

単結晶固体電解質を利用した 小型全固体リチウム二次電池の開発

— 酸化物系全固体リチウム二次電池の実現を目指して —

片岡 邦光*、赤尾 忠義、永田 裕、永井 秀明、秋本 順二、明渡 純

全固体リチウム二次電池は、次世代二次電池の一つとして注目され、研究開発が盛んに行われている蓄電デバイスである。全固体リチウム二次電池の実現には、新しい部材であるリチウム固体電解質の開発が重要である。ここでは、我々が行っている、リチウム固体電解質単結晶とAD法を利用した全固体リチウム二次電池の開発について、論じる。

キーワード: 全固体リチウム二次電池、リチウム固体電解質、単結晶、AD法、FZ法

Development of a compact all-solid-state lithium secondary battery using single-crystal electrolyte

—Towards realizing oxide-type all-solid-state lithium secondary batteries—

Kunimitsu KATAOKA*, Tadayoshi AKAO, Hiroshi NAGATA, Hideaki NAGAI, Junji AKIMOTO and Jun AKEDO

All-solid-state lithium secondary batteries are attracting attention as a next-generation technology. To realize this technology, it is important to develop a new solid-state lithium-ion conductor. In this regard, we discuss the development of all-solid-state secondary lithium batteries using single-crystal solid electrolytes and the AD method.

Keywords: All-solid-state lithium battery, lithium-ion conductor, single-crystal, AD method, FZ method

1 はじめに

1.1 次世代リチウム二次電池の現状

高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池は、スマートフォンなど多くの小型電子機器や自動車に使用されており、現代社会の生活とは切り離せない電源デバイスの一つである。最近、二次電池への要求スペックも他の電子デバイスとの兼ね合いから、高容量化、高電圧化、長寿命化、高エネルギー密度化など、現行の液系二次電池では解決できない問題にさしかかっている。ポストリチウム二次電池としては、移動体イオンにナトリウムやマグネシムを利用した二次電池や対極に空気を用いるリチウム空気電池などさまざまな新規二次電池が研究開発されているが、最も有力な新規二次電池として全固体リチウム二次電池が注目され

ている^{[1]-[3]}。我が国では2013年のNEDOのロードマップによると、全固体電池は次世代電池を横断的にカバーする電池と位置づけられており、2030年の実用化を目指している^[4]。従来のリチウム二次電池では、大きく分けて正極、負極、電解液と正極と負極を隔てるセパレータの4つの部材で構成されている。一方で全固体リチウム二次電池では正極、負極、リチウム固体電解質の3つの部材で構成されており、リチウム固体電解質が電解液とセパレータの役割を果たす。図1に従来の液系リチウム二次電池と全固体リチウム二次電池の模式図を示す。全固体リチウム二次電池でも正極材料と負極材料は従来の液系リチウム二次電池の材料が利用できる可能性があるが、リチウム固体電解質は新規に開発しなければならない。このリチウム固体電解質

産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5
Advanced Coating Technology Research Center, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: kataoka-kunimitsu@aist.go.jp

Original manuscript received December 28, 2018, Revisions received January 23, 2019, Accepted January 24, 2019

表1 報告されているリチウム固体電解質の代表例

	化学組成	リチウムイオン 導電率 (S cm ⁻¹)	金属リチウム 負極の使用	高電位 正極の使用	電極との 界面形成	部材として の稠密性	安全性
酸化物系	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3.0 × 10 ⁻⁴	可能	可能	困難	困難	安全
	La _{0.57} Li _{0.29} TiO ₃	6.8 × 10 ⁻⁴	不可能	可能	困難	困難	安全
	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7.0 × 10 ⁻⁴	不可能	可能	可能	可能	安全
	Li _{2.9} PO _{3.3} N _{0.46}	3.3 × 10 ⁻⁶	可能	可能	可能	可能	安全
	Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	4.0 × 10 ⁻⁴	可能	可能	可能	可能	安全
硫化物系	Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂ *	1.2 × 10 ⁻²	不可能	可能	容易	容易	硫化水素 ガス発生
	Li ₇ P ₃ S ₁₁ *	1.0 × 10 ⁻²	不可能	可能	容易	容易	硫化水素 ガス発生
	参) 現行有機電解液	10 ⁻²	不可能	不可能	容易	-----	可燃性

を利用した全固体リチウム二次電池には、内部抵抗の低減や作動電圧、そして出力の増大が可能なバイポーラ型全固体リチウム二次電池は、高電圧化や高容量化、長寿命化、パッケージの簡素化、金属リチウム負極使用の可能性など多くの利点が期待されており、現在、世界各国の研究機関、企業で全固体リチウム二次電池の実現にむけて開発が行われている。なおこの論文において、リチウムイオンが移動する固体電解質をリチウム固体電解質として定義している。

1.2 全固体リチウム二次電池が抱える問題点と先進コーティング技術研究センターが目指す全固体リチウム二次電池

全固体リチウム二次電池は、リチウム固体電解質などの部材開発から全固体リチウム二次電池の電池設計に至るまで、さまざまな研究開発が精力的に行われている^[5]。表1に現状で開発が行われている主なリチウム固体電解質と

特徴をまとめる。硫化物系固体電解質はリチウムイオン導電率も高く可塑性材料であるため、電池作製では有利に働くが、安全性の観点では不利であり、使用されている多くの材料で水分と反応して有害である硫化水素ガスが発生することが知られている。身近なデバイスであるだけに、安全性の担保は重要であると考え、まだまだ課題はあるものの、より安全性の高い酸化物系固体電解質を利用した全固体リチウム二次電池の開発を先進コーティング技術研究センター（以下、当センター）では行っている。図2はリチウム二次電池の現状と将来の展望を俯瞰したときの当センターが目指す全固体リチウム電池のポジションである。酸化物系全固体リチウム二次電池は硫化物系全固体リチウム二次電池と比較して、大面積化などが必要である高容量化や高出力化は、まだまだ難しいものの、高安全性化、長寿命化、耐環境性に優れると考えられており、それらの特性を活かした、小型全固体リチウム二次電池により物のイ

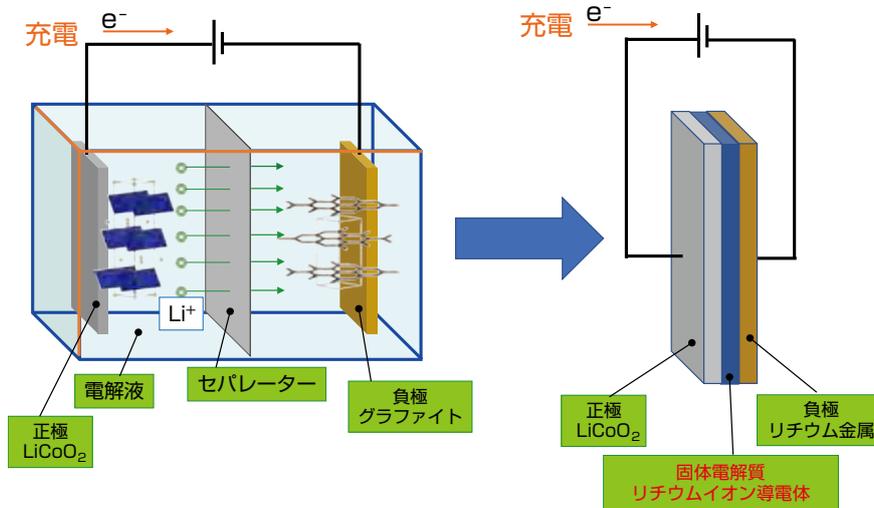


図1 現行のリチウム二次電池と全固体リチウム二次電池の構成比較

表 2 主な酸化物系全固体リチウム二次電池の作製方法と特徴

全固体電池の作製方法	電極層の膜厚	材料選択の自由度	作製温度
一体焼結法	バルク型電池	低い	1000 °C付近
ゾルゲル法	薄膜電池	低い	800 °C付近
PLD法	薄膜電池	高い	400 °C付近
AD法	バルク型電池	高い	25 °C付近

ンターネットとよばれる IoT や、ウェアラブルそして、医療等の用途を目指すべきであると考えている。

1.3 ガーネット型リチウム固体電解質の問題点と解決策

当センターは、全固体リチウム二次電池の研究を始める以前より従来のリチウム二次電池に用いる正極と負極の材料酸化物の開発を行ってきた。最近、全固体リチウム二次電池の研究開発に携わるようになり、酸化物系リチウム固体電解質の中でも、特にガーネット型リチウム固体電解質を中心に研究開発を行ってきた。ガーネット型リチウム固体電解質の研究は世界の多くの研究機関、企業で行われており、一般的に焼結法によりバルク体が作製されているが、ガーネット型リチウム固体電解質は高温で分解し、リチウムの揮発を伴うので、高温での緻密化が困難で、焼結体の焼結密度が向上しないという欠点があった。最近では、ガーネット型リチウム固体電解質の微細化による低温焼結やスパークプラズマシントリング法 (SPS 法) とよばれる放電プラズマ焼結法により焼結密度は年々向上している。しかし、焼結体である限り粒界が存在し、粒と粒の間をリチウムイオンが通る際の粒界抵抗が大きくバルク体本来の性能を引き出すことは難しい。したがって、バルク体本来のリチウムイオン導電性の性能を引き出すためには粒界のない一つの大きな粒、すなわち大型の固体電解質

単結晶を育成すれば可能となる。近年、ガーネット型リチウム固体電解質の焼結体を利用した酸化物系全固体リチウム二次電池では、リチウム金属の析出時に針状リチウム金属が固体電解質中をデンドライド成長することが問題となっている。文献で、デンドライド成長したリチウム金属は、全固体リチウム二次電池の内部で短絡を引き起こすことが報告されている^[6]。この問題の解決のためには、粒界のないバルク体であるリチウム固体電解質単結晶が必要であると考えた。

以上のようなガーネット型リチウム固体電解質の課題を克服するために、当センターは、長年培ってきた単結晶育成技術を応用することで、大型で粒界のないガーネット型リチウム固体電解質の開発に着手した。ガーネット型リチウム固体電解質の欠点を単結晶化によって克服することができれば、部材として、さらには酸化物系全固体リチウム二次電池開発のブレイクスルー技術となることが期待できる。これまでに、ガーネット型リチウム固体電解質をはじめとして、大型のリチウム固体電解質単結晶の育成例はなく、全固体リチウム二次電池の分野に限らず、固体内のリチウムイオンの動きを調べる固体アイオニクス学的な要素技術においてもリチウム固体電解質単結晶の育成は意味のある研究課題である。また、リチウム固体電解質の単結晶を使用すると、理想的な界面が形成できるため、これまで焼結体では解明できなかった界面構造を明らかにできる可能性もあると考えている。

1.4 固体-固体界面の形成の問題点と解決策

さらに酸化物系全固体リチウム二次電池を作製するにあたり、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶と電極層をどのように接合するかの課題に取り組んだ。全固体リチウム二次電池の電極作製には一体焼結法や、ゾルゲル法による薄膜電池作製法、パルスレーザーデポジション法 (PLD 法) が報告されている。表 2 に主な酸化物系全固体リチウム二次電池の作製手法と特徴をまとめる。どの手法の場合でも、リチウム固体電解質と電極層の間で強固な界面を形成する必要がある。ガーネット型リチウム固体電解質では、高温での電極と固体電解質の相互拡散により電極と固体電解質の固体界面に反応生成物である異相が生成されるた

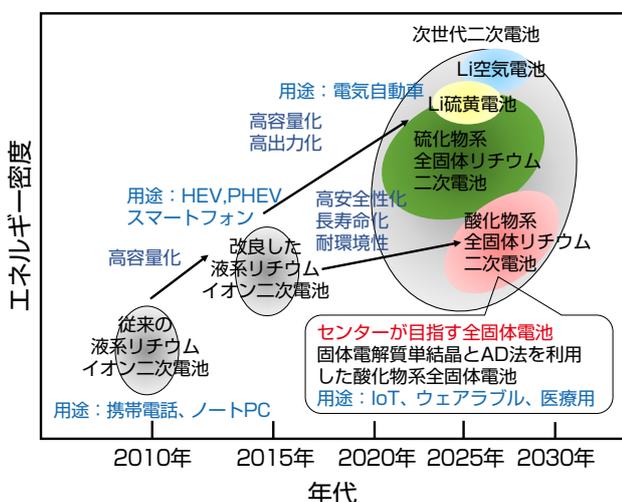


図 2 リチウム二次電池の現状と将来展望の俯瞰図

め、高温での一体焼結は難しい。そこで、当センターで長年行われてきた厚膜セラミックスコーティング技術として研究開発された、常温衝撃固化現象を利用したエアロゾルデポジション法 (AD 法) による電極層作製技術の開発に着目した。常温製膜プロセスである AD 法を用いる常温接合技術を利用して解決できると考えた。全固体リチウム二次電池の用途にもさまざまな事例が想定されるが、我々は電池容量が多いバルク型全固体リチウム二次電池の作製を目指している。そこで、バルク型全固体リチウム二次電池を作製するために、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶と固体界面をリチウムが移動するために強固な界面を形成する技術であり、常温で強固な製膜が可能である AD 法を組み合わせることで、常温での全固体リチウム二次電池が作製できると着想した。

1.5 この論文における研究の目標

当センターで酸化物系全固体リチウム二次電池の研究開発を行っている過程で、全固体リチウム二次電池実現のための課題として、電池内部での短絡、固体同士の界面形成の二つの課題が大きいことを実感した。特に電池内部での短絡は、最近広く問題視されており、その解決策は他の方法では見出されていない。この論文では、全固体リチウム二次電池、およびリチウム固体電解質の研究開発の現状と、前述した酸化物系全固体リチウム二次電池の二つの課題解決のために、現在当センターで行っている、ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶化技術と常温製膜技術である AD 法を利用した電極形成技術について述べる。

2 全固体リチウム二次電池とリチウム固体電解質

前項でも述べたが、全固体リチウム二次電池は、主な部材として、正極、負極、リチウム固体電解質の3つの部材で構成される。全固体リチウム二次電池ではリチウム固体電解質にアニオンが酸素で構成される酸化物系リチウム固体電解質を利用するものと、アニオンが硫黄で構成される硫化物系リチウム固体電解質を利用するものが広く研究されている。硫化物系リチウム固体電解質は可塑性に優れるため電極と界面形成が容易であること、現行の有機電解液を超える 10^{-2} S/cm オーダーの高いリチウムイオン導電率を有する固体電解質も報告される^{[7][8]}などの利点がある一方で、有害な硫化水素ガスが発生する危険性も有している。酸化物系リチウム固体電解質は安全性の面で優れるが、固体-固体界面の形成やリチウムイオン導電性に課題があった。現在の全固体リチウム二次電池の開発状況としては、硫化物系リチウム固体電解質を用いる硫化物系全固体リチウム二次電池の研究が先行して実用化に近づいており、酸化物系リチウム固体電解質は実用化には、まだ時間

がかかる段階である。しかし、当センターでは、酸化物系リチウム固体電解質のもつ優れた安全性に着目して酸化物系全固体リチウム二次電池の研究開発を行っている。酸化物系固体電解質では、ナシコン型構造を有する材料に代表されるポリアニオン型リチウム固体電解質^[9]、ペロブスカイト型リチウム固体電解質^[10]、ガーネット型リチウム固体電解質^{[4][11][19]}などがあるが、当センターでは、酸化物系リチウム固体電解質の中でも比較的高いリチウムイオン導電率 (10^{-4} S/cm) が報告されている。そして広い電位窓を有しているため、有機電解液では利用できなかった高電位正極活物質や負極活物質に金属リチウムが利用できるガーネット型リチウム固体電解質に注目して、2009年から継続して、酸化物系全固体リチウム二次電池の研究開発を行っている。

3 ガーネット型リチウム固体電解質

ガーネット型リチウム固体電解質は、名称の由来の通り、宝石として利用されるガーネットや、光学結晶として利用されるイットリウムアルミガリウムガーネット (通称 YAG) などと非常に類似した結晶構造を有している。本来のガーネットは、一般式 $C_3A_2B_3O_{12}$ で表され、C サイトは酸素と 12 面体配位、A サイトは酸素と 8 面体配位、B サイトは酸素と 4 面体配位をしている。一方、ガーネット型リチウム固体電解質では通常のガーネット構造では空隙となる酸素と 8 面体配位する箇所にはリチウムが存在する。図 3 にガーネット型リチウム固体電解質の結晶構造を示す。

例えば $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ の組成のガーネット型リチウム固体電解質であると、C サイトをランタンが占有し、A サイトをジルコニウムが占有し、B サイトと空隙をリチウムが占有する。

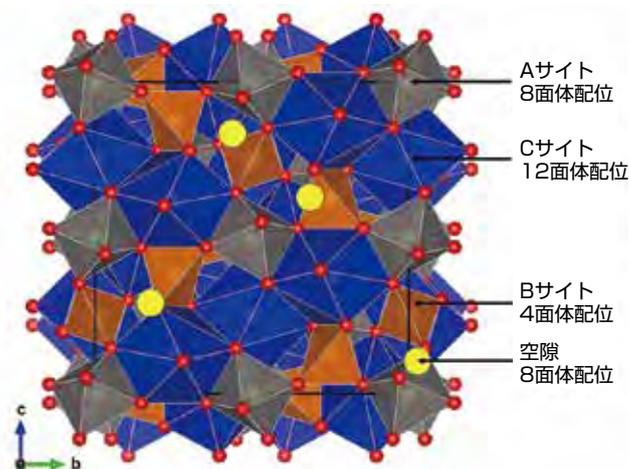


図 3 ガーネット型リチウム固体電解質の結晶構造

ガーネット型リチウム固体電解質では、さまざまな元素が置換することが知られており、C サイトにはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、A サイトにはニオブ、タンタル、スズ、ハフニウムなど、B サイトにはアルミニウム、ガリウムが置換すると報告されている^{[11][15]}。置換元素によってリチウム量に変化して、結晶中でのリチウムの配列や占有率が変化することによりリチウムイオン導電率が変化する。ガーネット型固体電解質は 10^{-4} S/cm オーダーのリチウム導電率を有することが多数報告されており^{[8]-[18]}、酸化物系リチウム固体電解質の中でも、リチウムイオン導電性に優れている。一方で難焼結材料であるため、部材としての稠密化が難しく、粒界抵抗などの影響によりバルク体が本来有するリチウムイオン導電性を部材として発揮できないといった課題があった。最近では、通電焼結法やホットプレス法などにより、稠密性の高い部材も作成され、リチウムイオン導電率が 10^{-3} S/cm オーダーの報告もされている^{[20]-[22]}。部材としての稠密性が上がっているが、最近では新たに内部短絡の問題が報告されている^{[3][6][12][13][15]}。内部短絡の問題とは全固体リチウム二次電池の内部で金属リチウムが析出することで正極と負極間で短絡してしまうことである。もちろん、全固体リチウム二次電池では、従来のリチウム二次電池の様な発火はないが、短絡することで電池としての機能は果たせなくなる。全固体リチウム二次電池の内部短絡は、図4のイメージ図に示すように、リチウム固体電解質の粒界に沿って金属リチウムが成長すると考えられており、これまでさまざまな手法で部材を稠密化しても低電流で内部短絡を引き起こすことが報告されており、課題の解決には至っていなかった。そこで我々は部材として粒界のないリチウム固体電解質、すなわち単結晶を利用することで、この問題を解決できるのではないかと着想し、ガーネット型リチウム固体電解質の大型単結晶の開発に着手した。

4 リチウム固体電解質の単結晶育成と評価

4.1 FZ法によるガーネット型リチウム固体電解質の単結晶育成

これまでガーネット型リチウム固体電解質の単結晶は、高温焼成またはフラックス法により合成されており、どちらの手法でも最大で1 mm 程度の単結晶が報告されているだけであった^{[16]-[18]}。高温焼結法やフラックス法では、全固体リチウム二次電池に利用できるリチウム固体電解質は育成できないと考え、我々はフローティングゾーン法 (FZ法) による単結晶の育成を検討した。図5にFZ法溶融炉、図6にFZ法の概略を示す。FZ法は溶融帯を空中に浮遊させることから、この名前が付けられた。溶融帯は上下の原料棒によって表面張力で支持され、溶融帯を移動させることで単結晶が成長する。るつぼなどの容器を使用しないため、るつぼ材からの不純物の混入がなく、溶融帯が局所的であるため、育成条件を工夫することで、揮発性が高い材料でも単結晶の育成が可能となる。実際に過去の単結晶育成例を調べてみると、リチウムを含むリチウム二次電池の正極活物質である LiCoO_2 も FZ法で育成を行っている報告がある^{[23][24]}。今回扱うガーネット型リチウム固体電解質も、高温下でのリチウムの揮発が生じることや、ガーネット型リチウム固体電解質自体の反応性の高さから、るつぼ



図5 FZ 溶融炉の装置写真

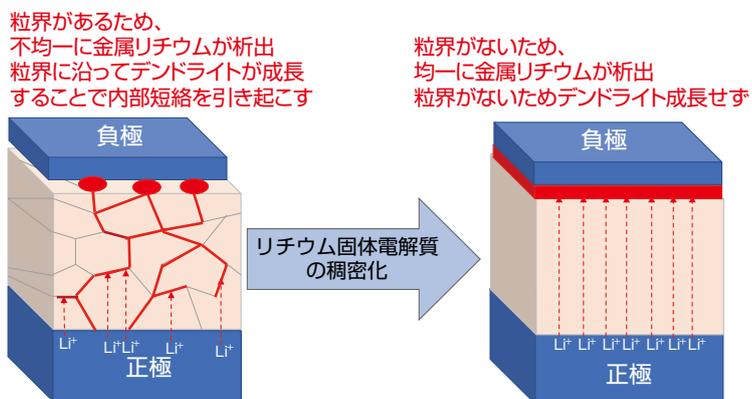


図4 全固体リチウム二次電池の内部短絡のイメージ図

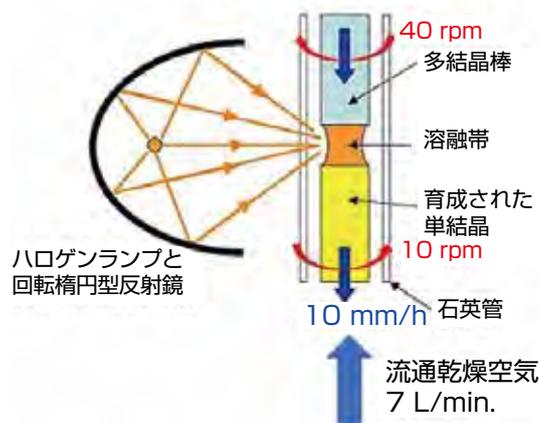


図6 ガーネット型リチウム固体電解質の育成条件図

を使用しない FZ 法を用いて、育成方法を検討、工夫することで育成が可能であると判断した。また FZ 法を利用するメリットとして、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶の開発に成功した場合に、企業への技術移転や共同開発が見込める点を考慮した。FZ 法で育成したさまざまな単結晶を販売しているベンチャー企業が存在することや、FZ 法はいわゆる溶融法であるため、FZ 法で単結晶が育成できれば、さらに工夫をすることで、企業が生産現場で用いる、工業的な大型単結晶育成手法が適応できる可能性があるため、単結晶育成・製造設備を有している企業と共同開発をする道も考えられた。実際に我々の公開特許でリジウムるつぽを使用したチョクラスキー法 (CZ 法) による単結晶の引き上げ例もある^[25]。

実際に、FZ 法によるガーネット型リチウム固体電解質の単結晶育成の検討を始める就非常に苦労した。そもそも、ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶が溶融法で育成可能かもわからない。加えて、一般的に溶融法による単結晶育成では、相図を見ながら検討することが多いが、ガーネット型リチウム固体電解質は、組成も複雑なこともあり相図も存在しないからである。そこで、研究開発では、さまざまな単結晶育成パラメータを変化させ、実際に育成させて凝固物を分析しながら、単結晶の育成を目指すという、トライアンドエラーで結晶育成の方法を探った。ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶育成について検討を開始して4年がかりで、単結晶育成の条件を見いだした。育成条件で特徴的な部分は、原料を仕込むときにリチウム源となる炭酸リチウムを1.2倍程度過剰に添加すること、単結晶育成中は7 L/min 程度の乾燥空気を流通させて揮発するリチウム由来のガスを取り除くこと、供給する多結晶試料を約40 rpmで回転させて気泡を外部に取り除くこと、単結晶育成の育成速度を10 mm/h程度にすることである。図6に今回の育成の条件を示す。特に育成速度の部分は興味深く、一般的なFZ法による単結晶育成では、育成速度が1~2 mm/h程度で行われるが、今回のガーネット型リチウム固体電解質では、一般的に用いられる育成速度では単結晶が得られず、その5~10倍程度速い速度で単結晶が得られた。我々は、この方法を用いて、世界で初めて溶融法を用いたさまざまな化学組成のガーネット型リチウム固体電解質の単結晶を育成して、特許出願やノウハウをまとめたうえで、学術論文を発表した^{[26][27]}。この論文では、文献[26]に記載したガーネット型リチウム固体電解質の中でも、ジルコニウムの一部をニオブで置換した、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ について評価した結果を記載する。実験方法や実験結果の詳細は、同文献を参考にさせていただきたい。

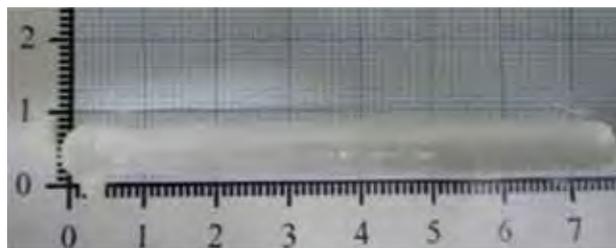
図7に今回育成したガーネット型リチウム固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ の単結晶ロッドと切断後、表面を研磨した単結晶板を示す。図7に示すように長さ8 cm程度、直径8 mm程度の大型単結晶が世界で初めて育成できた。

4.2 ガーネット型リチウム固体電解質の結晶学および電気化学的評価

初めに行った評価は、Nbの置換量によるリチウムイオン導電率特性の相関関係である。リチウムイオン導電率特性は高い方が電池動作に有利に働くため、最も重要な物性である。交流インピーダンス法により、Nb置換量とリチウムイオン導電率の相関関係を調べると、Nb置換量が0.5のときにリチウムイオン導電率が最大となり、その値は図8で示すように298 Kで 1.39×10^{-3} S/cmであった。この値は従来報告されてきた焼結体の試料よりも高く、粒界の影響がないためであると考えられる。X線回折測定および中性子回折測定の結果、図9に示すように、従来報告されているガーネット型リチウム固体電解質の結晶構造とはリチウムの配列が異なることを確認した。既報のガーネット型結晶構造は24dサイトにリチウムが占有しているのに対して、我々の結晶構造解析結果からリチウムは24dサイトが4つ分裂した96hサイトを占有していた。その結果、既報のガーネット型結晶構造よりもリチウム間距離が短くなり、リチウムイオン導電率の向上に繋がったと考えられる。

次に、ガーネット型リチウム固体電解質を単結晶化することによって問題解決ができたかを調べるために、金属リチウムのデンドライド成長による内部短絡試験を行った。短絡試験は金属リチウムを貼り付けた対称電池を用いて、

(a)



(b)

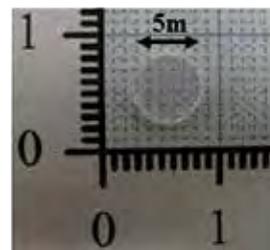


図7 (a) 育成したガーネット型リチウム固体電解質 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ の単結晶、(b) 切断、研磨した単結晶板

定電流を流し金属リチウムの溶解と析出を繰り返すことで確認した。図10に内部短絡試験結果を示す。この結果から 0.5 mA/cm^2 の電流密度でも短絡せず作動することが確認された。また、内部短絡試験の結果から算出されたリチウムイオン導電率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、交流インピーダンス法の測定結果 $1.39 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と大きな差異は見られなかった。以上より単結晶を用いることで、ガーネット型リチウム固体電解質の課題であった内部短絡の問題は解決できたと考えている。

5 エアロゾルデポジション法による電極形成

もう一つの課題として、電極とガーネット型リチウム固体電解質単結晶における固体同士の界面形成がある。この課題には、電極形成にエアロゾルデポジション法 (AD法) を用いることで解決を試みた。AD法は、微粒子をガスと混合し減圧下でノズルから噴射することで、エアロゾルジェットとして基板に衝突させ、膜を形成する技術である。

この論文の著者の一人である明渡により発見された「常温衝撃固化現象」(粒子径 $1 \mu\text{m}$ 前後のセラミックスなどの微粒子材料に、高い圧力や機械的な衝撃力だけを加えることで、加熱することなく常温で高密度に固化できる現象) を用いて、緻密で密着強度が高いセラミックス膜が金属、ガラス、プラスチックなどさまざまな材質の基板に常温で形成できる。産総研がノウハウなど有する製膜プロセスである^[28]。この製膜プロセスは、すでに企業により実用化されている技術であり汎用性も高い。AD法の詳しい説明や、これまでの取り組みは過去に同誌に記載された文献[28]を参考にいただきたい。

今回、電極形成技術としてAD法を利用したのは、AD法に技術的なメリットがあり、すでに産業用に実用化されている技術であったからである。AD法の代表的な特徴として、加熱など温度を必要としない常温製膜プロセスで、塗工膜のようなバインダを必要としないこと、基板材料と膜の密着性が強いこと、複数の微粒子を同時に用いること

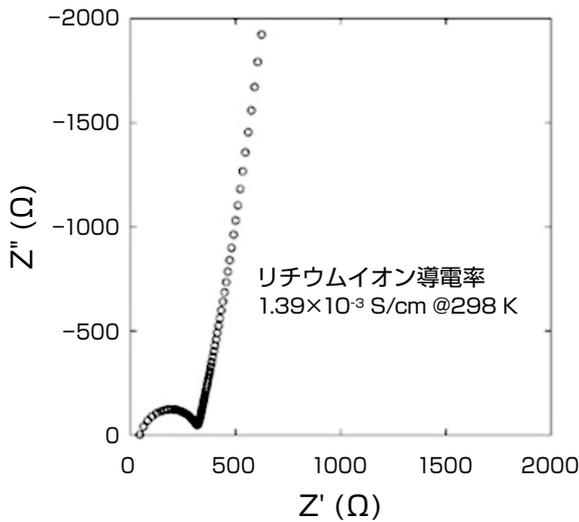


図8 交流インピーダンス測定によるガーネット型リチウム固体電解質の298 Kでのナイキストプロットとリチウムイオン導電率

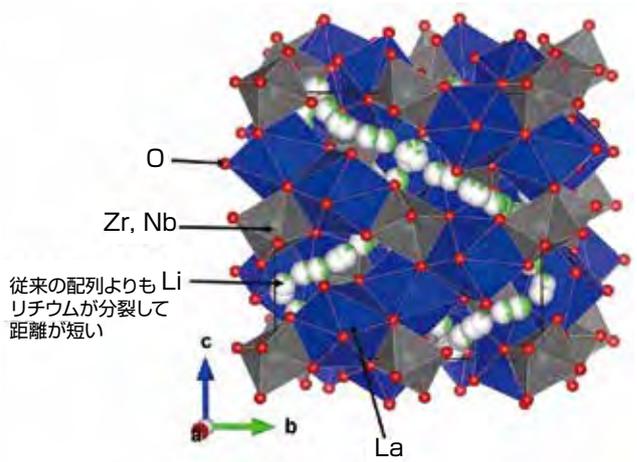


図9 育成したガーネット型リチウム固体電解質の結晶構造

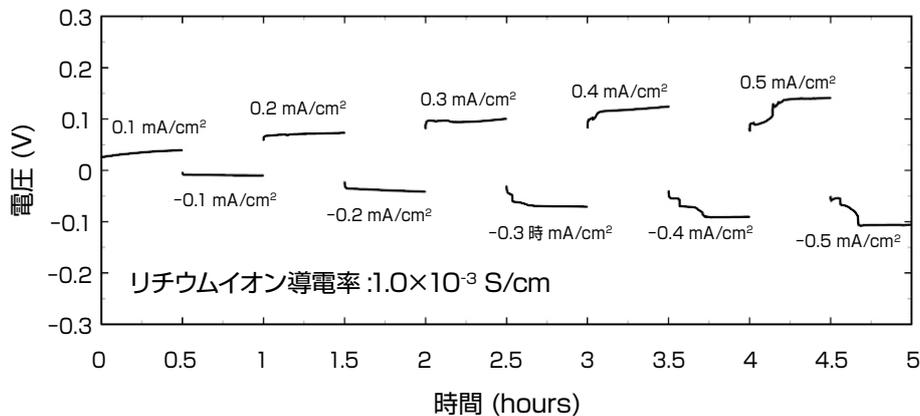


図10 内部短絡試験結果

で複合膜も可能であることなどが挙げられる。今回、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶に電極を製膜するにあたり、特に、常温製膜プロセスであること、そして基板材料と膜の強い密着性があることが電極形成に適していると考えた。理由として、一つ目は、ガーネット型リチウム固体電解質は比較的反応性の高い材料であるため、加熱を必要とする製膜プロセスを用いると、基板であるガーネット型リチウム固体電解質と電極で反応して、別の物質が界面に生成され全固体リチウム二次電池として機能しなくなるためである。二つ目は、ガーネット型リチウム固体電解質と電極の界面は、リチウムイオンが移動するため、強い界面密着性が求められるからである。実際の製膜操作では、正極活物質として、現行のリチウム二次電池正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) と乾燥空気を用いて、減圧チャンバー内に設置したガーネット型リチウム固体電解質単結晶にエアロゾルジェットを吹き付けることで製膜を行った。図 12 (a) に示すようにガーネット型リチウム固体電解質単結晶を基板として NCA 電極を AD 法により製膜した成形体を示す。

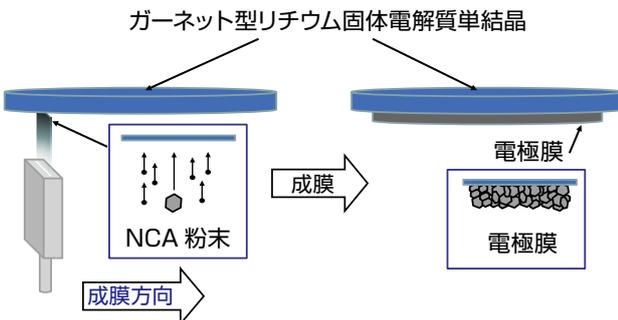


図 11 AD 法によるガーネット型リチウム固体電解質単結晶基板への NCA 電極製膜の概略図

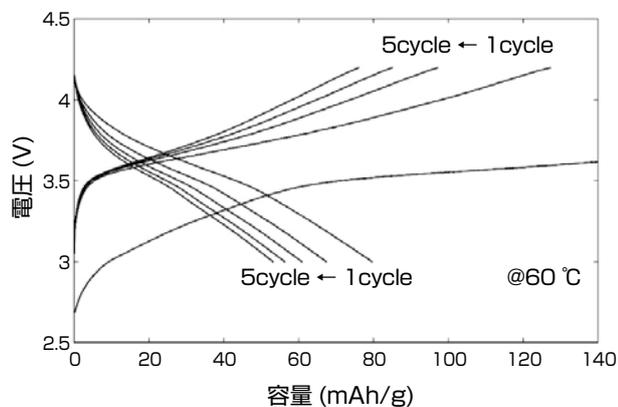


図 13 Li/ガーネット型リチウム固体電解質/NCA 全固体リチウム二次電池の 60 °C における充放電特性

6 全固体リチウム二次電池の評価

これまで記述してきた、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶と AD 法を利用して、当センターオリジナルの酸化物系全固体リチウム二次電池の試作を行った。負極活物質には、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶のメリットを生かすため、金属リチウムを圧着して用いた。図 12 (b) に今回開発した全固体リチウム二次電池の概略図を示す。評価試験は、電圧範囲 3.0 V-4.2 V、0.5 μA で 60 °C で 5 サイクル充放電した後、25 °C で 5 サイクル充放電を行った。図 13 に 60 °C における充放電試験結果、図 14 に 25 °C における充放電結果を示す。図 14 に示すように、NCA の理論容量には届かないが、室温環境下においても可逆的に充放電を行うことが確認された。すなわち、AD 法によるガーネット型リチウム固体電解質と正極電極膜の固体同士の界面形成は十分強固であることが確認できた。また、ガーネット型リチウム固体電解質単結晶は、従来のリチウム二次電池における電解液とセパレータの機能を有していることが明らかとなった。

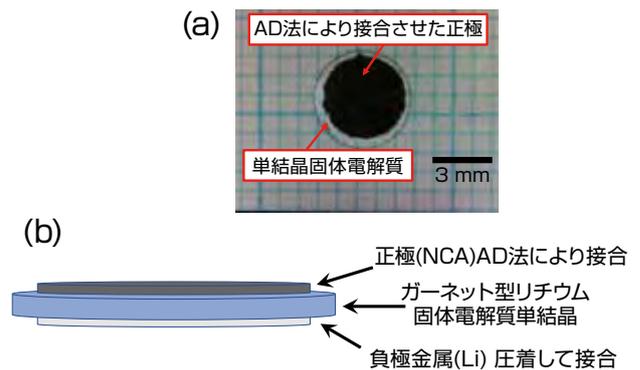


図 12 (a) ガーネット型リチウム固体電解質単結晶基板上に AD 法により製膜した NCA 電極膜、(b) 開発した全固体リチウム二次電池の概略図

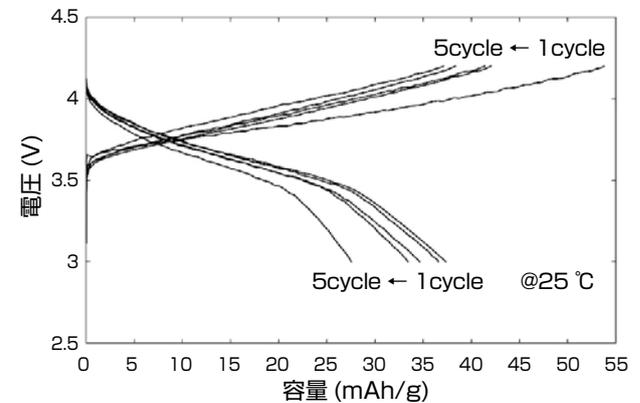


図 14 Li/ガーネット型リチウム固体電解質/NCA 全固体リチウム二次電池の 25 °C における充放電特性

7 今後の展望

次世代二次電池の有力な候補である酸化物系全固体リチウム二次電池には、まだ多くの課題があり、今回はリチウム固体電解質単結晶と AD 法を組み合わせることで課題の解決ができることを見いだした。

今回、世界で初めて育成に成功したガーネット型リチウム固体電解質単結晶は、学術的にも、産業的にも多くの研究機関、企業に関心を持っていただいている。学術的な側面では、これまでにガーネット型リチウム固体電解質を含め、リチウム固体電解質の大型バルク体単結晶がなかったため研究が進んでいなかった。現在、固体アイオニクスの研究者と、単結晶中のリチウムイオンの固体拡散などの研究を、そして基礎物性の測定などを多くの機関と共同研究を行っている。さらに、単結晶を用いると理想的な電極界面を作製できるため、固体電解質と電極との界面構造の研究も行っている。また産業的な側面では、ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶について、高品質化、量産化、大型化を目指して、企業と単結晶育成について共同開発を行っている。

当センターでは、ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶が溶融法で育成できるメカニズムの解明、リチウムイオン導電率向上のためにさらに元素置換による新しいガーネット型リチウム固体電解質の探索、電極活物質とリチウム固体電解質の複合電極膜の作成、電極膜の厚膜化などを行っている。さまざまな課題はあるが、まずは高品質な固体電解質単結晶が育成できることから、関連企業との連携により、2030 年ごろまでに小型全固体リチウム二次電池の実用化を目指している。

参考文献

- [1] J. B. Goodenough and Y. Kim: Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of materials*, 22, 587–603 (2010).
- [2] M. Armand and J.-M. Tarascon: Building better batteries, *Nature*, 451, 652–657 (2008).
- [3] J. Jürgen and W. G. Zeier: A solid future for battery development, *Nature Energy*, 1, 16141 (2016).
- [4] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) : 二次電池技術開発ロードマップ (2013), <https://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf>, 閲覧日2019-02-06.
- [5] 経済産業省 特許庁: 平成25年度特許出願技術動向調査—次世代二次電池— (2014), https://www.jpo.go.jp/shiryoku/pdf/gidou-houkoku/25_jisedai_battery.pdf, 閲覧日2019-02-06.
- [6] F. Aguesse, W. Manalastas, L. Buannic, J. M. Lopez Del Amo, G. Singh, A. Llordés and J. Kilner: Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal, *Appl. Mater. Interfaces*, 9 (4), 3808–3816 (2017).
- [7] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: A lithium superionic conductor, *Nature materials*, 10 (9), 682–686 (2011).
- [8] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, 1, 16030 (2016).
- [9] C. J. Leo, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari: Fast ion conduction in the Li-analogues of Nasicon, $\text{Li}_{1-x}(\text{Ta}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Al}(\text{PO}_4)_3$, *J. Mater. Chem.*, 12, 1848–1853 (2002).
- [10] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara: High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communications*, 86 (10), 689–693 (1993).
- [11] S. Ohta, T. Kobayashi and T. Asaoka: High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}(X=0-2)$, *J. Power Sources*, 196 (6), 3342–3345 (2011).
- [12] K. Ishiguro, Y. Nakata, M. Matsui, I. Uechi, Y. Takeda, O. Yamamoto and N. Imanishi: Stability of Nb-doped cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with lithium metal, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (10), A1690–A1693 (2013).
- [13] H. Yamada, T. Ito and R. H. Basappa: Sintering mechanisms of high-performance garnet-type solid electrolyte densified by spark plasma sintering, *Electrochimica Acta*, 220, 648–656 (2016).
- [14] K. Hayamizu, Y. Matsuda, M. Matsui and N. Imanishi: Lithium diffusion measurements on a garnet-type solid conductor $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ by using a pulsed-gradient spin-echo NMR method, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 70, 21–27 (2015).
- [15] C.-L. Tsai, V. Roddatis, C. V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans and O. Guillon: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interface modification for Li dendrite prevention, *Appl. Mater. Interfaces*, 8 (16), 10617–10626 (2016).
- [16] R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner: Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (41), 7778–7781 (2007).
- [17] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto and J. Akimoto: Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Chem. Lett.*, 40 (1), 60–62 (2011).
- [18] C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke and W. Weppner: Crystal chemistry and stability of “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” garnet : a fast lithium-ion conductor, *Inorg. Chem.*, 50 (3), 1089–1097 (2011).
- [19] H. Hyooma and K. Hayashi: Crystal structures of $\text{La}_3\text{Li}_5\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Nb, Ta), *Mat. Res. Bull.*, 23 (10), 1399–1407 (1988).
- [20] C. Bernuy-Lopez, W. Manalastas Jr., J. M. Lopez del Amo, A. Aguadero, F. Aguesse and J. A. Kilner: Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics, *Chemistry of Materials*, 26 (12), 3610–3617 (2014).
- [21] D. Rettenwander, G. Redhammer, F. Preishuber-Pflügl, L. Cheng, L. Miara, R. Wagner, A. Welzl, E. Suard, M. M. Doeff, M. Wilkening, J. Fleig and G. Amthauer: Structural and electrochemical consequences of Al and Ga cosubstitution in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes, *Chemistry of Materials*, 28 (7), 2384–2392 (2016).
- [22] L. Buannic, B. Orayech, J.-M. López Del Amo J. Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner and A. Llordés: Dual substitution strategy to enhance Li^+ ionic conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte, *Chemistry of Materials*, 29 (4), 1769–1778 (2017).
- [23] L. Pinsard-Gaudart, V.-C. Ciomaga, O. Dragos, R. Guillot

and N. Dragoe: Growth and characterization of Li_xCoO_2 single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 334 (1), 165–169 (2011).

- [24] S. Uthayakumar, M. S. Pandiyan, D. G. Porter, M. J. Gutmann, R. Fan and J. P. Goff: Crystal growth and neutron diffraction studies of Li_xCoO_2 bulk single crystals, *Journal of Crystal Growth*, 401, 169–172 (2014).
- [25] K. Kataoka and J. Akimoto: Lithium-containing garnet crystal body, method for producing same, and all-solid-state lithium ion secondary battery, WO2016017769A1 (2015).
- [26] K. Kataoka, H. Nagata and J. Akimoto: Lithium-ion conducting oxide single crystal as solid electrolyte for advanced lithium battery application, *Scientific Reports*, 8, article no. 9965 (2018).
- [27] K. Kataoka and J. Akimoto: High ionic conductor member of garnet-type oxide $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$, *ChemElectroChem*, 5, 2551–2557 (2018).
- [28] J. Akedo, A. Nakano, J. Park, S. Baba and K. Ashida: The aerosol deposition method, *Synthesiology English edition*, 1 (2), 121–130 (2008).

執筆者略歴

片岡 邦光 (かたおか くにみつ)

2004年東京理科大学工学部工業化学科卒業、2010年筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻博士後期課程修了、2004年から2010年まで産総研技術研修生、2009年から2010年より日本学術振興会特別研究員、2011年産総研特別研究員、2012年より産総研任期付研究員、現在同研究所先進コーティング技術研究センターエネルギー応用材料研究チーム主任研究員、現在に至る。専門は結晶学。この論文では、前駆試料の焼結棒の作成、単結晶育成、結晶構造解析、電気化学測定を担当し、論文の執筆も担当した。



赤尾 忠義 (あかお ただよし)

1994年岡山大学工学部精密応用化学科卒業、1996年岡山大学大学院工学部精密応用化学専攻修了、1996年から2005年まで電池製造企業にてニカド電池・ポリマー電池開発等に従事、2005年から2014年までベンチャー企業にて高出力電池開発・電池製造工程改善・電池製造工程立上げ等に従事、2014年より技術コンサルタントとして独立、2017年より産総研招聘研究員、現在に至る。この論文では、AD法による電極成膜を担当した。



永田 裕 (ながた ひろし)

2004年岐阜大学大学院工学研究科応用精密化学専攻博士前期課程修了、2015年岐阜大学から論文博士制度により博士(工学)授与、2004年から2017年まで化学メーカーや自動車部品メーカー等にて材料開発に従事、2017年産総研特別研究員、2018年より産総研先進コーティング技術研究センターエネルギー応用材料研究チーム主任研究員、現在に至る。専門は二次電池。この論文では、対称セルの作製を担当した。



永井 秀明 (ながい ひであき)

1993年通商産業省工業技術院北海道開発工業試験所(現産業技術総合研究所)入所、1993年九州大学大学院博士(工学)取得、2015年より産総研先進コーティング技術研究センターエネルギー応用材料研究チーム主任研究員、現在に至る。専門は材料化学(セラミックス、半導体)、熱物性計測。この論文では、前駆試料の焼結棒の作成に関する部分について助言、担当をした。



秋本 順二 (あきもと じゅんじ)

1990年東京大学大学院理学系研究科博士課程鉱物学専攻修了、同年工業技術院化学技術研究所入所、2015年より産総研先進コーティング技術研究センターエネルギー応用材料研究チーム長、現在に至る。専門は電池材料酸化化合物。この論文では、単結晶育成、電気化学測定に関する全体のとりまとめ、監修を担当した。



明渡 純 (あけど じゅん)

1984年早大理工学部応用物理学科卒、1988～1991年同理工学部助手をへて、1991年通商産業省工業技術院機械技術研究所入所、2001年産総研グループ長。2015年から先進コーティング技術研究センター長、工学博士。大学時代に光磁気記録、光センサーの研究で材料開発からデバイス開発まで幅広く関わり、バーコードリーダーを製造するベンチャー企業で商品開発も手がける。機械技術研究所入所後、1994年頃から現在の研究(AD法)を着想。2002年から5年間、NEDOナノテクノロジープログラム・プロジェクトリーダー。この論文ではAD法による電極成膜に関する全体のとりまとめ、監修を担当した。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント (小原 春彦:産業技術総合研究所)

全固体リチウム二次電池の実現に向けて、酸化物単結晶を用いた電解質、AD法を用いた電極形成という独自性の高い研究を紹介しており、シンセシオロジー論文としての価値は高いものと考えます。

コメント (牧野 雅彦)

リチウム二次電池への社会的な需要は今後も増々増大していくことと思います。著者らが目指す「IoT、ウェアラブル、医療用」への用途拡大にとって、この論文で開発された技術はその根幹をなすものと期待できます。この論文では、ガーネット型リチウム固体電解質の単結晶の育成について苦勞したことが詳細に記述されており、シンセシオロジー論文として適切であり、貴重な情報を含んでいると判断します。

議論2 酸化物系全固体リチウム二次電池への期待と研究開発課題

コメント (小原 春彦)

競合技術の硫化物系固体電解質については、安全性の問題を指摘するなど、分野外の読者からすると現在多くの企業、研究機関が開発に取り組んでいる硫化物系の全固体リチウム二次電池が危険である、という過度の懸念を抱かれる可能性があります。酸化物との比較の仕方など、論文の表現の配慮をすべきかと思われます。

回答（片岡 邦光）

硫化物系全固体電池を批判しているわけではなく、学会、論文等でも硫化物系固体電解質の水分と反応して硫化水素ガスが発生する問題は長年議論されており、もはや全固体リチウム二次電池の研究者、開発者の中では、なかば常識的な部分です。しかし、大面積化が可能であり、界面形成に優れる硫化物系全固体リチウム二次電池を先行して実用化する動きはあり、各研究機関、各企業で、材料としては水分反応で硫化水素ガス発生を防げないため、パッケージングなどを工夫することで研究開発を行っているのが現状です。一方で酸化物系全固体リチウム二次電池では、硫化物系のような安全性の関する問題がないのも、全固体リチウム二次電池の研究者、開発者なかではなかば常識的となっております。

コメント（小原 春彦）

一般的に FZ 法は、るつぼが使えないような結晶成長に適用されていますので、大型単結晶育成には大きなギャップがあるように思われます。もし大型多結晶育成への手がかりが得られていれば、可能な範囲で記載されると説得力が増すものと思われます。

回答（片岡 邦光）

大型化に関しては我々が出願している WO2016017769A1 の公開特許では、イリジウムるつぼを使用することでチョクラスキー法（CZ 法）によるガーネット型固体電解質の大型単結晶育成の証拠を提出しております。その事実を踏まえて、以下の文章を追記しました。

実際に我々の公開特許でイリジウムるつぼを使用した CZ 法による単結晶の引き上げ例もある

コメント（小原 春彦）

「従来報告されているガーネット型リチウム固体電解質と結晶構造内でのリチウムの配列が異なる」と記載されています。なぜ、そのような結晶構造になったのか、物性（導電率など）にどのような影響を与えているのか、といった考察が加わると良いと思います。

回答（片岡 邦光）

なぜそのようにリチウム配列が変化したのかは、まだわかっておりません。回折データ量の多い単結晶を利用した中性子回折により本来あるべき結晶構造が確認できた可能性もあります。解釈の問題もありますが、本結果で得られた結晶構造は、従来ガーネット型結晶構造よりもリチウム間距離が短くなっており、その結果イオン導電率が向上したとも考えられます。

以上のことから、以下の文章を追記しました。

従来報告されているガーネット型結晶構造は 24d サイトにリチウムが占有しているのに対して、我々の結晶構造解析結果からは 24d サイトが 4 つ分裂した 96h サイトを占有していた。その結果、従来報告されているガーネット型結晶構造よりもリチウム間距離が短くなり、リチウムイオン導電率の向上に繋がったと考えられる。

コメント（小原 春彦）

「単結晶を用いることで、ガーネット型リチウム固体電解質の課題であった内部短絡の問題は解決できた」と記載されています。粒界が無いので、デンドライトができないのは自明のように思われます。あるいは根本的に単結晶を使うことによりデンドライト成長を抑制できるメカニズムなどがありますでしょうか。

回答（片岡 邦光）

自明のように思われますが、これは自明ではなく現在でも議論されているテーマです。デンドライトの成長は粒界のあるなしに関係なく生じる現象であるとする報告もあります。しかしながら今回の我々の結果から、単結晶固体電解質ではデンドライトを抑制することができました。一つの要因に図 4 に示すように、単結晶の表面が平坦であるため均質にリチウム金属が析出するためであると考えられます。実際に表面が荒れた単結晶固体電解質ではデンドライトが成長して、単結晶固体電解質が割れるという現象も確認しております。

議論3 AD法を用いる常温接合技術への期待

コメント（小原 春彦）

AD 法を用いる常温接合技術が、難しかった一体焼結の課題を解決する、と記載されていますが、界面抵抗や拡散の防止など、課題が解決しているかどうか客観的に判断できません。何か課題解決のエビデンスはありますか？

回答（片岡 邦光）

AD 法は常温製膜技術であるため、加熱によるプロセスを必要としません。一体焼結法ですと、必ず焼結させるために加熱が必要とあります。加熱を要すると、異種固体界面では相互的に熱拡散が生じるため、異相ができる可能性が高いです。一方で、AD 法が常温で製膜できる技術であるということが、何よりのエビデンスになると思います。

議論 4 「IoT、ウェアラブル、医療用」への用途拡大

コメント（牧野 雅彦）

「研究目標と社会のつながり」については技術的な記述に偏っており、図 2「リチウム二次電池の現状と将来展望の俯瞰図」に見られる「高安全性化」「長寿化」「耐環境性」や「用途：IoT、ウェアラブル、医療用」についてこの論文で言及されてはいかがでしょうか？ 医療用の二次電池は社会からの期待が大きいかと思います。

回答（片岡 邦光）

以下の文を追記しました。

酸化物系全固体リチウム二次電池は硫化物系全固体リチウム二次電池と比較して、大面積化などが必要である高容量化や高出力化は、まだまだ難しいものの、高安全性、長寿命化、耐環境性に優れると考えられており、使用用途としてはそれらの特性を活かした、小型全固体リチウム二次電池により物のインターネットとよばれる IoT 用途や、ウェアラブル用途、医療用途を目指すべきであると考えている。