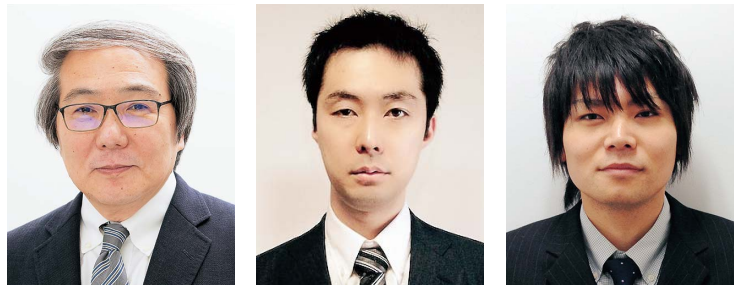


全固体リチウム電池開発とそれを支える解析技術

東京工業大学 科学技術創成研究院
教授 菅野 了次

東京工業大学 物質理工学院
准教授 平山 雅章

東京工業大学 物質理工学院
助教 鈴木 耕太



次世代の電池システムとして全固体型のリチウム電池が期待され、その実現に向け固体電解質材料として硫化物系のリチウムイオン導電体開発が進められている。放射光や中性子回折などを中心とした構造解析技術が最先端の材料探索を支え、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系の超イオン導電体におけるイオン拡散の詳細が明らかになりつつある。結晶構造内の三次元イオン拡散チャンネルの存在が重要な鍵となっており、これにより超イオン導電特性が発現し、高出力な全固体リチウム電池の実現可能性が見出された。また、電子顕微鏡やマイクロイオンビーム観察など、複数の手法を組み合わせさせた電極合材の可視化技術の発達も、全固体電池のさらなる高性能化に向けて期待されている。

1 はじめに

新しい電池として、全固体型のリチウム電池が注目を集めている。多くの電池では、様々な溶媒に支持塩を溶解させた電解液が正・負極間のイオンの輸送を担うが、全固体型の電池ではその機能を固体電解質が果たす。これによって、電解液特有の液漏れや発火といった問題が解決され、安全性、信頼性が向上する^{1) 2)}。ここでは、全固体リチウム電池を実用化に大きく近づけたリチウム超イオン導電体である $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) 型の固体電解質に焦点を置き、その材料やデバイス開発を支える解析技術や、開発された材料を使った電池性能を紹介する。

2 LGPS 固体電解質

LGPS は $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 系のチオリシコン材料³⁾の継続的な開拓と相図作成によって見出された。一般式は $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ であり、出発物質の混合条件や合成温度の最適化により $x=0.67$ の組成で既存物質

とは全く異なる結晶構造を有する新規な LGPS 型相を発見した。図 1 に示す様に、そのイオン導電率は既存の固体電解質を大きく上回り、電解液に匹敵する極めて高いイオン導電特性を示した (12.3 mS cm^{-1} @ 27°C)¹⁾。また活性化エネルギーも 24 kJ mol^{-1} と小さく、 -100°C から 100°C

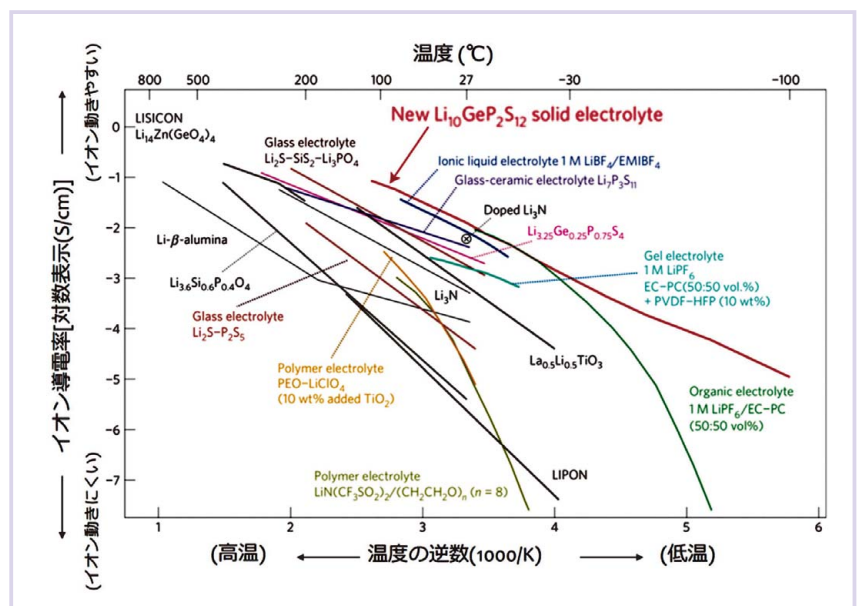


図 1 様々なリチウムイオン導電体におけるイオン導電率の温度依存性

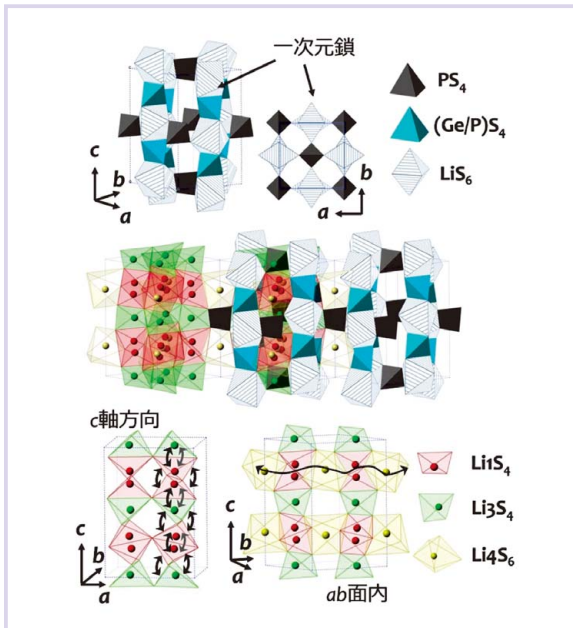


図2 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の結晶構造とリチウム拡散経路

の温度範囲においてアレニウス則に従ったイオン導電率を発現する。このイオン導電体として高い性能を実現する鍵はLGPSの有する特徴的な結晶構造にあることが、放射光X線や中性子回折データを使った構造解析によって明らかになった。リートベルト解析により明らかにしたLGPSの結晶構造を図2に示す。リチウムイオン拡散経路を提供する骨格は、 $(\text{Ge}/\text{P})\text{S}_4$ 四面体と LiS_6 八面体が稜を共有した一次元鎖を PS_4 四面体が結びつけることで成り立つ。この三次元骨格中にリチウムイオンは存在し、この骨格は分極率の大きな硫化物イオンが形成するためリチウム拡散に適している。稜共有した LiS_4 四面体がこの骨格内に一次的に

連なって存在し、高いイオン導電性に寄与する。その後、理論計算や単結晶X線構造解析によって一次的なリチウム拡散経路同士の間際に Li_4 サイトの存在が浮かび上がり、 ab 面内におけるリチウム拡散の可能性が指摘された^{4) 5)}。最終的には、中性子回折データを使った最大エントロピー法によってリチウムの核密度分布が可視化され、三次元的なイオン拡散によって超イオン導電特性が発現することが実験的に確認された⁶⁾。

3 LGPS系固体電解質の物質群と全固体電池性能

LGPS系材料はチオリシコン群(Li-M-S : $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}$)の中間組成を中心に、様々な組成において陽イオン置換材料の探索が行われ、多様な物質群($\text{Li-M-M}'\text{-S}$)が存在することが明らかになった^{2) 7)}。さらには、陰イオンを置き換えた材料系も合成可能であり²⁾、極めて幅広い固溶域を有することが分かってきた。この様にして開発されたLGPS系電解質を組み合わせ、(i)標準型、(ii)大電流型、(iii)高電圧型、の三種類の電池を作成した例を紹介する²⁾。各電池の構成は図3にまとめたとおりである。(iii)高電圧型の電池では、セパレーター電解質層を二層に分け、低電圧負極(グラファイト)の作動を実現している。作製した電池は、(iii)高電圧型では負極にグラファイト電極を用いているため、 25°C 、 1.8C の条件で 3.5V 以上の高い放電電圧を示した。一方で、(ii)大電流型では放電電圧は 3V 以下となるが、放電容量が大きく増大し 120mAh g^{-1} となった。この傾向は放電速度(Cレート)を大きくした時に明確に観測され、大電流型の電池は 100°C において 1500C

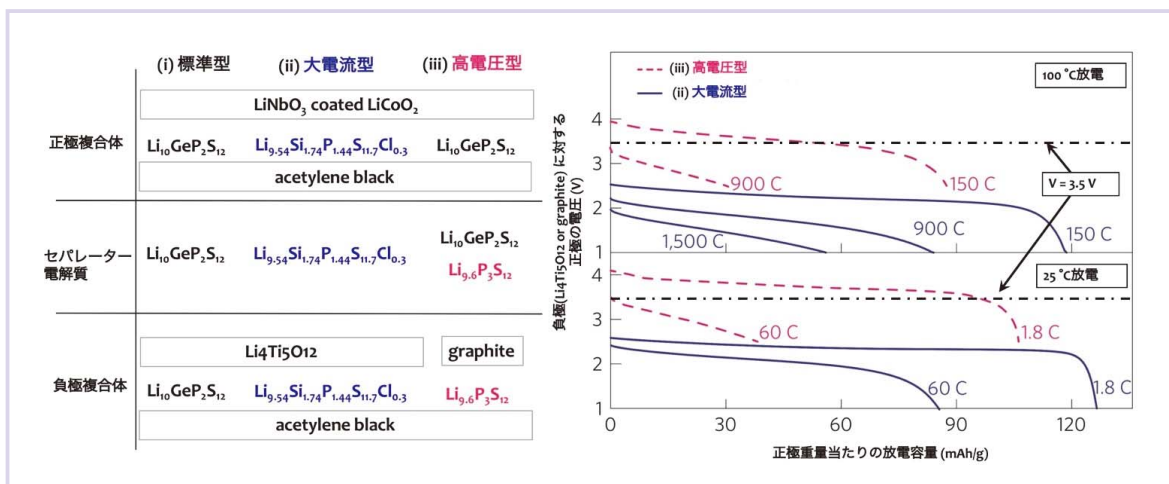


図3 全固体電池(テストセル)の構成と放電試験の結果。0.045Cレートで充電を行った後に各レートで放電試験を実施

(2.4秒で放電完了) という高レートで放電させることができる。このように組成制御により固体電解質のイオン導電率、物性を変えることで、狙い通りの電池性能を発現させることが可能であることが実証されてきている。これらの実験データをまとめ、多種の電気化学デバイスの出力密度をエネルギー密度に対してプロットしたグラフを図4に示す。一般的に2つの指標はトレードオフの関係にあるため、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池などはエネルギー密度は大きい、出力密度に優れない。一方、スーパーキャパシタはエネルギー密度が小さい分、出力密度が大きい。液系のリチウム電池はどちらの性能も中間程度であり、非常にバランスの良い電池システムであることが分かる。一方で、全固体電池の電極活物質は液系のリチウム電池と同じである

ため、エネルギー密度は同程度となる。しかし、100℃作動での出力密度をみると、スーパーキャパシタと同水準の高出力性能を示すことが分かる。これまで固体電解質を使った全固体電池が実際に高出力特性を示すとは考えられてこなかったが、電極/電解質界面の問題の解決⁸⁾、可塑性に優れた硫化物電解質の性質、さらには超イオン導電特性の発現²⁾により、その特徴は超高出力性能であるということが明らかになってきた。

4 全固体リチウム電池内部の解析

ここでは全固体リチウム電池に用いられる、電極複合体に対する解析技術の開発例を紹介する。電極複合体はエネルギーを溜める活物質、電子伝導を担うカーボン材料およびイオン伝導を担う固体電解質からなる混合粉末である。そのため、粒子の分散の度合いや、密着度、体積比率が電池性能に直結する。また、複合体内の反応分布も同様に電池性能と密接な関係があり、電池劣化の判断材料となる。複合体構造や反応分布を明らかにするためには、電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分析(EDX)を組み合わせた手法や、ラマンマッピングを使った報告例があるが、電荷担体であるリチウムの分布を直接観測した例は極めて限られている。一例として、マイクロイオンビームを用いた解析手法が挙げられる⁹⁾。この手法では、試料から発生するX線とガンマ線を検出して、リチウムを含む各元素の分布を知ることができる。図5に示すような測定レイアウトでプロトンビームを全固体電池断面に照射すると、二次元の元素分布情報を得ることができる。全体図においては、正極(Co)/固体電解質(Ge)/負極(Ti)の構成を判別することが

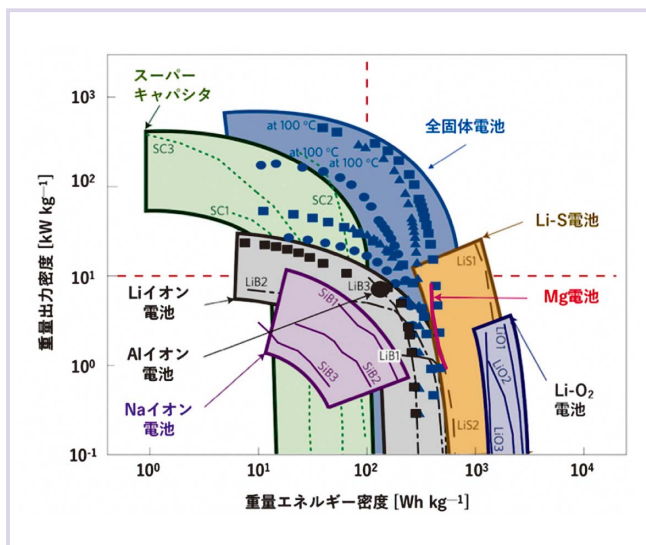


図4 様々な蓄電池におけるエネルギー密度と出力密度の関係(ラゴンプロット)

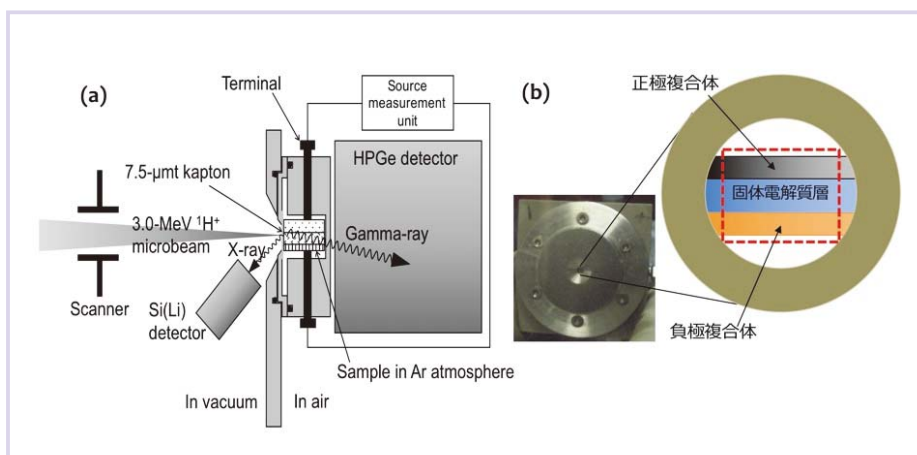


図5 マイクロイオンビーム測定と観測した全固体電池の模式図

できる(図6)。こういったデータは図7に示す様なSEM/EDX像と照らし合わせることで、その妥当性を検証することが重要である。正・負極と固体電解質のそれぞれの界面の拡大図では、活物質に含まれるCo、Tiが存在する領域においてリチウム由来のガンマ線強度が低下していることが分かり、固体/固体界面におけるリチウム分布が可視化されている。この全固体電池を充電させ、再びマイクロイオン

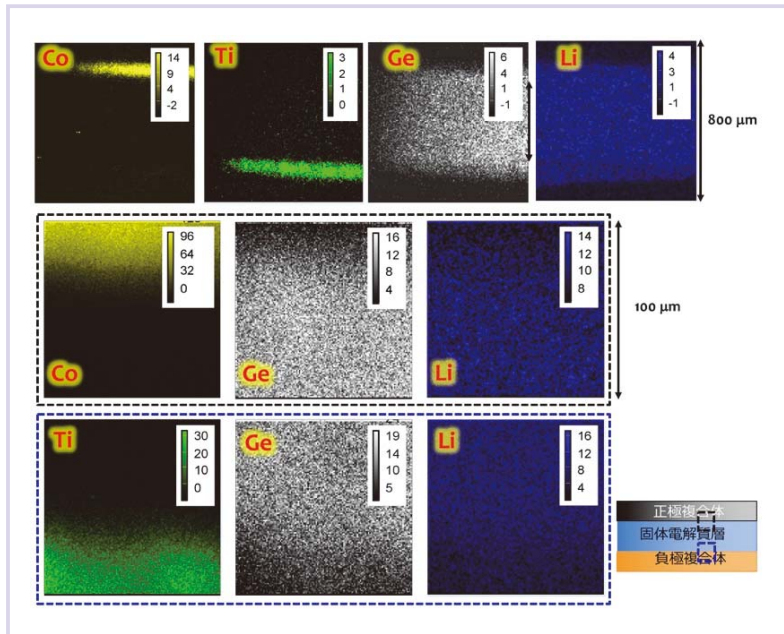


図6 マイクロイオンビーム観察による元素分布。
全体図（上段）、界面拡大図（中段、下段）

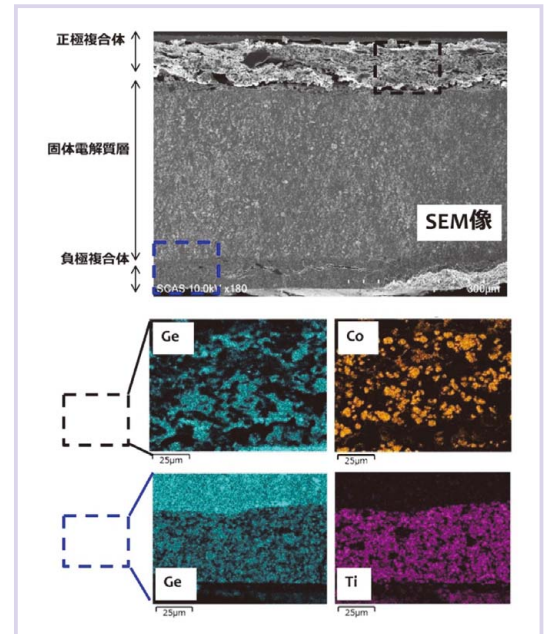


図7 全固体リチウム電池の断面SEM/EDX観察像

ビーム解析を行うことでリチウム分布の変化を検出できれば、全固体リチウム電池内部でのリチウム拡散挙動に関する重要な知見となり得る。

電池研究における分析、解析技術の発展の余地は大きく、今後の更なる展開が期待される。

5 おわりに

材料開発における大きな進展と、テストセルスケールではあるが高性能を示す実証データが次々に集まってきたことにより、全固体電池の実用化にますますの期待が高まっている。一方、電池の内部構造や反応分布解析についても進展があるが、実際の複合体作成へのフィードバックや劣化モード診断のためには、更なる高空間分解能や時間分解能が求められている。高性能全固体電池実現に向けた開発競争が繰り広げられているが、現在の状況をもたらしたのは着実な材料開発を高度な解析技術が支えたためである。全固体

文 献

- 1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui : *Nat Mater.*, **10**, 682 (2011) .
- 2) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno : *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016) .
- 3) R. Kanno and M. Murayama : *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A742 (2001) .
- 4) S. Adams and R. Prasad Rao : *J. Mater. Chem.*, **22**, 7687 (2012) .
- 5) A. Kuhn, J. Kohler and B. V. Lotsch, *PCCP*, **15**, 11620 (2013) .
- 6) O. Kwon, M. Hirayama, K. Suzuki, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, T. Kamiyama and R. Kanno : *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 438 (2015) .
- 7) S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura and R. Kanno, *Faraday Discuss.*, **176**, 83 (2014) .
- 8) N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki : *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006) .
- 9) K. Yoshino, K. Suzuki, Y. Yamada, T. Satoh, M. Finsterbusch, K. Fujita, T. Kamiya, A. Yamazaki, K. Mima, M. Hirayama and R. Kanno : *International Journal of PIXE*, 1850002 (2018) .

著者略歴

【菅野了次】(写真左)
 1980年 大阪大学修士課程修了, 同年三重大学工学部資源化学科助手
 1985年 大阪大学 理学博士
 1989年 神戸大学 助教授
 2001年 東京工業大学 教授, 現在に至る
〈受賞歴〉
 1988年 電気化学協会佐野賞
 1989年 日本化学会進歩賞
 1998年 粉体粉末冶金協会進歩賞
 2016年 加藤記念財団加藤記念賞
 2018年 粉体粉末冶金協会研究功績賞

【平山雅章】(写真中)
 2006年 東京工業大学 修士課程修了
 2008年 同博士課程修了 博士(理学)
 2008年 日本学術振興会 特別研究員(PD)
 2008年 東京工業大学 助教
 2011年 同講師
 2015年 同准教授, 現在に至る
〈受賞歴〉
 2008年 手島記念研究賞(博士論文賞)
 2015年 電気化学会進歩賞(佐野賞)

【鈴木耕太】(写真右)
 2010年 東京工業大学 修士課程修了
 2010年 日本学術振興会 特別研究員(DC1)
 2013年 東京工業大学 博士課程修了
 博士(理学)
 2013年 東京工業大学 助教
 2017年 JSTさきがけ研究員(兼任),
 現在に至る
〈受賞歴〉
 2016年 粉体粉末冶金協会論文賞