

## 次世代電池として期待される全固体電池の最新動向～S.E. Week 2017～

神鋼リサーチ (株) 吉山 秀樹

2017年3月1日から3月3日にかけて、スマートエネルギーWeek 2017が東京ビッグサイト(東京都江東区)で開催された。スマートエネルギーWeekは、スマートグリッドから太陽電池、風力発電、二次電池、水素・燃料電池、太陽光発電システム施工、電力自由化、バイオマス発電、次世代火力発電に至るまで、スマートエネルギーに関するあらゆる技術・製品・システムが一堂に会する国内最大級の展示会である。今回から次世代火力発電の展示会が加わっている。全展示会の来場者数(3日間合計)は62,395人であり、昨年の来場者数(63,423人)より減少したものの、展示会場は活気を呈していた。また、展示会開催期間中にスマートエネルギーに関する様々な基調講演・特別講演、専門技術セミナーが合計:60件以上開催され、セミナー聴講者数は3日間合計で11,354人であった。

専門技術セミナーのうち、二次電池分野のセミナーである「次世代電池として期待される全固体電池の最新動向」を聴講した。

全固体電池は化学的安定性、安全性に優れているため、高出力密度/高エネルギー密度を有する全固体電池の開発が進められている。このような全固体電池を開発する上で、最大の課題は固体電解質のリチウムイオン伝導度向上であった。近年、東京工業大学/トヨタ自動車の研究グループによる世界最高の高リチウムイオン伝導度を有する硫化物系固体電解質の発見(2016年)、オハラによる高リチウムイオン伝導度を有する酸化物系固体電解質焼結体の開発(2016年)など、日本国内での開発でめざましい進展がみられている。高リチウムイオン伝導度固体電解質の発見・開発により、全固体電池を実現するための技術課題は「高リチウムイオン伝導度固体電解質の開発」から「固体電解質/電極界面の低抵抗化と界面制御」に移行しており、全固体電池の開発方針が「性能向上」から「特性安定化」「信頼性確保」に変化していることが伺える。

全固体電池の実現に向けた要素技術の開発と課題に関するトピックスとして、東京工業大学から「全固体リチウム電池の実現に向けて-要素技術の開発」、オハラから「次世代電池用固体電解質の開発」、トヨタ自動車から「全固体電池実用化のために必要な要素技術」をテーマに講演が行われた。

東京工業大学からは、世界最高のリチウムイオン伝導度(25 mS/cm @室温)を有する硫化物系固体電解質(Li<sub>9.5</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>)を発見するに至った背景が詳細に説明された。「周期律表に基づく材料探索」、「Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-GeS<sub>2</sub>三成分系相図に基づく Thio-LISICON (Li Super Ionic Conductive) 物質群、LGPS 物質群 (Li-Ge-P-S)、Argerodite 物質群 (Li-P-S) の発見」、「LGPS 組成近傍の物質の多様性 (LGPS、LPS、LGS 相) を活用した元素置換物質群の開発」など、材料探索の方法が示された。LGPS として Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 固体電解質 (12 mS/cm @室温)、LGPS の Ge を Si に置換して Cl を導入した Li<sub>9.5</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>S<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> 固体電解質 (25 mS/cm @室温)、LPS として Li<sub>9.6</sub>P<sub>3</sub>S<sub>12</sub> 固体電解質 (1.2 mS/cm @室温) など様々な固体電解質を使用した全固体電池(3種類)が試作されている(表1)。いずれの全固体電池も活物質と固体電解質を混合した電極が正極と負極に使用されている。また、正極の活物質粒子は LiNbO<sub>3</sub> によって被覆されており、正極活物質/固体電解質の界面抵抗層形成を防止している。いずれの全固体電池も約 120 mAh/g の放電容量が得られている(測定条件: 25°C、0.1 C レート、30 サイクル)。25°C、100°Cにおいて、150 C、1350~1500 C の高レート条件でも充放電特性を示し、液系リチウムイオン電池よりも優れている。-30°Cの

極低温においても、0.05～0.9 C レートで充放電特性が得られている。これらの全固体電池は 1000 サイクルの充放電サイクル試験（測定条件：100℃、18 C レート）において、クーロン効率：99～100%、容量保持率：75%の特性を有している。

表 1 高リチウムイオン伝導率を有する硫化物系固体電解質を使用した全固体電池

全固体電池	Normal Type LGPS (12 mS/cm @RT)	Large Current Type (高出力) LiSiPSCI (23 mS/cm @RT)	High Voltage Type (高電位) LGPS/LPS (1.2 mS/cm @RT)
正極	LiNbO <sub>3</sub> -coated LiCoO <sub>2</sub> + LGPS	LiNbO <sub>3</sub> -coated LiCoO <sub>2</sub> + LiSiPSCI	LiNbO <sub>3</sub> -coated LiCoO <sub>2</sub> + LGPS
固体電解質	LGPS	LiSiPSCI	LGPS/LPS
負極	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + LGPS	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + LiSiPSCI	Carbon + LPS
備考	LGPS : Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> (12 mS/cm @RT)	LiSiPSCI : Li <sub>9.54</sub> Si <sub>1.74</sub> P <sub>1.44</sub> S <sub>11.7</sub> Cl <sub>0.3</sub> (25 mS/cm @RT)	LPS : Li <sub>9.6</sub> P <sub>3</sub> S <sub>12</sub> (1.2 mS/cm @RT)

オハラは、高リチウムイオン伝導率を有する酸化物系ガラスセラミックスの開発とその電池への応用に取り組んでいる。リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスとして、酸化物系ガラスセラミックス（主結晶相：Li 置換 NASICON 型の Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>）を採用すると、電解質の取り扱いが容易で化学的安定性に優れることがメリットに挙げられる。一方、デメリットとしては、硫化物系ガラスセラミックスよりもリチウムイオン伝導率が 1 桁～2 桁程度低いことが挙げられる。オハラでは、リチウムイオン伝導性酸化物系ガラスセラミックスの量産化・低コスト化、各種電池への応用の観点から、酸化物系ガラスセラミックスの焼結体および粉末材の開発も行っている。

リチウムイオン伝導性酸化物系ガラスセラミックスの電池への応用例として、コインサイズの積層型全固体電池（正極：LiFePO<sub>4</sub>、負極：Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>）が試作され、-30℃～200℃の温度領域で電池動作が可能であることが示された。室温、50 μA 一定電流の測定条件において、初期放電容量は 120 mAh/g レベルにある。また、Li-空気電池、Li-水電池、Li-海水電池等のセパレーター、リチウムイオン電池／全固体リチウムイオン電池の正極添加材（イオン導電助剤としての役割）等、各種電池への応用事例も挙げられ、リチウムイオン伝導性酸化物系ガラスセラミックスの電池への応用範囲拡大の可能性が示された。

トヨタ自動車は、車載用二次電池のさらなる安全性と高出力・高容量化を目指して、2006 年から全固体電池と金属-空気電池の研究開発に取り組んでいる。トヨタ自動車では、全固体電池を実用化するために、「正極／固体電解質界面の制御技術」、「充放電によって発生する電極／固体電解質界面クラックの分布密度評価技術」、「バイポーラ電池の実用化技術」等を課題に挙げている。全固体電池における正極／固体電解質界面制御技術の開発では、全固体電池の固体電解質に硫化物固体電解質（L-P-S-Cl 系）、正極に LiNbO<sub>3</sub> 被覆正極粒子（LiCoO<sub>2</sub>、LNMO 等）が用いられ、耐圧：5 V を有する良好な充放電特性が得られることが示された。LiNbO<sub>3</sub> 被覆正極粒子の作製には、NEDO プロジェクトにおいてパウレック／トヨタ自動車が共同開発した粉体製造装置が用いられている。この粉体製造装置は、小粒径・高被覆率の LiNbO<sub>3</sub> 被覆正極粒子を小バッチ・低コストで作製することができる点において優れている。

全固体電池の注目すべき課題の 1 つとして、充放電によって多数のクラックが電極／固体電解質界面に発生することが挙げられる。クラックを低減させ全固体電池の特性向上を

図るためには、クラックの分布密度と充放電特性の相関に関する定量的な評価が求められる。このため、講演では、電極／固体電解質界面におけるクラック分布密度の評価技術を確立する必要があることが強調された。

高イオン伝導性電解質の発見・開発により、全固体電池の実用化に向けた研究が活発に行われており、その開発動向・実用化動向が注目される。今後とも、この分野における情報収集を続けていきたいと考えている。

以上