

MeO

SMe

OTMS

Me

全固体電池の最前線

いま世界でどこまで進展しているか?

辰巳砂昌弘•林 晃敏

大阪府立大学大学院工学研究科

コカーなどの駆動電源や家庭用蓄電池などに用いるため、現在、大型リチウムイオン電池の研究がさかんに行われている。なかでも、負極、電解質、正極すべてが固体からなる全固体電池は、安全性と高エネルギー密度、長寿命を兼ね備えた究極の電池としてその開発が期待されている。その実現には、高いイオン伝導性を示す固体電解質の開発と、良好な電極・電解質固体界面の構築が鍵となる。本稿では筆者らの研究を中心に、全固体電池開発の最前線を紹介する。

次世代蓄電池として注目される全固体電池

地球温暖化抑制に向けた取り組みの一つとして、化石燃料を用いるのではなく、太陽光や風力などの再生可能エネルギーを利用する試みが加速している。一方で、得られた再生可能エネルギーを効率よく貯蔵する蓄電池は、低炭素社会実現に向けたキーデバイスとして研究開発が進められている。図1には、アメリカ電力中央研究所(EPRI)が作成した次世代の電力網「スマートグリッド」の概念図を示す¹〕。電力消費地において発電した電力を"地産地消"するだけでなく、電気自動車や家庭用蓄電池への電力貯蔵や、余剰電力を系統にもどすという電力の有効利用についての概念が示されている。これら移動体および定置用の中・大型蓄電池としては、軽量

たつみさご・まさひろ ● 大阪府立大学大学院工学研究科教授, 1980 年大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了, 工学博士, <研究テーマ>ガラス系機能性材料の合成と応用, <趣味>食べ歩き

はやし・あきとし ● 大阪府立大学大学院工学研究科助教, 1999 年 大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程修了, <研究テーマ>イオン伝導体の開発と電池への応用, <趣味>映画鑑賞 でエネルギー密度が大きいという特長をもつリチウムイオン電池が利用されつつある。リチウムイオン電池は日本ではじめて実用化された電池で、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛、電解質に有機電解液を用いている。2000年ごろは、日本の電池メーカーの小型民生用リチウムイオン電池の世界シェアは9割を超えていたが、近年は韓国、中国勢が台頭し、2011年第4四半期では、日本の電池メーカーが韓国メーカーにシェア1位の座を奪われてしまった²⁾.

電池のより一層の大型化,高エネルギー密度化に向けて, 革新的な蓄電池の開発が期待されているなかで,全固体電池 が注目されている。全固体電池は可燃性の有機電解液を不燃

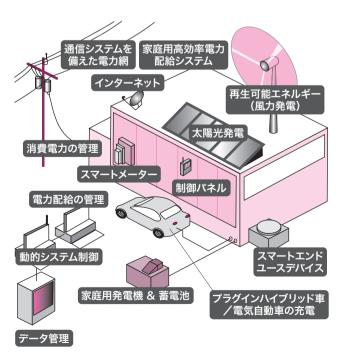


図1 スマートグリッドの概念図

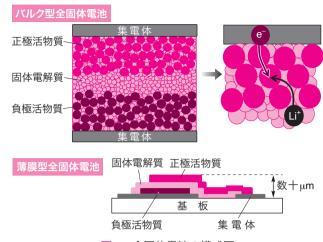


図2 全固体電池の模式図

性の無機固体電解質に置き換えた安全性の高い電池であり, 図2に示すように薄膜型とバルク型に大別することができ る. 薄膜型全固体電池では, 気相法*1 を用いて薄膜を積層 することにより、良好な電極-電解質間の固体界面接合を実 現している。薄膜電池はすでに実用化されており、40,000 サイクルの充放電を行ってもほとんど容量劣化が生じないこ とから、本質的に全固体電池がサイクル寿命に優れているこ とが実証されている3) 一方、微粒子を積層することによっ て作製されたバルク型全固体電池は、電極層に電極活物質を 多量に導入することによって電池容量を大きくできる特長が ある. バルク型全固体電池の実用化を図るためにはいくつも のハードルがあるが、とくに ①室温で高い導電率を示す固 体電解質の開発,②良好な電極-電解質固体界面の構築とい う二つのポイントがあげられる。バルク型電池では、電極層 内にもリチウムイオンの伝導経路としての固体電解質を用い ることから、粒子間の接触抵抗(粒界抵抗*2)も含めた導電率

が高く、電極活物質とのあいだで界面形成が容易な固体電解 質の開発が望まれている.

キーマテリアル開発の現状

全固体電池を実現させるためのキーマテリアルは、高いイ オン伝導性を示す固体電解質である。液もれや発火の危険性 がないため、安全性や信頼性の観点から、無機固体電解質を 用いた全固体電池が究極の形態であると考えられるが、流動 性のない無機固体において、その構成粒子であるイオンを高 速で伝導させるのは元来容易なことではない。まず無機固体 電解質は結晶とガラスに大別される。結晶性の材料では、欠 陥構造や層状構造、平均構造といった特殊な構造デザイン*3 がイオン伝導性を高めるうえで不可欠である。一方、ガラス 材料の場合は、導電率を増大させるためにはキャリアである リチウムイオン濃度を高めることが最も重要である. 無機固 体においては、格子を組む酸化物イオンや硫化物イオンが、 カチオンであるリチウムイオンの電荷を補償する対アニオン ということになるが、分極率のより大きなアニオンがリチウ ムイオンの伝導には有利である.酸化物系と硫化物系を比較 すると、一般に結晶とガラスのいずれにおいてもリチウムイ オン伝導性は分極率の大きい硫化物系のほうが高くなる。

表1に、現在電池に適用できると考えられている代表的 な酸化物系および硫化物系固体電解質を、その室温における 導電率とともに示す⁴⁾. バルク型全固体電池へ応用するため には、10⁻³ S cm⁻¹ 以上の導電率を示す電解質が望ましい。酸 化物結晶のなかには、ペロブスカイト型のLaosiLios4TiOs94 NASICON 型 の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, ガーネット型の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ のように室温で $10^{-4}\sim 10^{-3}\,\text{S cm}^{-1}$ の高い導電 率を示す系が知られている。酸化物系は大気安定性に優れる

用語解説

*1 気相法:気相から薄膜を作製する手法で、代表的な手法とし ては、真空蒸着法やパルスレーザー堆積法、スパッタ法などがある。 *2 粒界抵抗: 粒子間の界面で生じる抵抗. 粉末成形体の抵抗成 分としては、粒子内のバルク抵抗と粒子間の接触界面による粒界抵

*3 イオン伝導体の代表的な構造:空格子点を介してイオン伝導 が生じる欠陥構造〔代表例:安定化ジルコニア(酸化物イオン伝導 体)〕,層間にイオン伝導に有利な隙間をもつ層状構造〔代表例:β-アルミナ (ナトリウムイオン伝導体)〕、結晶格子中にイオンが占 めることができる同様なサイトが多数存在する平均構造〔代表例: α-AgI (銀イオン伝導体)]などがあげられる.

*4 過冷却液体:液体を固体化(結晶化)させずに冷却することに

よって得られる、粘度の高い液体状態のこと、過冷却液体が流動性 を失う温度がガラス転移温度であり、この温度以下ではガラス状態 となる.

*5 ボールミル処理 (ミリング処理):ボールミル装置を用いて固 体を微粉砕・混合する処理のこと、セラミック製の容器にセラミック ボールと固体粉末を投入し、容器を回転もしくは振動させることに よって、容器内壁とボールとの衝突により固体粉末が微細化される. *6 STEM-EELS 法:走査透過電子顕微鏡と電子エネルギー損失 分光法を組み合わせた分析法。薄膜試料を透過した電子を検出して 走査像を得るとともに、エネルギー損失分光を行うことで元素分析 も可能である。リチウムなどの軽元素についての分析が可能という 特徴をもつ.

	組成	室温導電率(Scm-1)	分 類		組成	室温導電率(Scm-1)	分 類	
	$La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$	1.4×10^{-3}	結晶(ペロブスカイト型)		$\mathrm{Li_{10}GeP_{2}S_{12}}$	1.2×10^{-2}	結晶	
	Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	$7 imes 10^{-4}$	結晶(NASICON型)		${\rm Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4}$	2.2×10^{-3}	結晶	
	$\mathrm{Li_7La_3Zr_2O_{12}}$	3×10^{-4}	結晶(ガーネット型)	硫化物系	$30 \text{Li}_2 \text{S} \cdot 26 \text{B}_2 \text{S}_3 \cdot 44 \text{LiI}$	1.7×10^{-3}	ガラス	
酸化	50Li ₄ SiO ₄ ·50Li ₃ BO ₃	4.0×10^{-6}	ガラス		$63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$	1.5×10^{-3}	ガラス	
物	Li _{2.9} PO _{3.3} N _{0.46} (LIPON)		アモルファス(薄膜)		$57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$		ガラス	
系					$70 \text{Li}_2 \text{S} \cdot 30 \text{P}_2 \text{S}_5$	1.6×10^{-4}	ガラス	
	$\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$	5.0×10^{-6}	アモルファス(薄膜)		$50 \mathrm{Li}_2 \mathrm{S} \cdot 50 \mathrm{GeS}_2$	4.0×10^{-5}	ガラス	
	$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46} \left(\text{PO}_4\right)_3$	1.3×10^{-3}	ガラスセラミックス		$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	1.0×10^{-2}	ガラスセラミック	
	${ m Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3}$	4.0×10^{-4}	ガラスセラミックス		$Li_{3.25}P_{0.95}S_4$	1.3×10^{-3}	ガラスセラミック	

表 1 代表的な酸化物系および硫化物系固体電解質の室温導電率

のが大きな特徴であるが、一方で粒界抵抗を低減するのが難しいというデメリットがある。また酸化物ガラスの導電率は、高いものでも $10^{-6}\,\mathrm{S\,cm^{-1}}$ とあまり高くない。酸化物系の全固体電池への利用については、 $\mathrm{Li_3PO_4}$ の一部を窒化した、通称 LIPON と呼ばれるアモルファス薄膜(表 1)がスパッタ法により作製されており、おもに薄膜電池の電解質として用いられている。

一方、硫化物系電解質はガラスを中心に開発が進められて

きた. $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 系などの二成分系や、そこに LiI や Li_3PO_4 を加えた三成分系において材料探索がなされ、室温で $10^{-3}\,\text{S}\,\text{cm}^{-1}\,\text{以上の導電率を示すガラスが得られている}$. ごく 最近では、 $1.2\times10^{-2}\,\text{S}\,\text{cm}^{-1}$ というきわめて高い導電率を示す $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 結晶も報告されている。また、ガラスを結晶 化させて得られるガラスセラミックスではとくに $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系が高い導電率を示し、その導電率は析出する際の結晶相に 大きく左右される.たとえば Li_2S を 70 mol %含むガラスか

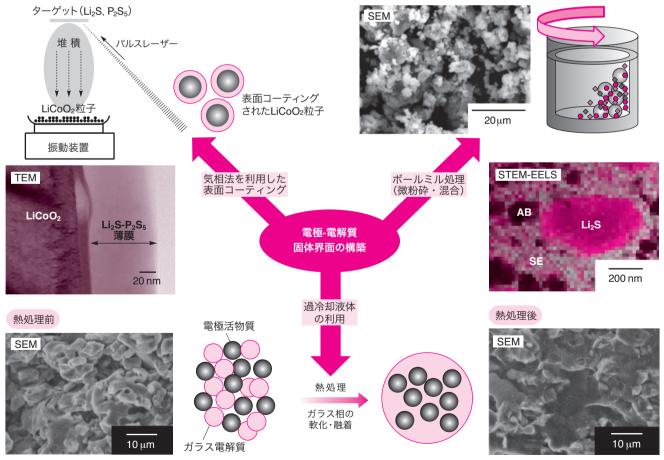


図3 電極-電解質固体界面構築に向けたアプローチ

らはLi₇P₃S₁₁結晶が析出し、熱処理条件を最適化することに よって室温で $1.0 \times 10^{-2} \, \mathrm{S \, cm^{-1}}$ の導電率が得られている.

現在、リチウムイオン電池に用いられている有機電解液の 室温導電率は $10^{-2} \, \mathrm{S \, cm^{-1}}$ オーダーであり、硫化物系固体電 解質においては、上記のように導電率の絶対値として電解液 に肩を並べる材料がすでに開発されている。 さらに、硫化物 電解質は電解液のように対アニオンの移動がなく、リチウム イオンのみが伝導に寄与するシングルイオン伝導体であるこ とを考慮すると、電池の作動を担うリチウムイオンの伝導度 は電解液を超えたといえる。 さらに、硫化物電解質は広い電 位域において電気化学的に安定であり、室温加圧のみで粒界 抵抗を大幅に低減できるなど、全固体電池へ応用するうえで 多くのメリットをもっている.

全固体リチウム電池開発の最前線

バルク型全固体リチウム電池は、図2に示したように、電 極層にリチウムイオン伝導パスとしての固体電解質を添加し て、電極活物質粒子との固体界面を積極的に構築する必要が ある。電子伝導性の低い電極活物質を用いる場合には、ナノ カーボンなどの導電剤を加えて電子伝導パスを形成する。電 極反応は電極-固体電解質界面で進行するため、電池を高性 能化するためにはその接触面積を増大させることが重要であ る. 図3にこれまでに筆者らが取り組んできた固体界面構築 のアプローチをいくつか示している。 気相法の一つであるパ ルスレーザー堆積法 (PLD法) を用いると、図中に示す断面 TEM 像より、LiCoO₂ 粒子表面にLi₂S-P₂S₅ 系電解質薄膜を 形成できる. この表面コート LiCoO₂ を電極層に用いた全固 体電池は、電解質微粒子を混合しなくても充放電可能である ことから、電極層内の活物質密度を増大させるうえで有効で ある5) また、過冷却液体*4を利用する方法もある。硫化物 ガラス電解質は200℃付近でガラス転移を示し、その温度 以上では過冷却液体となる. LiCoO₂ 活物質粒子と Li₂S-P₂S₅ 系ガラス粒子の混合体を SEM で観察すると粒界が見られる が、熱処理によってガラス相を液体化(軟化・融着)させたあ とのSEM像からは粒界が消えている様子が窺える⁶⁾. ほか にも、電極活物質粒子を固体電解質や導電剤と一緒にボール ミル処理*5 することによって、粒子の微粉砕と界面接触の増 大を同時に達成することができる. 具体的には、Li₂S活物 質と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質 (SE), 導電剤であるアセチレン ブラック (AB) の混合物に対して、遊星型ボールミル装置で ミリング処理を行うことによって、10 μm 以下の粒子が得ら

れた(SEM 像参照)。 さらにその粒子断面の STEM-EELS*6 のマッピングから、粒子内においては直径約 500 nm の Li₂S 活物質と直径約 100 nm の AB が SE 中に良好な固体界面接 触を形成しながら高分散していることが明らかになった7.

電池の高エネルギー密度化も重要である。それに向けて は、本質的に大きな理論容量をもつ電極活物質の適用が望ま れる. とくに硫黄活物質については S + 2Li⁺ + 2e⁻ ⇌ Li₂S の電気化学反応を生じ、硫黄重量あたり 1672 mAh g-1 の大 きな容量を示す次世代の正極材料として期待されている。ま た硫黄の放電生成物である Li₂S (理論容量:1170 mAh g⁻¹) は、リチウム含有正極であるため、リチウムを含有しない負 極との組合せが可能となり、負極の選択肢が広がるというメ リットがある. しかしながら、硫黄やLi₂S は絶縁体である ことや, 放電中に多硫化物が形成され有機電解液に溶解して しまうために, これまで硫黄の大きな理論容量を十分に利用 することができていなかった。その一方で、これらの活物質 を硫化物系固体電解質と組み合わせることによって, 室温で サイクル特性に優れた蓄電池として作動することが報告され ている^{7,8)}. ボールミル処理によって得られた Li₂S-AB-SE 複 合体(図3)を正極に用いた全固体電池について、室温におけ る充放電曲線を図4に示す7). 固体電解質層にはLi₂S-P₂S₅ 系ガラスセラミックスを, 負極には金属 In を用いて, 負極 /電解質/正極の三層を一軸プレスすることによって全固体 電池を作製した. Li₈S と AB と SE を乳鉢混合しただけの複 合体 (Li₂S + AB + SE, 赤) や Li₂S と AB をミリング処理し

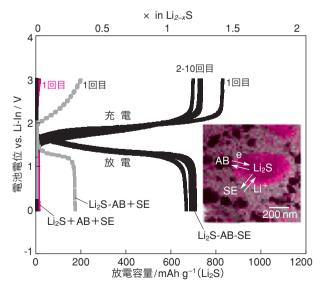


図 4 全固体リチウム電池 (In/Li₂S-P₂S₅/Li₂S) の 室温における充放電曲線

たものに SE を乳鉢混合した複合体($\text{Li}_2\text{S-AB} + \text{SE}$, 灰)に比べて,すべてをミリング処理して得られた $\text{Li}_2\text{S-SE-AB}$ 複合体(黒)を用いた全固体電池は高容量を示したことから,これら 3 種類の接触界面の増大が電池の高容量化につながったと考えられる。この全固体電池は, Li_2S 活物質重量あたり約700 mAh g^{-1} の容量を 10 サイクルのあいだ保持したが,全固体電池を実現するための課題はいまだ山積しており,活物質の利用率増大,電池のサイクル寿命およびレート特性(出力特性)の改善がとくに重要である。これらの課題を克服するためには,電極-電解質間の接触界面の増大はもちろん,電極活物質の体積変化を含めた固体界面で生じる反応挙動を解明して,界面において円滑な電荷移動反応を実現する材料の組合せを見いだす必要がある。

全固体電池で再び世界を牽引しよう

日本で誕生したリチウムイオン電池は,携帯電話などの小型民生用に関しては韓国メーカーの後塵を拝する状況となった.今後は,電気自動車やプラグインハイブリッド自動車,家庭用蓄電池などの中・大型蓄電池の大幅な需要の拡大が見込まれている.安全性と高エネルギー密度,長寿命を兼ね備

えた革新的蓄電池であるバルク型全固体電池の研究開発が、おもに日本の大学や企業において活発に進められているが、現状ではまだまだ基礎研究の段階である。ごく最近、筆者らは全固体リチウム電池だけではなく、全固体ナトリウム電池に関する研究を行い、これを室温で蓄電池として作動させることに成功した⁹⁾。ナトリウムはリチウムに比べて資源量が多く、産地偏在の懸念がないということから、大型蓄電池としての普及に対してはナトリウム蓄電池が有利であると考えられる。大型のリチウムイオン電池だけではなく、本稿で紹介した全固体電池が日本の地で実用化され、日本がもう一度、蓄電池分野で世界を牽引していけることを切願している。

参考文献

1) EPRI の Smart Grid Resource Center のホームページ (http://smartgrid.epri.com/). 2) WEDGE 編集部、WEDGE, **24**(5) 20 (2012). 3) Excellatron 社のホームページ (http://www.excellatron.com/index.htm). 4) A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electron. Mater. Lett., **8**, 199 (2012). 5) A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, J. Power Sources, **196**, 6735 (2011). 6) H. Kitaura, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, J. Mater. Chem., **21**, 118 (2011). 7) M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, ibid., **22**, 10015 (2012). 8) M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electrochim. Acta, **56**, 6055 (2011). 9) A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, Nat. Commun., **3**, 856 (2012).