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 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。

〒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

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 Li₂S-SiS₂ 系や Li₂S-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Li₂PO₄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 Li₂S・0.4 SiS₂)・ 5 Li₄SiO₄ (mol%) オキシスルフィドガラスは 室温で 2 x 10⁻³ S cm⁻¹ の高い導電率を示す。ま たこのガラスは10 V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 OS。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

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

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
Li ₂ S-P ₂ S ₅ (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

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-P₂S₈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、 $70 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 30 \text{ P}_2\text{S}_5$ および $80 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 20 \text{ P}_2\text{S}_5$ (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 $200\sim300^\circ$ 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° S cm⁻¹ 以上の極めて高い導

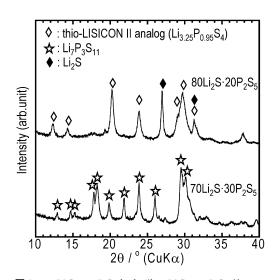


図 1 70 Li₂S・30 P₂S₅ および 80 Li₂S・20 P₂S₅ ガラスセラミックスの X 線回折パターン。

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, Li₈S 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 Lia 25Po 95S4 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、Li₂Sおよび P₂S₅ 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}P_{0.95}S₄ 結晶 はPS4-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° 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、 $SnO-B_2O_3$ 系や $SnO-P_2O_5$ 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 -B₂O₃ 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。¹¹B核の固 体 NMR 測定から、このガラス系においては

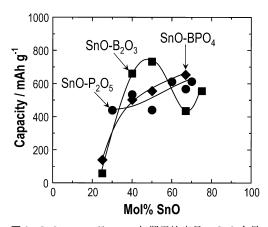


図2 SnOベースガラスの初期電池容量のSnO含量 依存性。

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 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Li43Ti53O4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 Li_{4/3} Ti_{5/3}O₄)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 cm² 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、ゾルーゲル法を用いて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、 $0.13\sim6.4\,\mathrm{mA~cm^2}$ の様々な電流密度における全固体電池 $\mathrm{In/LiCoO_2}$ の放電曲線を示している。 $\mathrm{Li_2SiO_3}$ 薄膜で表面修飾した $\mathrm{LiCoO_2}$ を用いた全固体電池は、 $6.4\,\mathrm{mA~cm^2}$ の高い電流密度においても、未修飾の $\mathrm{LiCoO_2}$ 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 $30\,\mathrm{mAh~g^{-1}}$)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。Li_S-SiS₂-Li_SiO₄系オキシスルフィドガラスや Li_S-P₂S₃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

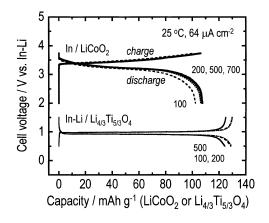


図3 全固体電池 In/LiCoO₂ および In-Li/Li_{4:3}Ti_{5:3}O₄ の充放電曲線。

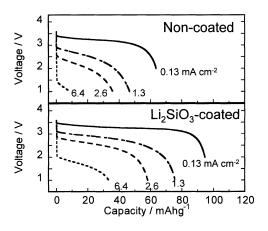


図 4 様々な電流密度における全固体電池 In/coated-LiCoO₂ の放電曲線。

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.