



室温で作る酸化物全固体リチウム電池用正極

～液漏れ・発火・破裂フリーで2倍長持ちする蓄電池の実現を目指す～

<概要>

豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系の研究チームは、エアロゾル・デポジション (AD) 法を用いてガーネット型酸化物固体電解質上にバナジウム酸リチウム正極を常温で作製することに成功しました。金属リチウムを負極として試作した全固体リチウム電池を 100°C で動作した結果、300mAh/g の高い充放電容量と良好なサイクル特性を確認することができました。本成果は、高い安全性と化学的安定性を備えた酸化物全固体リチウム電池の実現に役立つものです。

<詳細>

リチウムイオン電池はスマートフォンやタブレット、ノートパソコン等の小型電子機器用電源として世界中で使われており、プラグイン・ハイブリット車や電気自動車用車載電源や太陽光発電や風力発電等で得られる電力を貯蔵する蓄電システム等への応用も進んでいます。電池の大型化に際し、その安全性の確保は非常に重要となりますが、現行のリチウムイオン電池には燃えやすい電解液が使われており、電池内で異常が発生した際に破裂や発火を引き起こす原因となります。

燃えやすい電解液の代わりに燃えない固体電解質（固体のリチウムイオン伝導体）を用いた全固体リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度と高安全性・信頼性を同時に達成できる次世代型蓄電池として期待されています。固体電解質材料には、高いイオン伝導率の他、成型性や化学的安定性といった多くの要件が求められます。酸化物固体電解質は硫化物固体電解質と比較してイオン伝導率や成形性は劣りますが、化学的安定性や取扱いの簡単さといった利点があります。

ガーネット型結晶構造を持つリチウム含有酸化物は、優れたイオン伝導特性と電気化学的安定性を示すため、全固体電池用固体電解質の一つとして有望視されています。本材料の高密度化には一般に1000～1200°Cでの焼結が必要ですが、電極材料と接合した際の副反応を防ぐにはこの温度は高過ぎます。これが一因で、電極と固体電解質間の接合に有効な共焼結プロセスが使える電極材料は非常に限られています。

そこで研究グループは、常温セラミックス成膜プロセスであるエアロゾル・デポジション (AD) 法に着目しました。AD法はセラミックス粒子の常温下での衝撃固化現象を利用した成膜技術です。原料となる粒子の形状やサイズをうまく制御すれば、高密度な厚膜を熱アシストなしで様々な基板の上に簡単に作ることができます。この特徴により、様々な電極材料と固体電解質材料の一体化が可能になるので、酸化物全固体電池を作製する上で魅力的なプロセスです。

一方、LV0は大きな充放電容量を示すリチウム二次電池用正極材料として古くから研究されてきましたが、全固体電池用正極としての検討はこれまで皆無でした。また、現在リチウムイオン電池で使われている正極材料とは異なり充電状態で作製されるため、グラファイト負極と組み合わせるリチウムイオン電池での利用は困難ですが、ガーネット型固体電解質を用いた全固体電池では金属リチウムを負極に使える可能性があり、LV0は魅力的な全固体電池用正極材料の候補となり得ると考えられます。

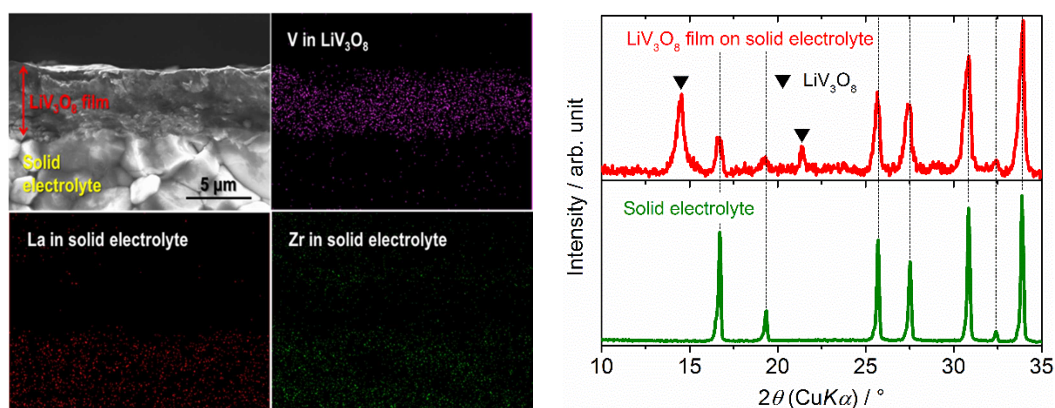


図1 酸化物固体電解質上に固化したバナジウム酸リチウム電極の電子顕微鏡写真（左）およびエックス線回折パターン（右）

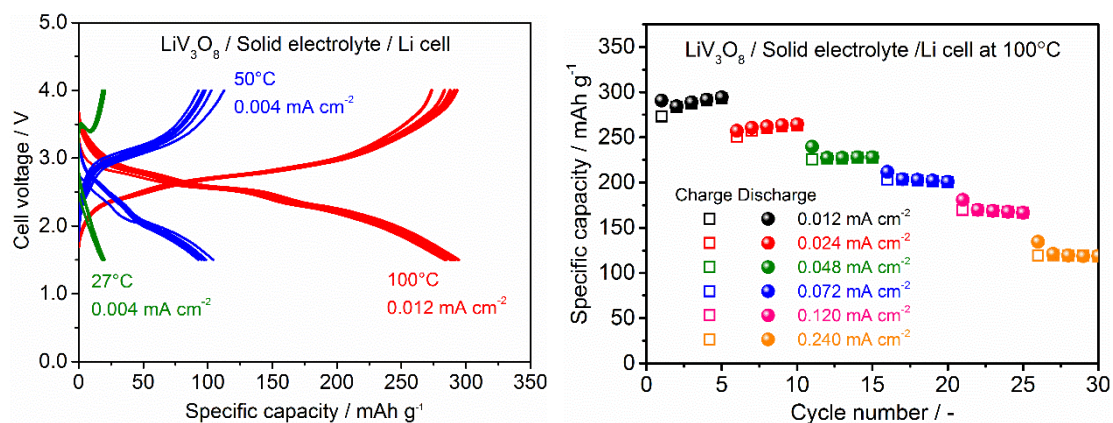


図2 試作した全固体セルの充放電特性：（左）温度依存性（右）サイクル特性

以上を踏まえ、研究グループはAD法に適したLV0粉末の粒子サイズを詳細に検討し、ガーネット型固体電解質上にLV0膜（厚さ5–6 μm、相対密度約85%）を常温で固化することに成功しました（図1）。金属リチウム負極を固体電解質の片端面に圧接して全固体リチウム電池を試作し、27°C、50°Cおよび100°Cにおける充放電試験を行いました。その結果、50°Cでは過電圧が大きいものの、約100 mAh/gの容量を示しました。測定温度を100°Cに上げると、過電圧の低下と容量の増加が見られ、300 mAh/g程度（現行リチウムイオン電池用正極

の約1.5～2倍)の大きな容量が得られました。更に、電流密度を広範囲で変えた条件においても、良好な充放電サイクル安定性を確認しました(図2)。以上の結果は、AD法で作製したLVO膜と固体電解質間、および膜内のLVO粒子間の結着力が強いためと考えられます。

<今後の展望>

本研究の成果は、バナジウム酸リチウムが安全性・信頼性に優れた酸化物全固体リチウム電池用の高容量正極として適用できる可能性を示すものですが、その一方で、電池性能の向上に向けては更なる研究が必要不可欠です。同研究グループでは、動作温度低減をはじめとする酸化物全固体電池の高性能化に向けた検討を現在進めており、将来的には安全性・信頼性に優れた定置用蓄電池や車載用蓄電池への応用につなげたいと考えています。

<ファンディングエージェンシー>

本研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(課題番号16K06218および16KK0127)の支援の下で実施されたものです。

<論文情報>

Ryoji Inada, Kohei Okuno, Shunsuke Kito, Tomohiro Tojo, Yoji Sakurai, Properties of Lithium Trivanadate Film Electrode Formed on Garnet-type Oxide Solid Electrolyte by Aerosol Deposition, *Materials* 11(9), 1570, 2018.

Digital Object Identifier (DOI): 10.3389/ma11091570.

研究者情報: <https://researchmap.jp/read0061241>

本研究開発の詳細について、9月18日(火)11:00より開催予定の本学第5回定例記者会見にて、稲田准教授より発表します。

本件に関する連絡先

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

広報担当: 総務課広報係 菅谷・高柳・梅藤 TEL:0532-44-6506