

無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻応用化学分野 教授 辰巳 砂 昌弘

要 旨 高安全性と高エネルギー密度を兼ね備える次世代エネルギー貯蔵デバイスとして、無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池が注目されている。本稿では、これまで開発してきたガラス系固体電解質、非晶質電極活物質を用いた全固体電池について紹介し、今後の展望を述べる。(本稿は、2017年12月1日に開催された弊社主催「第3回蓄電池ユーザーズミーティング」での、特別講演を基に構成したものです)。

本日は主に、私どもの研究室で取り組んでいる無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池についてお話しする。無機固体電解質には酸化物系、硫化物系があり、それらが今どのような状況かをお話しする。

まず、なぜ今全固体電池か、改めて簡単に紹介する。また、無機固体にはガラスと結晶があるが、私どもはガラスに着目してきたので、ガラス系材料を用いた全固体リチウム電池の概要をお話しする。

全固体化には、現在のリチウムイオン電池そのものを全固体化する流れと、新しい次世代電池、例えば全固体リチウム硫黄電池のような流れがある。最後にそれらの展望について触れたい。

1. 無機固体電解質を用いた全固体電池の メリットと研究動向

Cool Earth 50 の頃から、蓄電池に関しては、文部科学省、経済産業省入り乱れて国のロードマップが作成されてきた(図1)。現在はリチウムイオン電池が少し進化していて、スマートフォンに使われるような小さな電池ならば300Wh/kg近いエネルギー密度があるが、車載用ではまだ200Wh/kgにも達していない。それを500Wh/kg以上にしないと自動車用では使えないため、次世代蓄電池が要するという話になっている。

その中の一つが全固体電池である。ただし、全固体そのものはエネルギー密度を上げるのには何の役にも

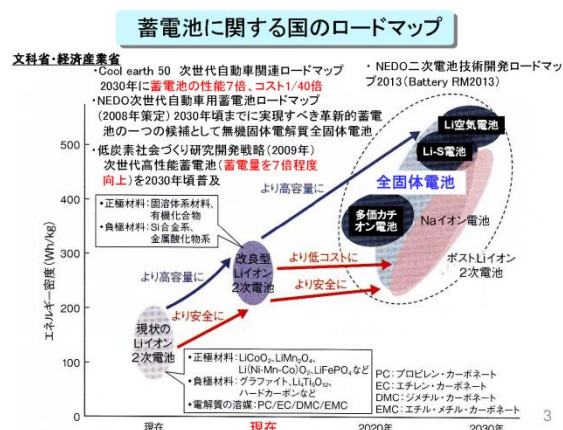


図1 蓄電池に関する国のロードマップ

立っていない。固体電解質を用いるからではなく、活物質が変わることでエネルギー密度は上がる。ではなく、“全固体でエネルギー密度が上がる”と言われるのか。

リチウムイオン電池が全固体化される、つまり電解液が無機の固体電解質になることで一番重要なのは、リチウムイオン輸率が1になる、シングルイオン伝導になるという点、そして流動しないという点である。

全固体化のメリットは、まず安全性、信頼性の飛躍的向上である。もちろん難燃性もあるが、固体は電解液に比べて反応性が圧倒的に低く、反応がそれほど起きないので、制御すればかなり良好な界面ができる。しかもアニオンが動かないので反応がシンプルで、うまく作れば理想的な可逆性の高い電池ができる。電池を大きくすると安全性の問題が出てきて、余分なアタ

ッチメントがいろいろ必要になるが、全固体化することでそれらを省くことができる。

つぎは画期的高エネルギー密度化である。今、電気自動車では小さな電池をたくさんつないで使うことが主流になっていて、例えば通常のリチウムイオン電池を何百個とつないで何百ボルトを得ている。全固体の場合、流動性がないので、正極、電解質、負極を100層積層すれば何百ボルトの電池ができる。つまり、パッケージでエネルギー密度を上げることができる。また、電解液は流動するので基本的に1種類しか使えないが、固体ならば正極に適した酸化安定性の高いもの、負極に向いているもの、セパレーターは短絡しにくいものと使い分けることで、高電圧の電池を構築することができる。さらに、今は使いこなせていない材料、例えば金属リチウムや単体硫黄など、高容量の電極活物質を使える可能性があり、革新的蓄電池を全て全固体で実現できる可能性がある。

最後は、画期的高出力化である。昨年、トヨタと東工大が発表した論文では、電解液の約2倍の導電率を持つ固体電解質が開発されたとある。これまでも、電解液と同等のガラスセラミックや結晶はあったが、それを超えた。同時にさまざまな電池系の中には、1000Cといった大出力も実証された。ラゴンプロットでは、パワー密度もエネルギー密度も、スーパーキャパシタやあらゆる次世代電池の上をいく全固体電池が示されて注目されている（図2）。

最近10年間の特許出願状況を見ると、この5～6年の間に、硫化物型の全固体電池に関する出願数が非常に増えている。硫化物型の全固体電池は日本がリードしており、2013年の特許庁の調査では、圧倒的に日本企業からの出願が多かったが、昨年くらいから海外での取組が急増していて、状況は変化している。

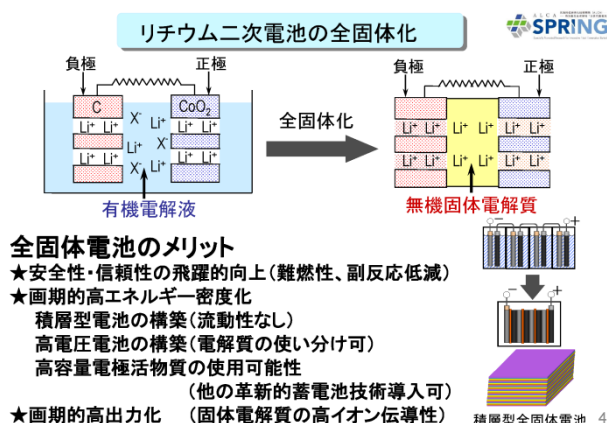


図2 リチウム二次電池の全固体化

2. 無機ガラスベース固体電解質と それを用いた全固体リチウム電池

酸化物系の無機固体電解質で、今非常に研究が活発なのは、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)系である。リチウム金属に対する安定性が高い。 Li_3BO_3 - Li_2SO_4 系は、酸化物系では難しい活物質との界面を室温で作ることができる。

硫化物系では $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)が有名で、電解液と同等の10のマイナス2乗の導電率がある。アルジロダイト($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$)も世界的に注目されている材料で、室温で10のマイナス3乗の導電率がある。

私どもの研究室では、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS(70:30))や $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ といったガラスの加熱によってセラミック化するプロセスに取り組んでいる。LPS(70:30)は、ガラスでは導電率は低いものの結晶化に伴って高くなり、焼結で10のマイナス2乗まで到達する（図3）。

リチウムイオン伝導性無機固体電解質材料			
Composition	Conductivity at 25 °C (S cm ⁻¹)	Classification	Reference
$\text{Li}_7\text{Al}_3\text{Ti}_{12}(\text{PO}_3)_3$	7×10^{-4}	crystal (NASICON)	Aono, Imanaka, Adachi, 1990
$\text{Li}_{1.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$	1.4×10^{-3}	crystal (perovskite)	Inaguma, Ito, 1994
Li-La-Zr-O_2	3×10^{-4}	crystal (garnet)	Murugan, 2007
$50\text{Li}_2\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_2\text{BO}_3$	4.0×10^{-6}	glass	Tatsumisago, Minami, 1987
$90\text{Li}_2\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$	1.0×10^{-5}	glass-ceramic	Tatsumisago, Hayashi, 2014
$\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{N}_2\text{O}_{4.6}$ (LIPON)	3.3×10^{-5}	amorphous (thin film)	Yu, 1997
$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.65}\text{Ti}_{1.65}(\text{PO}_3)_3$	1.3×10^{-3}	glass-ceramic	Fu, 1997
$\text{Li}_{1.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.11}\text{Cl}_{0.3}$	2.5×10^{-2}	crystal	Kanno, TOYOTA, 2016
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)	1.2×10^{-2}	crystal	Kanno, TOYOTA, 2011
$\text{Li}_{1.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$	2.2×10^{-3}	crystal	Kanno, 2001
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	1.3×10^{-3}	crystal (argyrodite)	Boulinau, 2012
$30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{S}_2 \cdot 44\text{LiI}$	1.7×10^{-3}	glass	Wada, 1983
$50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}_4$	1.6×10^{-3}	glass	Hayashi, Tatsumisago, 2013
$63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$	1.5×10^{-3}	glass	Takada, Kondo 1992
$57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_2\text{SiO}_4$	2.0×10^{-3}	glass	Tatsumisago, Minami, 1995
$70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$	1.6×10^{-4}	glass	Kennedy, 1990
$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	1.7×10^{-2}	glass-ceramic	Hayashi, Tatsumisago, 2005 IDEMITSU, 2010
$\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$	1.3×10^{-3}	glass-ceramic	Hayashi, Tatsumisago, 2003

図3 リチウムイオン伝導性無機固体電解質材料

全固体電池を作るときの基本形が薄膜電池である。歴史も古く、何十万サイクルと動くものもある。しかし、エネルギーを貯めるのは活物質なので、活物質が薄膜では自動車は動かさない。活物質を密に詰め込んだリチウムイオン二次電池のような構成にするには、活物質と固体電解質の粒子を配合した複合体にする必要がある。

一般に固体と固体との界面は、固液界面のように簡単に作る事ができないが、例えばコバルト酸リチウムの粒子とLPS(70:30)のガラスセラミックを配合してコールドプレスすると、それだけで界面ができ、LPSだけのプレスでは10のマイナス3乗の導電率が出る。

この現象を東レリサーチセンターで分析したところ、紛体粒子をプレスしただけで、粒界がほとんど見えなくなることが分かった（図4）。

酸化物系のLLZの場合、1200℃で焼結すれば、10のマイナス4乗から3乗近い導電率を示すが、室温でプレスしただけでは粒界だらけで測定すらできない。これが、固体電解質に硫化物系が選ばれる理由である。

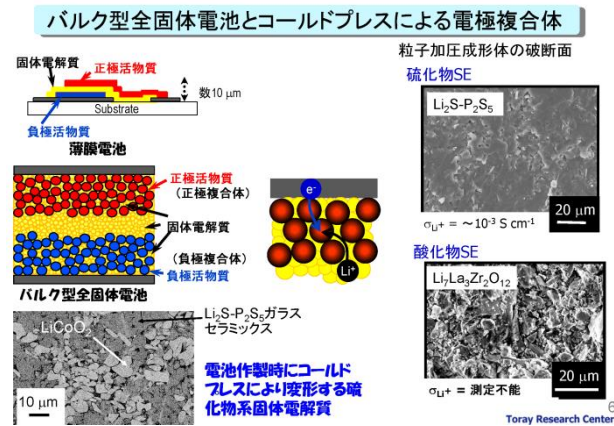


図4 バルク型全固体電池とコールドプレスによる電極複合体

私たちは、現在、JSTの先端的低炭素化技術開発一次世代蓄電池（ALCA-SPRING）の全固体電池チームとして活動しているが、全固体電池の開発の方向性として二つの流れがある。

一つは体積エネルギー密度重視の、例えば全固体リチウムイオン電池で、高電位の酸化物系の正極を使う。エネルギー密度を上げるために、活物質の割合をいかに増やすかが重要な課題である。

もう一つは重量エネルギー密度重視の、例えば全固体リチウム硫黄電池である。固体電解質が硫化物系なので、全て活物質にしてしまう、つまり固体電解質と活物質を一体化する方向で開発に取り組んでいる。

この取り組みは酸化物系にも適用することができ、全固体電池の一つの姿になると考えている（図5）。

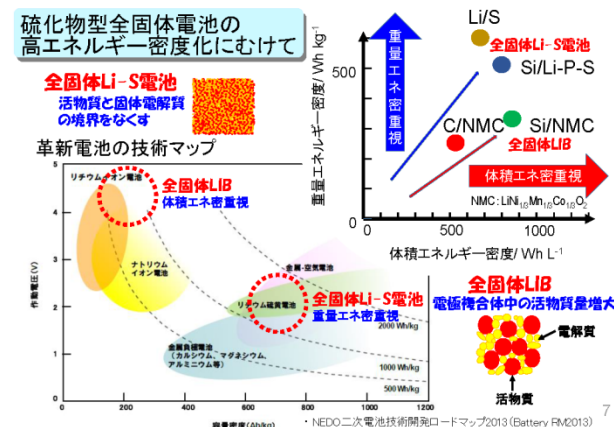


図5 硫化物型全固体電池の高エネルギー密度化にむけて

3. 硫化物系固体電解質の液相合成とリチウムイオン電池の全固体化

3-1. 硫化物系固体電解質の液相合成

硫化物系固体電解質は、実験室レベルでは固相反応や融液の急冷で作られているが、これでは大量合成は難しい。例えば、硫化リチウムと硫化リンを、サスペンション系か溶液系かで反応させるといった液相合成が有望で、急速にこの研究が発展してきている（図6）。アルジロダイト型電解質がエタノールに溶けるので、一例として紹介する。

有機溶媒を用いた硫化物系固体電解質の液相合成

難溶(懸濁液)系 硫化物系固体電解質が溶媒に溶解しない系

- ・テトラヒドロフラン & Li_2PS_4 1) Z. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 975.
- ・1,2-ジメトキシエタン & $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 2) S. Ito et al., *J. Power Sources*, **271** (2014) 342.
- ・アセトニトリル & $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 3) E. Rangasamy et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 1384.

溶解(溶液)系 硫化物系固体電解質が溶媒に溶解する系

- ・溶解・再析出 事前に別の手法で電解質自体を合成
- ・エタノール & $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br) 4) S. Yubuchi et al., *J. Power Sources*, **293** (2015) 941.
- ・メタノール & $\text{Li}_4\text{SnS}_4\text{-LiI}$ 5) K. H. Park et al., *Adv. Mater.*, **28** (2016) 1874.
- ・液相法のみを用いた合成 原料からの合成
- ・N-メチルホルムアミド & Li_2PS_4 6) S. Teragawa et al., *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 5059.
- ・テトラヒドロフラン & $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br) 7) 由利ら, 第57回電池討論会, 1G09 (2016).
- ・エタノール

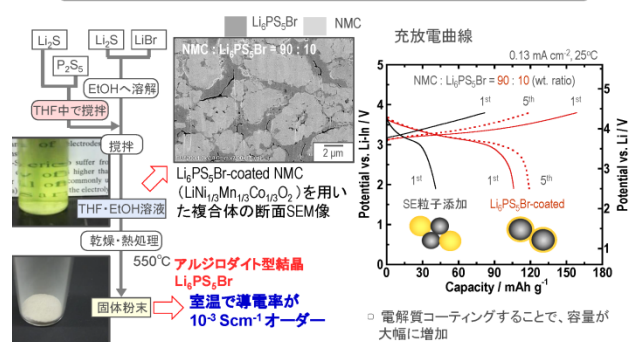
実用性の高い合成方法として注目を集めている

8

図6 有機溶媒を用いた硫化物系固体電解質の液相合成

硫化リチウムと硫化リンをテトラヒドロフラン (THF)のサスペンション系で反応させてLPSを作り、そこに硫化リチウムと臭化リチウムのエタノール溶液を加えると透明な溶液が得られる。乾燥固化して焼成すると、室温で導電率が 5×10 のマイナス3乗を超える固体電解質の粉末粒子が得られる。あるいは、この溶液を活物質粒子にコーティングして使用する（図7）。

液相法を用いた高イオン伝導性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 電解質のコーティング



液相法による電解質コーティングは全固体電池の高容量化に有用

9

図7 液相法を用いた高イオン伝導性 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 電解質のコーティング

通常、粒子として配合しただけでは、固体電解質を30%程度まで添加しないと電池として動作しないが、活物質粒子にコーティングして圧粉成形した複合体を用いると、固体電解質が10%でも動作する。液相法による電解質コーティングは、全固体電池のエネルギー密度を上げるのに有効な手段である。

電解質粒子を配合した正極とコーティング粒子を用いた正極で、ラマンマッピングによる反応分布解析を行った結果、粒子を配合した正極では充電深度の低い部位があるのに対して、コーティング粒子の正極には充電深度の低い部位が少なく、均一な充放電が達成できていることが分かる（図8）。

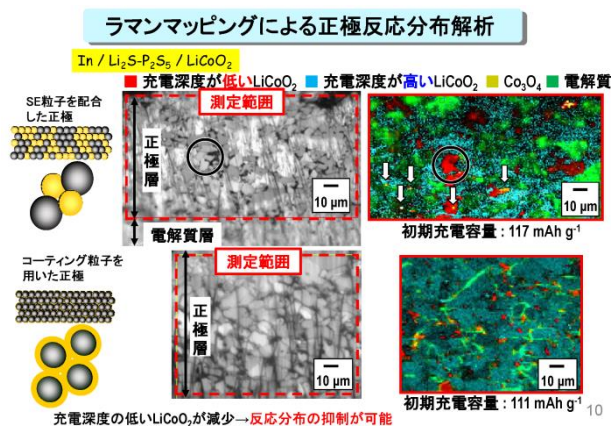


図8 ラマンマッピングによる正極反応分布解析

3-2. リチウムイオン電池の全固体化

ホウ酸リチウムと硫酸リチウムから成る固体電解質を用いた系で電池セルを作製し、酸化物型全固体電池として作動することを確認した。一般に酸化物の場合、室温でプレスしただけでは良好な界面はできないが、逆に良好な界面さえできれば、電池として動作する。導電率が高くても、成形性が良くなければ電池として動作しない。三元系(NMC系) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ を活物質

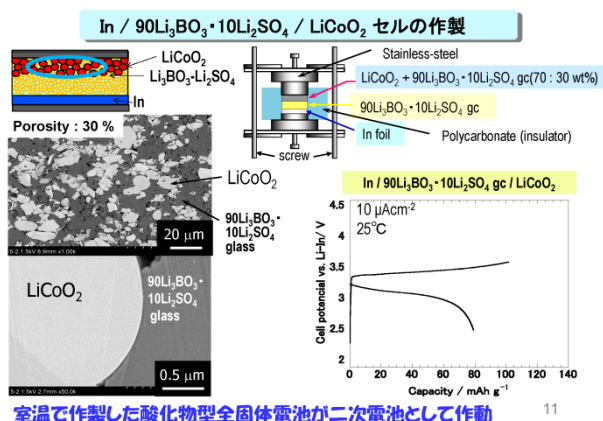


図9 In/ $90\text{Li}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4$ /LiCoO₂ セルの作製

として使った電池においても、ホウ酸リチウムと硫酸リチウムに炭酸リチウムを加えると、電解質の導電率は少し下がるが成形性が上がり、電池特性は向上する（図9）。

この発展系として、コバルト酸リチウムと硫酸リチウムを激しくメカノケミカルに反応させて一体化し、新規正極活物質を開発した。電子伝導性、イオン伝導性を兼ね備えた100%活物質である（図10）。

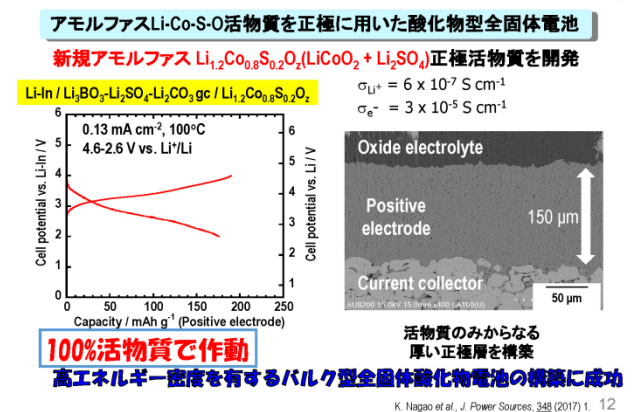


図10 アモルファスLi-Co-S-O活物質を正極に用いた酸化物型全固体電池

高分解能TEM観察から、新規正極活物質はアモルファスで、立方晶のコバルト酸リチウムのナノ粒子が析出している。この立方晶のコバルト酸リチウムは活物質としては機能せず、充放電時の変化もない（図11）。

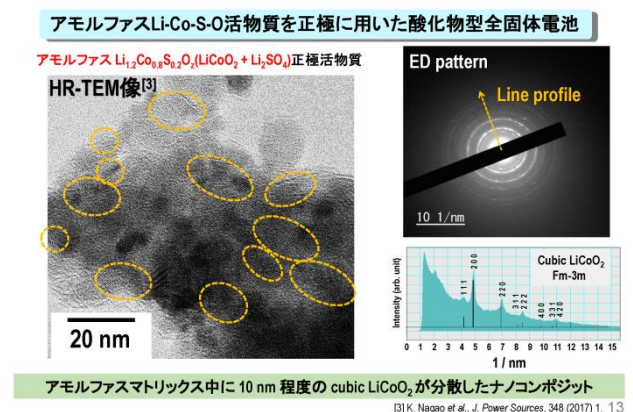


図11 アモルファスLi-Co-S-O活物質を正極に用いた酸化物型全固体電池

4. 全固体リチウム—硫黄系電池の高容量化

硫黄は非常に大きな容量を持ち、安価で無毒だが、電解液を用いると多硫化物が溶け出して可逆性が低下す

る。一方固体では、硫黄とナノカーボンで電解質を複合化すると、200 サイクル程度は可逆に作動する。硫黄でも、硫化リチウムでも動作し、先述のコバルト酸リチウムに比べれば電位は低い、容量は圧倒的に大きい。

通常硫黄の含有量は25wt%程度で、50wt%まで増大すると動作しないが、ミリング時に少し温度を上げて硫黄が融解する条件にすると、複合体重量が半分になっても1000mAh/g以上で動作する(図12)。

充放電過程の正極の構造を、高分解能 TEM で観察すると、放電で硫化リチウムの微結晶が消失してアモルファス化し、充電でまた多硫化物や硫化リチウムの微結晶が生成するという構造変化を繰り返す(図13)。

この系に、ヨウ化リチウムを少し加えると、イオン伝導性が飛躍的に向上し、2C 動作でも900mAh/gの容量で2000 サイクル劣化しない正極となる(図14)。

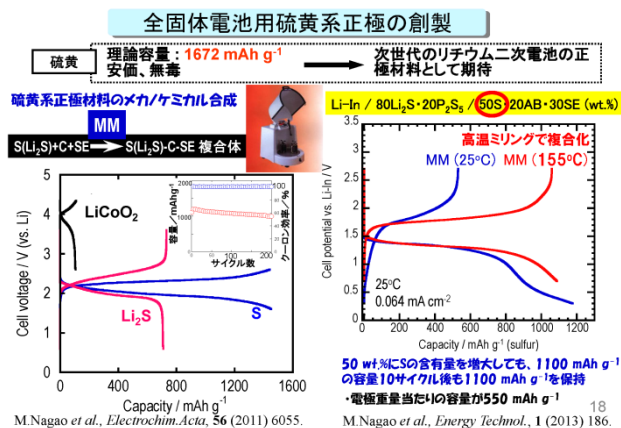


図12 全固体電池用硫黄系正極の創製

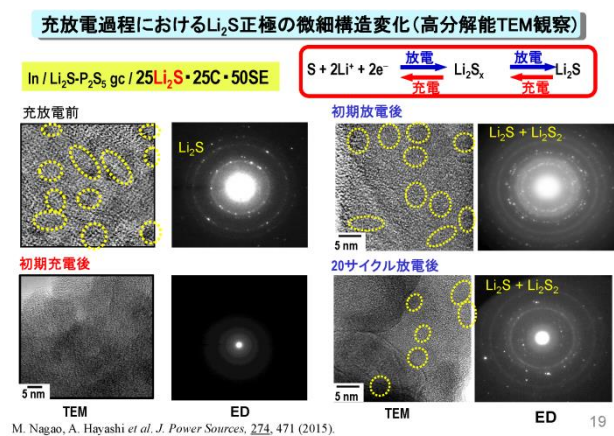
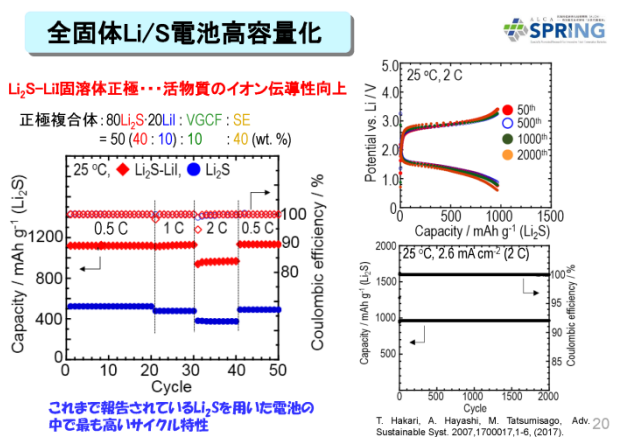
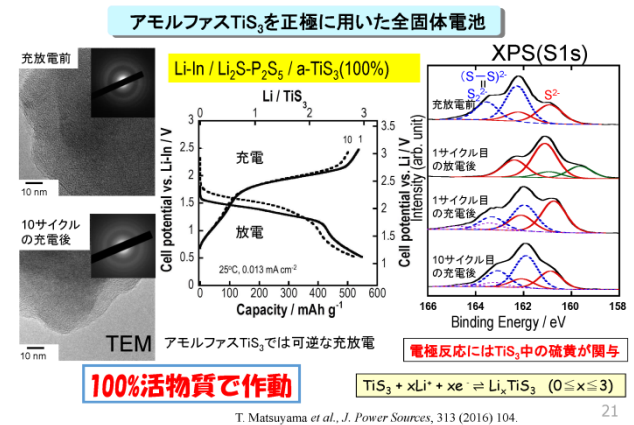
図13 充放電過程におけるLi₂S正極の微細構造変化(高分解能TEM観察)

図14 全固体Li/S電池高容量化

アモルファスのTiS₃のような多硫化遷移金属を正極に用いると、カーボンを使わなくても動作する。充放電でアモルファス構造に変化はなく、X線光電子分光(XPS)で、硫黄のレドックスが観測されている(図15)。同様の考え方から、遷移金属(Fe)、硫黄(S)、電子伝導やイオン伝導を担保する固体電解質(SE)、カーボン(VGCF)も入った系をミリングして、アモルファスのFe-S-SE-VGCF複合体を開発した(図16)。

図15 アモルファスTiS₃を正極に用いた全固体電池

鉄を含まない系(S-SE-VGCF)では容量は小さいが、鉄が入ることで容量が大きくなり、二硫化鉄と硫黄の合計容量を超える。つまり、固体電解質の部分も電池容量に寄与している(図17)。Fe-S-SE-VGCF複合体を正極に用いた全固体電池は、100°Cで充放電させることで容量が増大し、プラトーが明確になった(図18)。

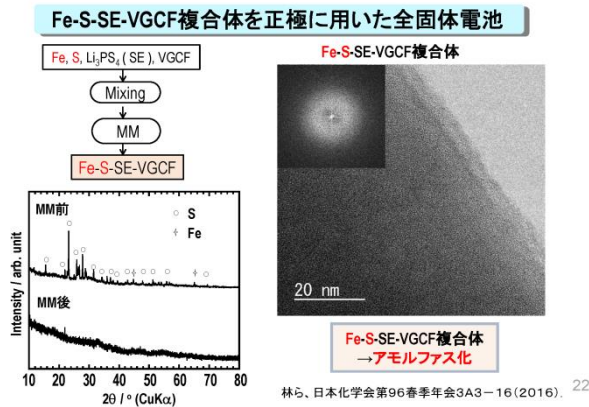


図 16 Fe-S-SE-VGCF 複合体を正極に用いた全固体電池

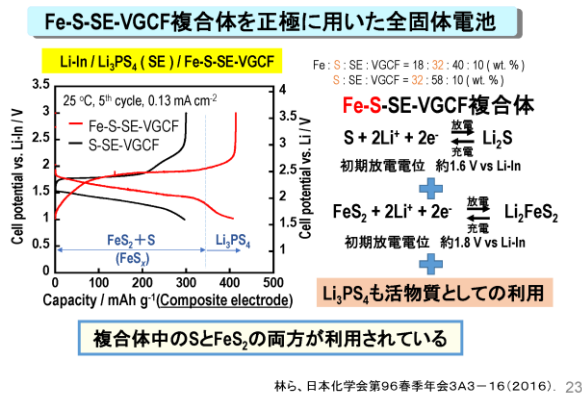


図 17 Fe-S-SE-VGCF 複合体を正極に用いた全固体電池

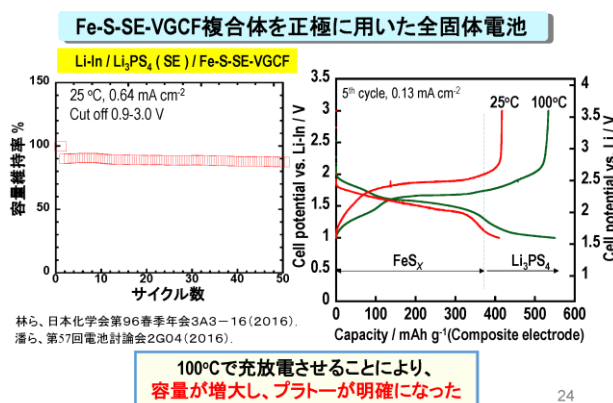


図 18 Fe-S-SE-VGCF 複合体を正極に用いた全固体電池

5. 全固体二次電池の今後の展望

JST の先端的低炭素化技術開発一次世代蓄電池

(ALCA-SPRING) の全固体電池チームでは、酸化物及び硫化物系の無機固体電解質に適した界面構築、材料プロセス、電池設計などの要素技術を、「硫化物型全固体電池」と「酸化物型全固体電池」の2つのサブチームに分けて研究している。その成果は、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) 側の「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」を実施している技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター (LIBTEC) へ橋渡しされ、最終的には企業からの実用化を目指している (図 19)。

個人の見解として、実用化が一番近いのは、車載用の硫化物型全固体電池で、あと5年が見込まれている。また、姿はまだはっきりしないが定置用や民生用の全固体電池についても、基礎研究でサポートしていきたいと思っている。

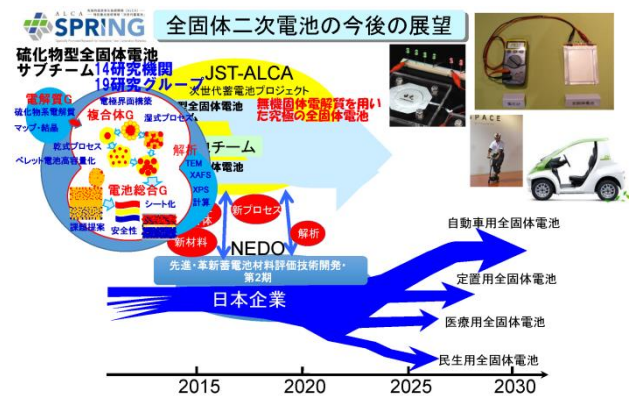
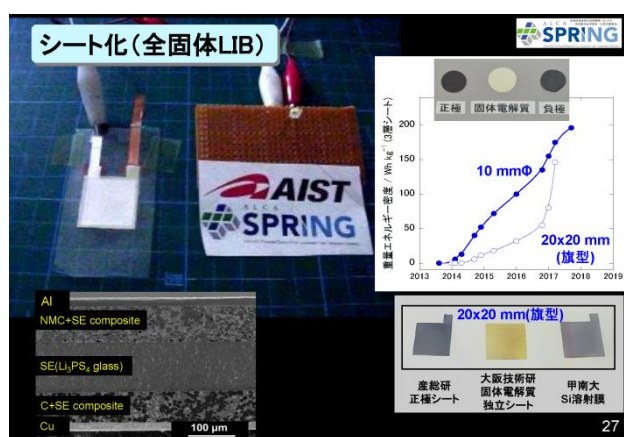
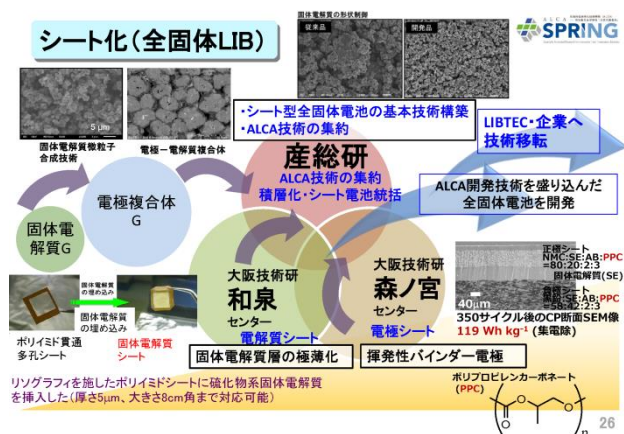


図 19 全固体二次電池の今後の展望

JST-ALCA-SPRING の話として、固体電解質シートについて触れておきたい。国立研究開発法人産業技術総合研究所や地方独立行政法人大阪産業技術研究所が、非常に薄いポリミド埋め込み型の固体電解質シートを作製し、これをバインダーレスの電極と積層して、電池にする取り組みを行っている (図 20)。例えば、NMC とカーボンから構成された数 cm 角の電池は、現時点でエネルギー密度が 200Wh/kg 程度まで上がってきている。シート状なので、切断などの加工も可能である (図 21)。



本日、一番申し上げたいのは、全固体電池は実用化したとしても、今後継続的に革新していかなければならない電池なので、ぜひ多くの人たちにこの分野に参加していただいて、ご協力をお願いしたいということである。

辰巳 砂 昌弘 (たつみ さご まさひろ)

大阪府立大学 大学院工学研究科

物質・化学系専攻応用化学分野

教授