

全固体電池チーム

安全、高出力を可能にする 固体電解質

蓄電池の需要拡大が期待されている中、より安全性の高い次世代電池の開発が求められている。大阪公立大学の辰巳砂昌弘学長率いる硫化物型全固体電池サブチームと物質・材料研究機構の高田和典研究拠点長率いる酸化物型全固体電池サブチームでは、電解質を固体にすることで大容量、高出力かつ安全な全固体電池の開発を進めている。

辰巳砂 昌弘 Tatsumisago Masahiro

大阪公立大学 学長
ALCA-SPRING全固体電池チーム・リーダー兼硫化物型全固体電池サブチーム・リーダー

高田 和典 Takada Kazunori

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 拠点長
ALCA-SPRING酸化物型全固体電池サブチーム・リーダー

温度変化に強く性能が安定 イオンの移動速度に課題

小型、軽量で高出力なリチウムイオン電池(LIB)はスマートフォンや電気自動車(EV)にも採用されるなど、いまや私たちの社会には欠かせない存在だ。一方で、正極・負極との間を満たす電解質に可燃性の液体を使っており、バッテリーが高温になったり内部でショートが起きたりすると、発火する恐れがある。カーボンニュートラル実現に向け、今後はより大規模、大容量の蓄電池が必要になると考えられており、安全性の向上が急務となっている。

これに対し、電解液の代わりに固体の電解質を用いる全固体電池への注目が高まっている(図1)。ALCA-SPRINGでは、チームリーダーを務める大阪公立大学の辰巳砂昌弘学長の下、電解質として有望視されている硫化物と酸化物に着目して開発を進めている(図2)。基本的な仕組みはLIBと変わらず、イオンが電解質を通して正極と負極の間を移動することで電気の流れが生まれる。違いは、固体の電解質が正極と負極の間を隔てるセパレーターとしても作用する点だ。

また、全固体電池はリチウム(Li)イオンだけが電解質内を移動するため、副反応や劣化が起こりにくい。「加えて、EV搭載や過酷な環境での利用を想定した場合、全固体電池は温度変化にも強い点が大きな強みです」と辰巳砂さんは語る。LIBの電解液は、有機化合物を含むために低温では粘度が高くなり、充放電性能が低下し、高温になれば電解液が蒸発し、電池として機能しなくなる。そのため、場所を取る冷却装置が欠かせない。

全固体電池はメリットも多いが、実用化に向けた課題は、流動性のない固体中でイオンを

いかに高速で移動させるかだ。また電池が高い性能を発揮するには、電極活物質と電解質を隙間なく接合する必要がある。「液体と違い、固体同士を常に密着させることは難しいのです。うまく接合しないと活物質の膨張や収縮によって界面が剥がれたり、電極に亀裂が入ったりしてしまうのです」と語る。こうした課題を解

図1 全固体電池の模式図

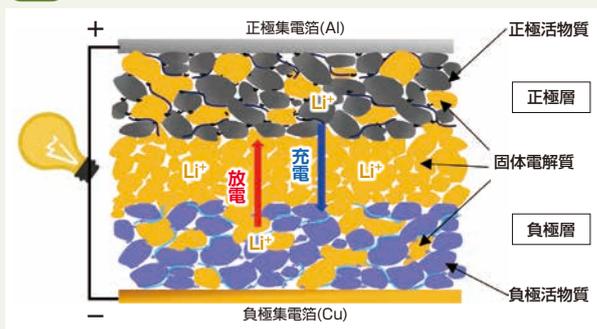
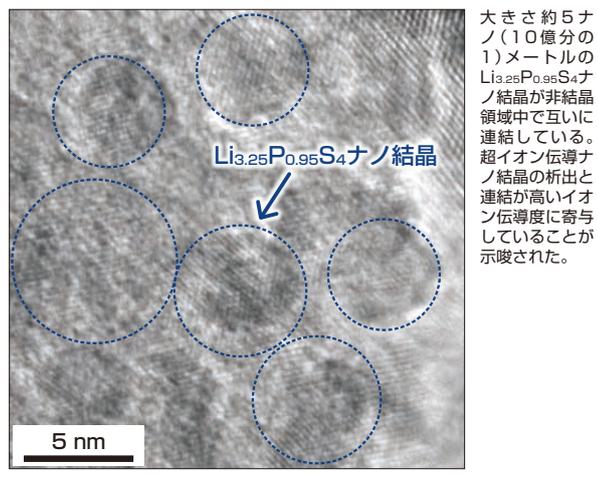


図2 硫化物系電解質と酸化物系電解質の比較

	硫化物系固体電解質	酸化物系固体電解質
イオン伝導度	10 ⁻² S/cm 現行電解液より高い	10 ⁻³ S/cm 現行電解液と同等
安定性	大気中の水分とも反応 有害な硫化水素を発生	大気中で安定～やや不安定
材料合成	不活性雰囲気下、真空封止状態	大気中
電池製造プロセス	室温での加圧成型で製造可能 室温成型で低い粒界抵抗	高温での焼結が必要 焼結後も高い粒界抵抗

図3 ガラスセラミックスの高分解能電子顕微鏡像



大きさ約5ナノメートル(10億分の1)メートルの $\text{Li}_{3.26}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ ナノ結晶が非結晶領域中で互いに連結している。超イオン伝導ナノ結晶の析出と連結が高いイオン伝導度に寄与していることが示唆された。

砂さんたちは、硫化リチウム(Li_2S)と五硫化二リン(P_2S_5)の化合物である、無機固体電解質 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS)に着目。透過型電子顕微鏡(TEM)で加熱前後の状態を直接観察し、ガラスの結晶化挙動の特徴と超イオン伝導相の生成プロセスを明らかにした(図3)。

決するため、現在世界中で全固体電池の研究開発が行われている。

発熱に伴う劣化メカニズムを解明 他の電池材料への応用にも期待

辰巳砂さんが率いる硫化物型全固体電池サブチームでは、当初は2つのタイプの電池開発を進めていた。1つは現行のLIBの固体化を目指す「第一世代全固体電池」、もう1つはその先を見据えた「次世代全固体電池」だ。前者は負極に黒鉛系、正極にニッケル(Ni)やマンガン(Mn)、コバルト(Co)の酸化物を用いる3元系、電解質に硫化物を用いる。後者は負極に高エネルギー密度化が期待できるLi、正極に硫黄系活物質、電解質に硫化物系を用いる。

前者は順調に研究開発が進み、世界トップレベルの導電率を持つ固体電解質の開発や最適な電極構造が明らかになってきたことから、実用化に向けての研究を加速するため、18年に新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「SOLiD-EVプロジェクト」へ移管された。その後の5年間は、次世代の硫化物型全固体電池に特化して進めている。

全固体電池のカギは、高いイオン伝導度を持つ固体電解質の開発だ。そのためには、電解質の状態や挙動を明らかにする必要がある。そこで辰巳

また、熱安定性評価の重要性も強調する。実用化のためには発熱や発火を抑え、安全性を確保することが必要だ。発熱は電池の寿命を縮める要因にもなるため、発熱挙動の評価や要因を解明することが欠かせない。そこでLPSと $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)からなる正極複合体に注目した。TEMを用いた加熱その場観察によって、材料の熱的安定性や起こり得る化学反応、正極複合体の発熱反応の要因を解析した。

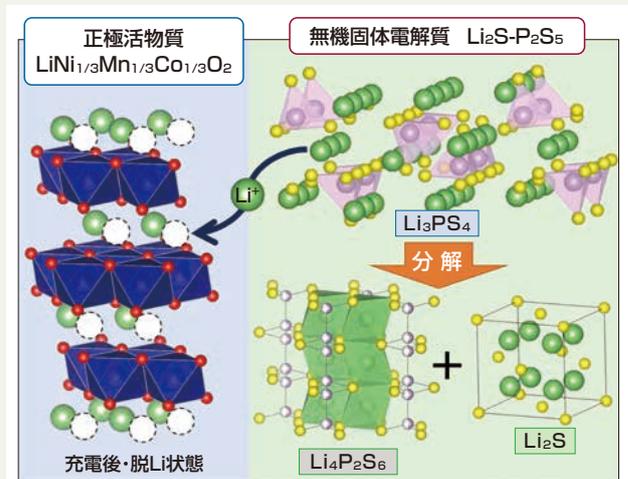
すると、NMC-LPS正極複合体の発熱反応は、 Li_3PS_4 の分解によって生成される $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や Li_2S の結晶化に伴う発熱が関与している可能性が判明した。「この発熱挙動の解析手法は、他の電池材料への応用にも期待できます」と辰巳さんは成果を語る(図4)。今後、結晶化プロセスにおける活性化エネルギーの計算も進め、発熱反応の要因をさらに明確化していくという。

新たな正極で容量が飛躍的に改善 2000サイクルでも劣化なし

辰巳砂さんらは、新たな固体電解質も発見している。それまでもLi、P、S、ゲルマニウム(Ge)の化合物であるLGPS硫化物系固体電解質などでイオン伝導率が高いことを見いだした。さらに、新たにスズやケイ素を組み合わせた組成で、液体の電解質に匹敵する11ジーメンス毎センチメートル(S/cm)のイオン電導率を示す超イオン伝導体を発見した。超イオン伝導体は、固体中を液体のようにイオンが動き回る性質を持つ。既存材料の課題を解決するという知見も明らかになっており、固体電解質の物質群の多様性が拡大すれば、電池設計の幅も大きく広がることが期待される。

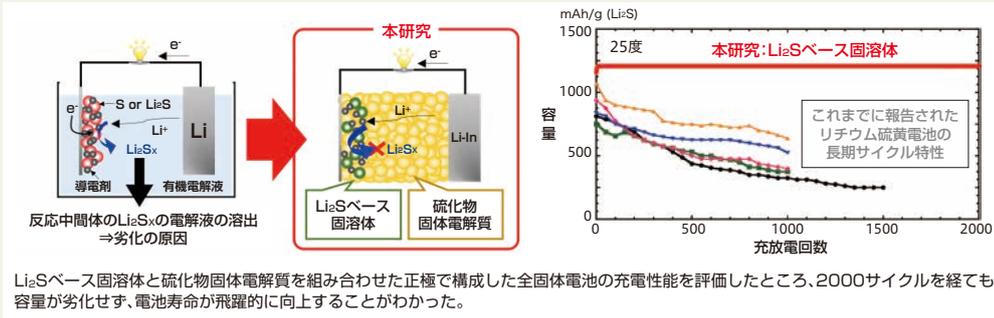
また、硫化物型リチウム硫黄全固体電池では、 Li_2S ベース固溶体と硫化物固体電解質を組み合わせた正極を開発し、正極の容量および寿命を飛躍的に改善した。「2000サイクル充放電を繰り返しても、容量劣化は観測されず、長寿命化を実現しています」と話す(図5)。辰巳砂さんは今後もさまざまな機関と連携しながら、安全で高エネルギー密度の次世代型電池の実現に挑み続ける。

図4 充電後NMC-LPS正極複合体で生じるLPSの分解反応



充電後、脱Li状態になった正極活物質と無機固体電解質間のLiイオンの移動を観察した結果、NMC-LPS正極複合体の発熱反応には、 Li_3PS_4 の分解によって生成される $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ や Li_2S の結晶化に伴う発熱が関与している可能性が見いだされた。

図5 ALCA-SPRINGで開発された正極複合体と全固体電池の充放電曲線



Li₂Sベース固溶体と硫化物固体電解質を組み合わせた正極で構成した全固体電池の充放電性能を評価したところ、2000サイクルを経て容量が劣化せず、電池寿命が飛躍的に向上することがわかった。

酸化物型は大気中で合成可能 堅くて脆いため接合に課題

全固体電池のもう1つのサブチームであるALCA-SPRING酸化物型全固体電池サブチームを率いるのは、物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点の高田和典拠点長だ。酸化物型は、硫化物型よりも化学的に安定で、大気中での合成や管理がしやすい。例えば硫化物型のように水との反応で有毒ガスが出る心配もないので、プロセスコストを抑えられる。

「酸化物型の課題は、硫化物型に比べイオン電導度が1桁低いうえ、硬くて脆い材料なので、電極との接合性に難がある点です」と高田さんは語る。接合では高温焼結が必須となるが、その際に電極・電解質間で元素の相互拡散により異相が生じ、内部抵抗が高まってしまふためだ。

高田さんらは、これらの問題を解決するため2つのアプローチで研究を進めている。高い接合性を持つ電解質のイオン伝導度を上げていく方

法と、高いイオン伝導性を持つ電解質の接合性を高めていく方法だ。前者はLi超イオン伝導体(LISICON)型酸素酸塩、後者はガーネット型酸化物が有望だという。これらの組成を変えながら、優れた特性を持つ電解質の開発に取り組んでいる。

世界初・60度でバルク型を動作 探索データベース構築・活用へ

技術的な変革をもたらした成果の1つが新たな接合方法の導入である。それまでゾル・ゲル法やフラックス法を用いていたが、液体の電解質を1層ずつ塗布・焼結するため、手間がかかるうえ、精度も上がらなかった。そこで、高田さんらは積層セラミックコンデンサーの積層方法に 응용が可能な独自の接合技術を確認。電解質を微細の粉体にし、積層して一気

に焼結することで、効率と精度の大幅な向上を図った。

また、電気化学コンピュータ断層撮影X線吸収微細構造法「オパールCT-XAFS」の開発も研究を大きく前進させた。「これは電極内の粒子の複雑な動きを『その場観察』できるようにした

新しい手法です。不具合の原因や問題点なども明確になり、迅速かつ的確な対応が可能になりました」と高田さんは語る。

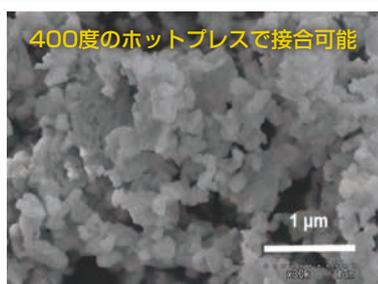
すでに成果も生まれている。ガーネット型電解質では、400度という低温焼結での電池作製に成功した。「焼結温度が低ければ活物質との化学反応を抑制でき、より安定して電池を作ることが可能です」。同時に、世界で初めて、60度でバルク型電池の作動に成功(図6)。その後、20~25度の室温下での作動も実現した。また、LISICON型でも安定性の高い電解質を開発し、量産性に富むグリーンシート法でのフルセルの作製に成功している(図7)。

数々の成果が報告される中、高田さんは慎重な姿勢も崩さない。酸化物型はまだ未知の領域であり、この先、2つも3つも山を越える必要があるという。しかも、酸化物型の研究の歴史は古く、広範囲な探索がすでに行われた系での探索は、今まで以上の困難が予想されるという。

一方で歴史が古いということは、積み重ねてきた研究データも膨大だということだ。「現在、ALCA-SPRING固体電解質探索タスクフォースを設置し、ネガティブデータを含めたデータベースの構築を進めているところです。ビッグデータを活用したブレークスルーが生まれることを期待しています」と高田さんはALCA-SPRINGの先も視野に捉えている。

(TEXT:片柳和之、PHOTO:石原秀樹)

図6 ガーネット微粒子を採用したLTO/NMC電池



バルク型電池としては世界で初めて室温付近での動作を確認できた。60度での平均作動電圧は2~2.5ボルト付近。

図7 LLZT-LGVO-LBO複合固体電解質グリーンシート



非常に薄いですが、丈夫で充放電特性にも優れている。量産することもできるため、固体電池の積層や大型化への道を拓いた。