が求められます。

酸化物系固体電解質は硫化物系固体電解質と比較して、化学的安定性やハンドリングの容易さの観点で優位です。一方で、優れた電池特性を得るために必要不可欠な電極材料と酸化物固体電解質の接合界面の構築が実用に向けた大きな課題として残されています。

本学の電気・電子情報工学系の稲田亮史准教授と同准教授の研究グループのメンバーは、全固体リチウム電池への応用が期待できるガーネット型酸化物リチウムイオン伝導体を開発しました。さらに、開発材料を固体電解質とした全固体リチウム電池を試作し、その充放電特性を評価しました。

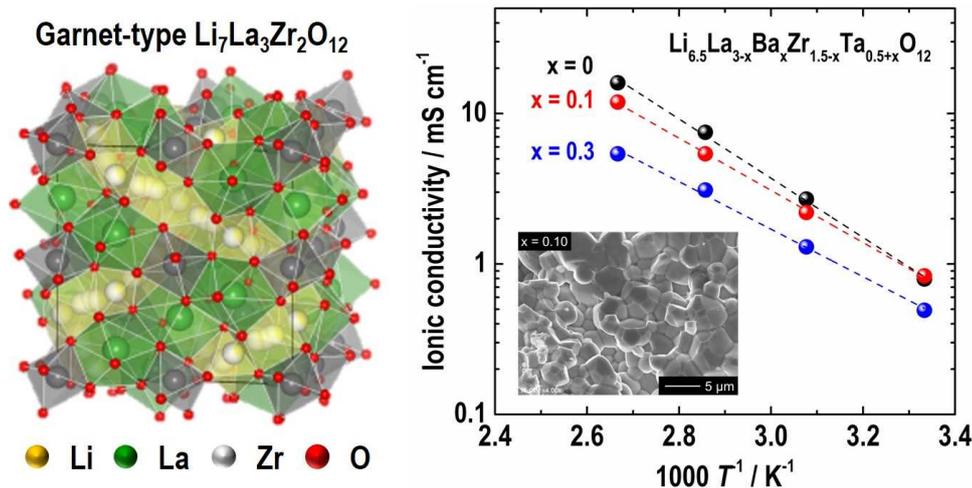


図1：ガーネット型リチウムイオン伝導性酸化物  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) の結晶構造 (左) と開発した他元素置換 LLZO (LLBZTO) のイオン伝導率の温度依存性 (右)

研究グループは、母材料である  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (リチウム・ランタン・ジルコニウム・酸素, LLZO, 図1) に複数の異元素 (バリウム Ba, タンタル Ta) を同時置換した際の結晶相、微細組織およびイオン伝導特性への影響を系統的に調査しました。高いイオン伝導特性を示す立方晶ガーネット構造を安定化するために、分子式中のリチウム量は6.5に固定しました。このため、材料組成は  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1.5-x}\text{Ta}_{0.5+x}\text{O}_{12}$  (LLBZTO) で表されます。

結果として、Ba, Ta 置換量を各々0.1, 1.6 とした LLBZTO ガーネットにおいて、最も高い室温イオン伝導率 0.83 mS/cm が得られました (図 1)。イオン伝導率の活性化エネルギーは Ba 置換量の増加と共に単調減少する傾向が見られましたが、過剰な Ba 置換は伝導率の低下を引き起こすことを見出しました。

加えて、同研究グループは、開発した LLBZTO ガーネットがリチウム電極基準で 0–6 V と広い電位窓 (※1) を有し、全固体電池を構成する際に、様々な正極・負極材料との組み合わせが可能であることを確認しました。チタン–ニオブ複酸化物 TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TNO) 薄膜電極を LLBZTO ガーネット上に形成し、対極を金属リチウムとして試作した全固体電池にて、可逆的な充放電反応を確認することに成功しました。(図 2)。

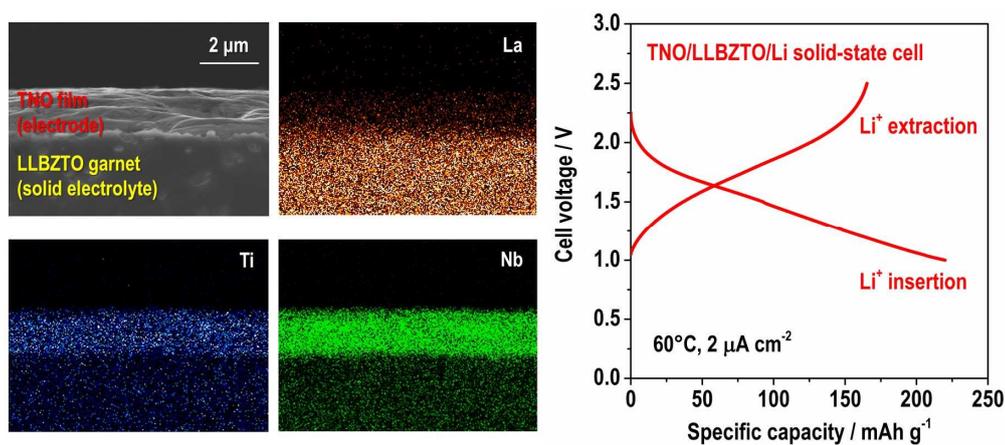


図 2 : LLBZTO ガーネット上に形成した TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TNO) 膜電極の破断面 SEM 像 および La, Ti, Nb の元素マッピング結果 (左) および試作した TNO/LLBZTO/Li 全固体電池の充放電特性 (右)

本研究の成果は、開発した LLBZTO ガーネットが全固体電池用固体電解質として適用可能であることを示しており、大型電源への応用に適した安全性の高い蓄電池の実現に役立つものです。実用化に向けては更なる電池性能の向上が必要不可欠で、現在同研究グループは全固体電池のエネルギー密度向上に向けた様々な検討を進めています。

本研究成果は、平成 28 年 7 月 20 日 (水) に Frontiers in Energy Research 誌上に掲載されました。

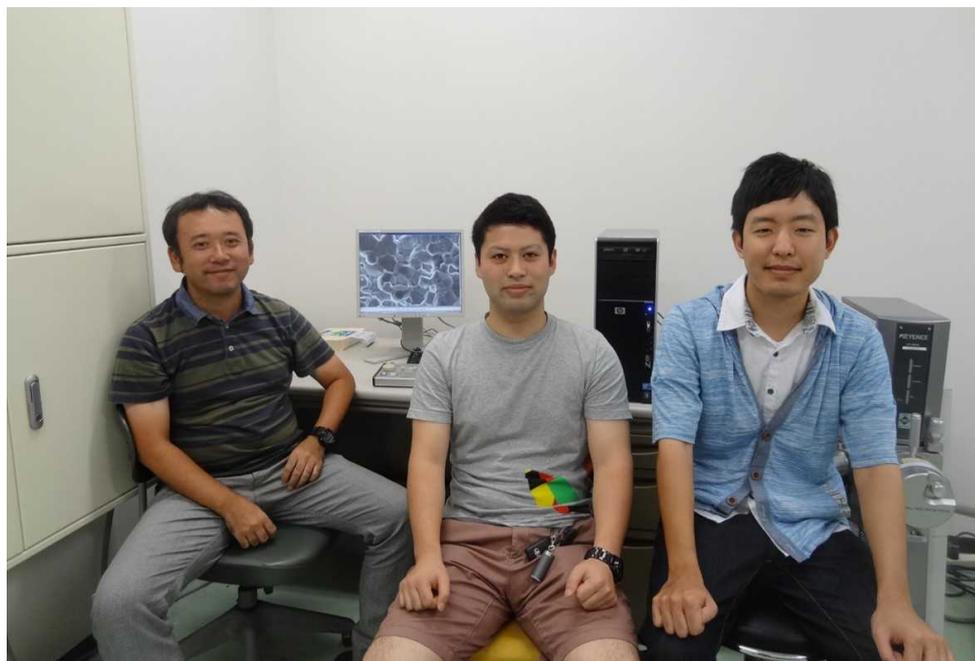


図 3 : 稲田亮史准教授 (左) と保田哲志氏 (中央) および釣谷慶次氏 (右)

本研究の一部は日本学術振興会（JSPS）科学研究費助成事業（課題番号 26630111 および 16K06218）の支援の下で実施されたものです。

【用語解説】

※1 電位窓

電解質が安定に動作する電位の範囲。動作範囲が広いほど、正極と負極の組み合わせを工夫して高電圧の電池を作ることができ、電池のエネルギー密度を上げることが可能になります。

本件に関する連絡先

担当：電気・電子情報工学系 稲田亮史准教授 TEL:0532-44-6723

広報担当：総務課広報係 高柳・梅藤 TEL:0532-44-6506