特 集 新エネルギーとガラス

全固体リチウム二次電池用ガラス材料の開発

大阪府立大学 大学院工学研究科

辰巳砂 昌弘,林 晃 敏

Development of glassy materials for all-solid-state rechargeable lithium batteries

Masahiro Tatsumisago, Akitoshi Hayashi

Osaka Prefecture University

1. はじめに

"光学的に透明である"というガラス最大の 特長を用いずに、ガラスが優位性を発揮できる 応用例の一つとして、イオン伝導性固体電解質 が挙げられる。シリカガラスをはじめとして大 部分のガラス材料は絶縁体であるが、キャリア となるイオン種をガラス中に多量に含有させる ことによって、液体電解質に匹敵する高い導電 率を示すガラス電解質を作製することができ る。ガラスはイオン伝導に適した大きな自由体 積を持つという構造上の特長を有する[1]。

中でもリチウムイオン伝導ガラスは,全固体 リチウム二次電池の固体電解質として期待され ている。小型,軽量でエネルギー密度が大きい という特長を持つリチウムイオン電池の電解質 には,液漏れや発火の危険性を伴う有機電解液

〒599-8531 堺市中区学園町 1-1 TEL 072-254-9331 FAX 072-254-9331 E-mail:tatsu@chem.osakafu-u.ac.jp が主に用いられている。それを固体電解質に置 き換えることによって、電池の安全性、信頼性 を抜本的に向上させることが可能となる [2,3]。硫化物系リチウムイオン伝導ガラスは 室温において高い導電率を示すことから、全固 体リチウム二次電池への応用が有望視されてい る。またガラスは、極めて高い導電率を持つこ とが推定される高温結晶相や準安定相を常温で 安定化させる前駆体としても重要である。また 一方で、リチウム二次電池の高容量電極活物質 として機能するガラスも報告されている。

本稿では、全固体リチウム二次電池の構成材 料として、室温で10⁻⁴ S cm⁻¹ 以上の高い導電 率を有する硫化物系ガラス電解質について述 べ、導電率向上のためのガラスの設計指針につ いて示す。また、電極活物質として、酸化スズ をベースとする酸化物ガラスについて概説す る。最後に、硫化物電解質を用いた全固体電池 の構築と評価についても述べる。

2. 硫化物系ガラス固体電解質

表1に、これまでに報告されている代表的な リチウムイオン伝導性硫化物ガラスの室温にお ける導電率と作製方法を示す[4-12]。1980年 頃から,石英アンプルを用いた溶融急冷法を用 いて Li₂S-M_xS_y (M=B, Si, Ge, P) 二成分系ガラ スが作製されている。一般的に、ガラス中のリ チウムイオン濃度が増加するにつれてガラスの 導電率も大きくなり, 室温で 10⁻⁵~10⁻⁴ S cm⁻¹ の導電率を示す硫化物ガラスが報告されてい る。また筆者らは、これら硫化物ガラスが、機 械的エネルギーで反応を進行させるメカノケミ カル法によっても作製可能であることを見出し た[13]。メカノケミカル法の合成上の特徴とし て,基本的に室温で反応が進行するため,一般 的に高温で蒸気圧の高い硫化物系が容易に取り 扱えることや,全固体電池へ直接応用可能な微 粒子状のガラスが得られるなどの利点がある。 メカノケミカル法では、出発結晶粉末をアルミ ナやジルコニアなどのセラミック製のポットに ボールと共に投入し, 遊星型ボールミル装置を 用いてミリング処理を施すことによってガラス を合成する。メカノケミカル法を用いて作製し た Li_sS-SiS₂系や Li_sS-P₂S₅系ガラスは、溶融急 冷法で合成した同じ組成のガラスとほぼ同様の 局所構造を有し,導電率もほぼ一致することを 明らかにしている[14]。

分極率の大きなハロゲン化物イオン(例えば LiI) を加えると、硫化物系ガラスは 10⁻³ S cm⁻¹ の高い導電率を示すが,熱的安定性の低下や金 属リチウムとの反応性の増大など、電池用電解 質としての問題点が指摘された[8]。そこで、 硫化物系に Li₃PO₄ や Li₄SiO₄ などのオルトオキ ソ酸リチウムを少量添加したオキシスルフィド ガラスが開発され、このガラスが硫化物ガラス よりも高い導電率を示すことが報告された [9,10]。例 え ば、95 $(0.6 \text{ Li}_2 \text{S} \cdot 0.4 \text{ SiS}_2)$ ・ 5 Li_4SiO_4 (mol%) オキシスルフィドガラスは 室温で2x10⁻³S cm⁻¹の高い導電率を示す。ま たこのガラスは10V以上の広い電位窓を有 し、リチウムイオン輸率が1であることから、 全固体リチウム電池の固体電解質として有望な 材料の一つとして位置づけられている。筆者ら は²⁹Si MAS-NMR と X 線光電子分光を用いて ガラスの局所構造解析を行った。その結果、オ キシスルフィドガラス中には主に、1つの架橋 酸素と6つの非架橋硫黄から構成される Si₂ OS₆ーイオンが存在することを明らかにしてい る[15]。酸化物系ガラスのイオン伝導性が低い

ガラス系	室温導電率 (S cm ⁻¹)	作製方法	参考文献
Li ₂ S-GeS ₂	4 x 10⁻⁵	溶融急冷法	4
Li ₂ S-P ₂ S ₅	1 x 10 ⁻⁴	溶融急冷法	5
Li ₂ S-B ₂ S ₃	3 x 10 ⁻⁴	溶融急冷法	6
Li ₂ S-SiS ₂	5 x 10 ⁻⁴	双ローラー超急冷法	7
Li ₂ S-SiS ₂ -Lil	2 x 10 ⁻³	溶融急冷法	8
Li ₂ S-SiS ₂ -Li ₃ PO ₄	2 x 10 ⁻³	溶融急冷法	9
Li ₂ S-SiS ₂ -Li ₄ SiO ₄	2 x 10 ⁻³	双ローラー超急冷法	10
Li ₄ GeS ₄ -Li ₃ PS ₄ (結晶)	2 x 10 ⁻³	固相反応法	11
Li₂S-P₂S₅ (ガラスセラミックス	.) 3 x 10 ⁻³	メカノケミカル法 +熱処理	12

表1 リチウムイオン伝導性硫化物ガラスの室温導電率と作製方法

原因として,非架橋酸素によるリチウムイオン のトラップが考えられるが,オキシスルフィド 系ではトラップ能力が弱い架橋酸素として酸素 が導入されるため,優れたイオン伝導性を示す ものと考えられる。また酸素導入に伴うリチウ ムイオン移動のボトルネックの拡大が,オキシ スルフィドガラスの導電率向上の要因であると の報告もなされている[16]。

また筆者らは、Li₂S-P₂S₆系ガラスを結晶化 することによって導電率が増加し、室温で 10⁻³ S cm⁻¹以上の極めて高い導電率を示すこと を見出した[12,17,18]。ガラスを加熱すること によって、液体により近い構造を持つ高温安定 相や準安定相が生成することがあり、それらの 相は高いイオン伝導性を示す可能性が高い。そ こでX線回折により、ガラスを結晶化して得 られたガラスセラミックスについて結晶相の同 定を行った。

図1には、70 Li₂S・30 P₂S₅ および 80 Li₂S・ 20 P₂S₅ (mol%) ガラスセラミックスの X 線回 折パターンを示す。ガラスセラミックスは、ガ ラスを第一結晶化温度付近の 200~300[°]C の範 囲で結晶化させて作製し、これらの組成におい ては、室温で 10⁻³ S cm⁻¹ 以上の極めて高い導



図 1 70 Li₂S・30 P₂S₅ および 80 Li₂S・20 P₂S₅ ガラス セラミックスの X 線回折パターン。

電率を示すことを明らかにしている。析出結晶 相の同定を行ったところ、Li_S含量が70 mol %の組成ではLi₂P₃S₁₁結晶[19], Li₂S含量が80 mol%の組成では、Li₄GeS₄-Li₃PS₄系 thio-LISI-CON 結晶[11]の region II 相と同じ回折パター ンが観測された。後者のガラスからはLi₄GeS₄-Li₃PS₄系 thio-LISICON region II 相の類似結晶 (region II 相の代表的な組成比から Li_{3.25}P_{0.95}S₄ と推定)が準安定相として析出したものと考え られる。これらの析出結晶相は、LisS および P_sS₅結晶混合物を出発物質に用いた通常の固相 反応では得ることができず、ガラスの結晶化に よって初めて生成してくる相と考えられる。 Li₇P₃S₁₁結晶の骨格を構成するイオン種は P₂S₇⁴⁻ と PS4³⁻イオンであるのに対し、Li_{3.25}P0.95S4 結晶 はPS4³イオンのみから構成されており、両者 の結晶構造は大きく異なっている。これらの結 晶の析出によって、ガラスセラミックスは 10⁻³ S cm⁻¹ 以上の高い導電率を示したと考えら れる。またガラスセラミックスをさらに高温の 500℃付近で熱処理すると、これら高い導電率 を示す結晶相は消失して、導電率の低い Li₄P₂S₆ やLi₂PS₄結晶が生成することが明らかになっ た[17,18]。以上の結果から、高い導電率を示 すガラスセラミックスを作製するためには、結 晶化の際の熱処理条件の制御が重要であること がわかった。

3.酸化物系電極活物質ガラス

酸化スズを主成分とする酸化物ガラスは,鉛 フリーの低融性ガラスやリチウム二次電池の高 容量負極材料として研究がなされている。後者 についての研究は,SnO-B₂O₃-P₂O₅-Al₂O₃系ガ ラスがリチウム二次電池の負極材料として機能 するという 1997年の井戸田らの発表[20]に端 を発している。このガラスにリチウムが電気化 学的に挿入されると,まずガラス中の二価のス ズイオンが還元されて金属スズ微粒子となり, その周りには Li₂O をベースとするマトリック スが形成されてスズ微粒子の凝集を抑制する。 さらにリチウムを挿入すると、リチウム-スズ 合金相が形成され、これがリチウム挿入・脱離 の反応サイトとして働くことが報告されている [21]。筆者らはこれまでに、SnO-B₂O₃系や SnO -P₂O₅系など二成分系ガラスを溶融急冷法やメ カノケミカル法を用いて作製し、電極活物質と しての電気化学的評価を行ってきた[22,23]。

図2には、溶融急冷法によって作製した SnO $-B_2O_3$ 系, SnO-P₂O₅系, SnO-BPO₄系 ガラス における, SnO 含量と初期電池容量の関係を 示している。得られたガラスに導電剤と結着剤 を添加した混合物を Ni メッシュ上に塗布, 乾 燥して得た電極を作用極に用い、対極および参 照極に金属リチウム, 電解液として1M LiPF。 /EC+DEC を使用した3極式ビーカーセルを構 成し、室温下、1 mA cm⁻²の定電流で充放電測 定を行って容量を決定した。SnO-P2O5系およ び SnO-BPO₄ 系ガラスにおいては, SnO 含量 の増加に伴って電池容量が増加する傾向を示し た。これに対して SnO-B₂O₃ 系においては、SnO 含量 50 mol%で最大の容量を示すことがわか る。SnO ベースガラスにおいては、リチウム の反応サイトとなる Sn 含量の増加に伴って電 池容量の増加することが予測され、SnO-B₂O₃ 系だけが特異な傾向を示している。¹B 核の固 体 NMR 測定から、このガラス系においては



 図 2 SnO ベースガラスの初期電池容量の SnO 含量 依存性。

BO₃とBO₄の酸素配位数の異なる二種類のホ ウ素が存在しており、特にBO4の存在割合と ガラス転移温度や電池容量に相関のあることが わかった[23]。以上の結果から、ガラス中の Sn 含量だけでなく、ガラスマトリックスの種類や 構造が電極特性に影響を及ぼすことが明らかに なった。またこれらのガラスは、硫化物系固体 電解質を用いた全固体リチウム二次電池の電極 活物質として機能し、高容量を示すことがわか った[23]。また Li₂S-P₂S₅ 系電解質と共通のガ ラスフォーマーを有する SnS-P₂S₅ 系ガラスに ついても、全固体電池の電極活物質として利用 できることを確認しており、50 サイクルの充 放電を繰り返しても 400 mAh g⁻¹ 以上の高容量 を保持する全固体電池を構築できることが明ら かになった[24]。

4. 全固体リチウム二次電池の構築と評価

硫化物系ガラスセラミックスを固体電解質と して用いた全固体リチウム二次電池を作製し た。電極活物質には,一般的な高電位正極材料 である LiCoO² や,充放電時に体積変化を生じ ない負極材料である Li4³ Ti₅3O₄ を選択した。全 固体電池の電極部分には,電極活物質だけでな く,イオン伝導パスとなる固体電解質と電子伝 導パスとなる導電助剤をそれぞれ微粒子として 配合した電極複合体を用いた。

図 3 には、80 Li₂S・20 P₂S₅ ガラスセラミッ クスを固体電解質とし、In もしくは In–Li 合金 を対極として用いて作製した全固体リチウム二 次電池の充放電曲線を示す[25]。作用極には、 電極活物質(LiCoO₂ もしくは Li₄₃Ti₅₃O₄)とガ ラスセラミックスおよびアセチレンブラック (AB)を 38:57:5 の重量比で混合して得ら れた電極複合体を用いた。測定は室温下、電流 密度 64 μ A cm⁻² で行った。どちらの電池も 500 ~700 サイクルの長期にわたる繰り返し充放電 が可能であった。また、液体電解質を用いた場 合とほぼ同じ電位で充放電プラトーを示し、充 放電効率はほぼ 100% で、100 mAh g⁻¹以上の 容量を保持している。この結果から,硫化物系 ガラスセラミックスを用いた全固体電池が極め て優れたサイクル性を有することがわかった。

一方で、全固体電池はレート特性に課題を残 している。電極活物質 – 固体電解質界面におけ る電荷移動抵抗が原因の一つと考えられてお り、その低減のための様々な試みがなされてい る。ごく最近, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄薄膜をコートした LiCoO₂粒子を電極活物質に用いることで、硫 化物を固体電解質とする全固体電池が高電流密 度下で放電可能になることが報告された[26]。 筆者らは、ゾル-ゲル法を用いてLiCoO,粒子 表面にLi₂SiO₃やSiO₂のアモルファス薄膜を作 製し, 表面修飾材料が全固体電池の特性におよ ぼす影響について調べた[27]。表面修飾をして いない LiCoO2 を電極に用いた全固体電池につ いては、初期充電後において LiCoO2 電極/Li2S-P₂S₅電解質界面に由来する抵抗が観測された。 LiCoO₂表面を酸化物薄膜で修飾すると、薄膜 中のリチウムイオンの有無に関わらず、界面の 抵抗が低減されることがわかった。またリチウ ムイオンを含む Li_sSiO₃ 薄膜をコートした場合 に、より大きく抵抗が減少したことから、表面 修飾材料としてはリチウムイオン伝導性の材料 がより望ましいことが明らかになった。図4に

は、 $0.13\sim 6.4 \text{ mA cm}^2$ の様々な電流密度にお ける全固体電池 In/LiCoO₂ の放電曲線を示して いる。Li₂SiO₃ 薄膜で表面修飾した LiCoO₂ を用 いた全固体電池は、 6.4 mA cm^2 の高い電流密 度においても、未修飾の LiCoO₂ を用いた場合 に比べて、より高い電位での放電が可能であ り、より大きな容量(約 30 mAh g⁻¹)を示す ことがわかった。電極/電解質間の固体界面に 酸化物薄膜を挿入することによって、全固体電 池の出力特性を向上できることが明らかになっ た。

5. おわりに

ガラス材料は、全固体リチウム二次電池の構 成要素である固体電解質と電極活物質として優 れた特性を示すことを述べた。Li₂S-SiS₂-Li₄SiO₄ 系オキシスルフィドガラスやLi₂S-P₂S₅系ガラ スセラミックスは、高い室温導電率と広い電位 窓を兼ね備えた優れた固体電解質である。ま た、SnOベース酸化物ガラスは、高容量電極 活物質としての応用が期待される。さらに、硫 化物電解質を用いた全固体リチウム電池は室温 で二次電池として作動し、優れた充放電サイク ル特性を示した。また、電極/電解質固体界面 を酸化物アモルファス薄膜で修飾することによ



図3 全固体電池 In/LiCoO₂ および In-Li/Li₄₃Ti₅₃O₄ の充放電曲線。



図4 様々な電流密度における全固体電池 In/coated-LiCoO₂の放電曲線。

って,これまで困難であった全固体電池を高出 力化できることがわかった。全固体リチウム二 次電池は,高い安全性が要求される電気自動車 などのエコカーの電源としても期待されてお り,実用化に向けてより一層の性能向上が望ま れる。

参考文献

[1] 南 努,"ガラスへの誘い", p.117, 産業図書 (1993).

[2] J.-M. Tarascon and M. Armand, Nature, 414 (2001) 359.

[3] T. Minami and M. Tatsumisago, "Solid State Ionics for Batteries" p. 1, Springer-Verlag, Tokyo (2005).

[4] J. L. Souquet, E. Robinel, B. Barrau and M. Ribes, Solid State Ionics, 3/4 (1981) 317.

[5] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys and G. Robert, Solid State Ionics, 5 (1981) 663.

[6] M. Menetrier, C. Estournes, A. Levasseur and K.J. Rao, Solid State Ionics, 53–56 (1992) 1208.

[7] A. Pradel and M. Ribes, Solid State Ionics, 18–19 (1986) 351.

[8] J. H. Kennedy and Y. Yang, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2437.

[9] N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada and S. Kondo, Solid State Ionics, 68 (1994) 35.

[10] K. Hirai, M. Tatsumisago and T. Minami, Solid State Ionics, 78 (1995) 269.

[11] R. Kanno and M. Murayama, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) 742.

[12] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, Adv. Mater., 17 (2005) 918. [13] H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1352.

[14] H. Yamashita, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami and Y. Miura, J. Ceram. Soc. Jpn., 108 (2000) 973.

[15] T. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, 136–137 (2000) 1015.

[16] Y. Kim, J. Saienga and S. W. Martin, J. Phys. Chem. B, 110, 16318 (2006).

[17] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami and M. Tatsumisago, Electrochem. Commun., 5 (2003) 111.

[18] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, 177 (2006) 2721.

[19] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Solid State Ionics, 178 (2007) 1163.

[20] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, Science, 276 (1997) 1395.

[21] I. A. Courtney and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2045.

[22] A. Hayashi, T. Konishi, M. Nakai, H. Morimoto, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, J. Ceram. Soc. Jpn., 112 (2004) S 713.

[23] A. Hayashi, J. Ceram. Soc. Jpn., 115 (2007) 110.

[24] A. Hayashi, T. Konishi, K. Tadanaga, T. Minami and M. Tatsumisago, J. Power Sources, 146 (2005) 496.

[25] M. Tatsumisago, F. Mizuno and A. Hayashi, J. Power Sources, 159 (2006) 193.

[26] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada and T. Sasaki, Adv. Mater., 18 (2006) 2226.

[27] A. Sakuda, H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) A 27.