

液相法を用いた硫化物系固体電解質の合成とバルク型全固体電池の界面形成

由淵 想*・林 晃敏*・辰巳 砂昌弘*†

*大阪府立大学大学院工学研究科 大阪府堺市中央区学園町1-1 (〒599-8531)

† Corresponding Author, E-mail: tatsu@chem.osakafu-u.ac.jp

(2016年5月31日受付, 2016年6月19日受理)

要 旨

硫化物系固体電解質を用いた全固体電池は、安全性・高エネルギー密度・長寿命といった特徴を有する次世代蓄電池である。とくに、高いエネルギー密度を有するバルク型全固体電池の高性能化に向けて重要な要素となるのは、高い導電率を示す固体電解質の開発と広い接触面積を有する電極活物質と固体電解質間の固体界面の構築である。本稿では、液相法を用いた硫化物系固体電解質の合成とバルク型全固体電池における電極-電解質間の界面形成についての最新の研究成果を紹介する。

キーワード：全固体電池, 硫化物系固体電解質, 界面形成, 液相法

1. はじめに

高いエネルギー密度を有するリチウムイオン電池は、小型携帯機器の電源としてだけでなく、電気自動車の駆動電源や大型の定置用電源としての用途が拡大している。一方で、大型化にともない、電池の安全性確保が重要な課題となっている¹⁾。現行のリチウムイオン電池に用いられている可燃性の有機電解液を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体電池は、液漏れや発火の危険性のない安全性・信頼性の高い次世代蓄電池として注目されている。

本稿では、全固体電池と無機固体電解質について概説し、全固体電池の実現に向けた、硫化物系固体電解質の液相合成と電極-電解質間の固体界面の形成について、筆者らの研究成果を中心に紹介する。

2. 次世代蓄電池としての全固体電池

2.1 全固体電池の特長

電池の安全性・信頼性を抜本的に改善する手法として、全固体電池の研究が盛んに行われている。電池の全固体化によって得られる利点は、安全性・信頼性向上のほかにも数多く存在し、たとえば、電極と電解質の直列積層によって電池の高電圧化が図れること²⁾や、有機電解液との組み合わせでは困難とされている高容量電極材料(硫黄正極³⁾、リチウム金属負極⁴⁾など)や高電位正極材料(LiCoPO₄⁵⁾、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄⁶⁾など)の利用によって、従来の電池を上回るエネルギー密度を実現で

きる可能性を秘めている。加えて、無機固体電解質はリチウムイオンのみが移動し、アニオンは伝導に寄与しないシングルイオン伝導体である。そのため、電池反応にリチウムイオン以外のイオンが関与せず副反応が生じにくいと、電池の長寿命化が期待される。ごく最近の研究では、全固体電池が従来の電池やスーパーキャパシタよりも優れた出力特性を示すことが見いだされており⁷⁾、次世代蓄電池としての全固体電池の実用化に向けた研究が加速している。

上記のような特長を有する全固体電池は、大きく二つのタイプに分類することができる。一つは薄膜型全固体電池、もう一つはバルク型全固体電池である。薄膜型全固体電池は、正極薄膜、電解質薄膜、負極薄膜を積層させた形で構成されており、電池の小型化が可能である。一方、バルク型全固体電池は電極活物質や固体電解質の圧粉成型ペレットを積層させた形で構成されている。そのため、電極層中の活物質質量を大幅に増やすことができ、電池の高エネルギー密度化が可能であるため、大型用途向けの電池形態と言える。本稿では、このバルク型全固体電池に焦点を置き、電池の高性能化に向けた研究成果について紹介する。

2.2 硫化物系固体電解質の開発状況

表-1に、これまで報告されてきた代表的なリチウムイオン伝導性無機固体電解質の室温導電率を示す。一般に、無機固体電解質は酸化物系と硫化物系に大別できる。酸化物系固体電解質では、Perovskite型Li_{0.34}La_{0.51}TiO_{2.94}(LLT)⁸⁾、NASICON型Li₇Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP)⁹⁾、Garnet型Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)¹⁰⁾など、室温で10⁻³ S cm⁻¹に近い導電率を有する高イオン伝導性結晶が固相法によって合成できることが報告されている。これらの酸化物系固体電解質は大気安定性に優れるのが大きな特徴であるが、一方で粒界抵抗を低減させることが難しいというデメリットがある。粒界抵抗を低減させるためには、通常1,000℃以上の高い温度で焼結する必要がある。しかし、この温度で全固体電池を作製する際には電解質と電極活物質間で副



【氏名】 ゆぶち そう
 【現職】 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 博士後期課程
 【趣味】 映画鑑賞・読書
 【経歴】 2016年大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程修了。