

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時資料提供先：文部科学記者会、科学記者会)

【報道解禁日】
2021年10月28日(木) 20時(日本時間)
新聞：2021年10月29日(金) 朝刊

2021年10月27日 14時
大阪府立大学

全固体電池は新しいフェーズへ！

高エネルギー密度のリチウム硫黄二次電池を可能とする「正極」を開発
—リチウムイオン電池を凌駕する次世代型全固体電池の実現に期待—

<研究成果のポイント>

- ◇硫化リチウム正極活物質^{注1)}と固体電解質^{注2)}の分解耐性^{注3)}の関係を解明
- ◇分解耐性の高い固体電解質を含有する硫化リチウム正極の開発に成功し、リチウムイオン電池のエネルギー密度を超える全固体リチウム硫黄二次電池^{注4)}が実現可能に
- ◇電気自動車、ポータブル電子機器、航空機等への全固体電池の応用拡大に期待

<研究者のコメント>

全固体電池は、従来のリチウムイオン電池に比べ「安全性」「高エネルギー密度」「長寿命」を兼ね備えた究極の電池です。

我々「無機化学研究グループ」は、1980年代から続く南努・元学長、辰巳砂昌弘・現学長らの先駆的な無機材料化学の研究の流れを開花させ、全固体電池の新たな時代の扉を開きました。



作田准教授 林 教授

大阪府立大学(学長：辰巳砂 昌弘)大学院 工学研究科 物質・化学系専攻の林 晃敏教授、作田 敦 准教授、計 賢 博士(現：関西大学 特別任命助教)、藤田 侑志、辰巳砂 昌弘学長らの研究グループは、次世代蓄電デバイスである全固体リチウム硫黄二次電池の実現に向けて、硫化リチウム正極活物質の容量と固体電解質の分解耐性の関係を明らかにしました。そのメカニズムに基づき、高エネルギー密度^{注5)}な全固体リチウム硫黄二次電池を実現できる正極の開発に成功しました。固体電解質は液体電解液と比較して密度が大きく、単一の電池あたりで従来のリチウムイオン電池を超えるエネ

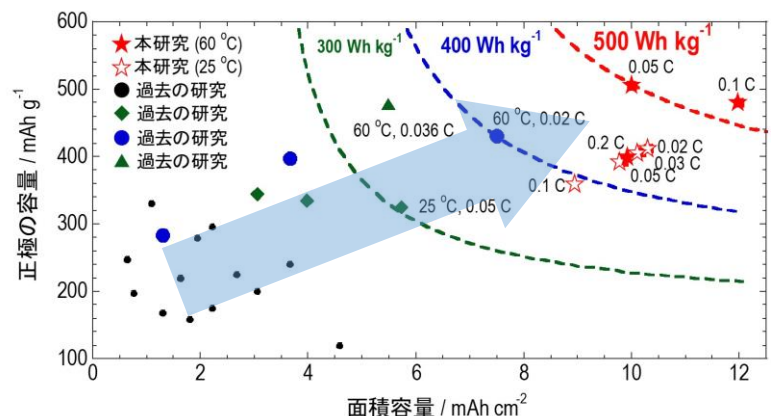


図1 正極の容量と面積容量の関係。図中に、本研究および過去に報告されている正極層の重量あたりの容量と正極層の面積あたりの容量の関係がプロットされています。図中の点線は、これらの容量から期待できる全固体リチウム硫黄二次電池のエネルギー密度を示しており、図の右上にいくほど、高いエネルギー密度を有する全固体リチウム硫黄二次電池を実現できます。(Cレートについて：注6)

ルギー密度の全固体電池の実現は困難であると言われていました。この研究はリチウムイオン電池のエネルギー密度を超える全固体電池の実現可能性を世界に先駆けて示すものであり、電気自動車だけでなくポータブル電子機器や航空機などの用途拡大に向けた全固体電池の研究開発を大きく加速させるものと期待されます。なお、本研究は出版社 Wiley が刊行する学術雑誌「Advanced Functional Materials」に10月28日20時（日本時間）にオンライン掲載されます。

<研究背景>

次世代型蓄電池の一つであるリチウム硫黄二次電池は、正極および負極がそれぞれ軽量の硫黄とリチウムから構成されており、従来のリチウムイオン電池と比較して、高い理論エネルギー密度を有することから世界中で注目されています。しかし高い理論容量を有する硫黄や硫化リチウムは絶縁体であるため、硫黄や硫化リチウムに対して電子およびリチウムイオンを適切に供給することが必要です。大阪府立大学ではこれまで硫化リチウムとヨウ化リチウムからなる固溶体^{注7)}を開発し、全固体リチウム硫黄二次電池の正極活物質として利用することで、理論容量とほぼ同等の容量を利用することに成功しています。(Hakari et al., Adv. Sustain. Syst. 2017, 1, 1700017.)^{参考1)}しかし高いエネルギー密度を有する電池の構築には、電極内で蓄電能力のないヨウ化リチウムに対して硫化リチウムの割合を増大させる必要がありましたが、電極内の硫化リチウムを増大させると、大きく容量が低下する問題がありました。そこで硫化リチウムとヨウ化リチウムからなる固溶体を用いた正極の充放電反応メカニズムを調査したところ、充放電に伴い固溶体から生成するヨウ化リチウムが、硫化リチウム内のイオン伝導経路として機能することで、高容量が発現することを明らかにしました。(藤田ら, 第61回電池討論会講演要旨集, 3F05 (2020).)^{参考2)}この結果から硫化リチウムに添加するリチウムイオン伝導体の性質が、硫化リチウムの容量に影響することが示唆されました。

<研究内容と成果>

本研究では、電極内の硫化リチウムへのイオン伝導経路として様々なリチウムイオン伝導体を添加した正極を作製し、リチウムイオン伝導体の性質と硫化リチウムの容量の関係を調査しました。リチウムイオン伝導体の性質である分解耐性およびイオン伝導性が硫化リチウムの容量に大きく影響することを明らかにしました(図2)。この関係に基づき、大阪府立大学で開発してきた固体電解質の一つとして、分解耐性および比較的高いイオン伝導度を有する固体電解質(Tatsumisago et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 1987, 95, 197-201.)^{参考3)}を添加した硫化リチウム正極を開発しました。この正極は、これまで報告されている硫化リチウム正極の中で最も高い容量を示し、電解質層およびリチウム金属負極を理想量とした場合、従来のリチウムイオン電池の約2倍大きなエネルギー密度を有する全固体リチウム硫黄二次電池を実現できます。

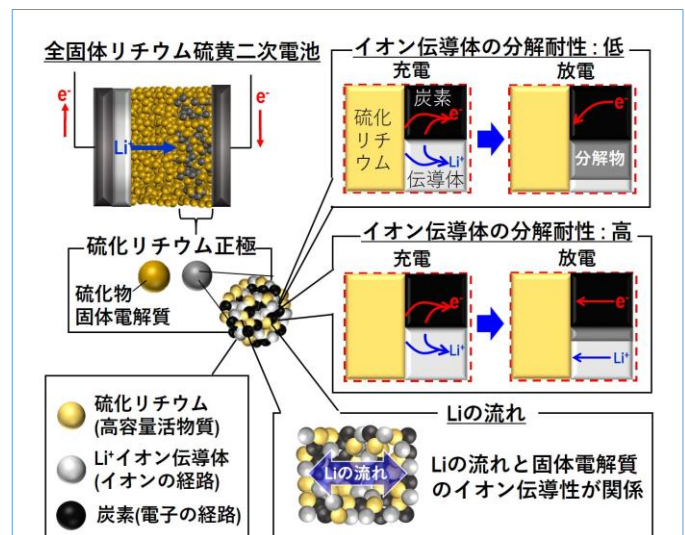


図2 硫化リチウム正極、固体電解質層、負極から構成されている全固体リチウム硫黄二次電池(左上)、硫化リチウム正極は硫化物固体電解質粒子と硫化リチウム、Li⁺イオン伝導体、炭素からなるナノ複合体粒子から構成されています。ナノ複合体中のLi⁺イオン伝導体の分解耐性(右上)およびイオン伝導性(右下)が、硫化リチウムの性能に影響することを明らかにしました。

<社会的意義、今後の予定>

今回開発した硫化リチウム正極、さらにこれまで大阪府立大学で開発してきた薄層固体電解質および高容量負極を組み合わせることによって、リチウムイオン電池よりも2倍大きなエネルギー密度を有する全固体リチウム硫黄二次電池の構築を目指します。

<発表雑誌>

<雑誌名>

Advanced Functional Materials (日本時間 2021 年 10 月 28 日 20 時公開)

<https://onlinelibrary.wiley.com/journal/16163028>

<論文タイトル>

Solid electrolyte with oxidation tolerance provides a high-capacity Li₂S-based positive electrode for all-solid-state Li/S batteries

<著者>

計賢、藤田侑志、出口三奈子、川崎友輔、乙山美紗恵、米田陽平、作田敦、辰巳砂昌弘、林晃敏

<報道解禁日時>

日本時間 2021 年 10 月 28 日 20 時

※それ以前の公表は禁じられています。

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs (持続可能な開発目標) の達成に貢献をしています。

本研究は SDGs17 のうち、「7: エネルギーをみんなにそしてクリーンに」「9: 産業と技術革新の基盤をつくろう」等に貢献しています。



<研究助成資金等>

本研究は、主として科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発・特別重点技術領域「次世代蓄電池」(ALCA-SPRING) (JPMJAL1301) の支援を受けて実施されました。

<用語解説>

注1) 硫化リチウム正極活物質

硫化リチウム正極活物質は、電池の正極側でリチウムを出し入れすることによってエネルギーを貯めたり、取り出したりすることができる物質。充電によってリチウムを放出し、放電時にリチウムを受け取る。硫化リチウムの理論容量は、従来の正極活物質の理論容量よりもはるかに大きい。絶縁体であるため、硫化リチウムを利用するために、多量の導電剤や固体電解質を必要とする。多量の導電剤や固体電解質は蓄電能力がないため、多量の導電剤と固体電解質、硫化リチウムを合わせた正極の容量は、従来の正極活物質を使用したときよりも低下するため、導電剤と固体電解質は可能な限り減少させる必

要がある。

注 2) 固体電解質

固体中を特定のイオンが高速に伝導する材料を固体電解質という。ここではリチウムイオンの伝導体を指す。従来はイオンの伝導性が注目されてきたが、近年は固体電解質の分解耐性が全固体電池の性能に関する研究開発が活発化している。固体電解質の分解耐性は構成元素によって変化し、主に陰イオンに依存する。この研究では硫化リチウムへのイオン輸送は分解耐性の高い酸化物、正極内のイオン輸送はリチウムイオン伝導性の高い硫化物が使用された。

注 3) 分解耐性

硫化リチウム正極は、硫化物固体電解質粒子と高容量活物質の硫化リチウム、イオンの経路のリチウムイオン伝導体、電子の経路の炭素からなる複合体粒子から構成されている。これまでに硫化リチウムと複合化していたイオン伝導性の高い物質は充放電により壊れ易いということを見出して、イオン伝導率が多少低くても壊れない分解耐性の高い物質を硫化リチウムと複合化するためのイオン伝導体として開発した。その結果、充放電時には硫化リチウムと炭素との電子の経路、硫化リチウムとリチウムイオン伝導体とのイオンの経路を十分に確保できるようになった。

注 4) 全固体リチウム硫黄二次電池

一次電池は充電することができない繰り返し使用できない電池であり、二次電池は充電することができて繰り返し使用できる電池である。携帯電話やノートパソコン等にリチウムイオン二次電池が広く使われている。

二次電池は一般的に正極と負極が固体で正極と負極の間の電解質は液体という構造であり、それらをケースに包んで一つの電池を構成している。その液体の電解質を固体で置き換え、全て固体で構成したのが全固体電池である。

電解質が有機電解液、正極が硫黄または硫化リチウム、負極がリチウム金属からなるリチウム硫黄二次電池において、正極材料の反応中間体が有機電解液に溶出することで、リチウム硫黄二次電池の電池容量が劣化する問題がある。反応中間体の溶出を抜本的に防ぐために、有機電解液の代わりに固体電解質を利用したリチウム硫黄二次電池が全固体リチウム硫黄二次電池である。

注 5) 高エネルギー密度と安全性

固体電解質にすることで電池を積層することが可能になり、その結果エネルギー密度が高められる。従来の液体電解質では、積層しようとする液が染み込んで電位を上げることができなかった。一つ一つの電池をケースに入れてそれを直列に繋ぐ必要があった。液体を封じ込める必要がなくなったので、液漏れがなくなり信頼性の向上が期待できる。

注 6) C レート

C レートとは、充電および放電のスピードのこと。”C”は”Capacity (容量)”の略称。

1C は 1 時間で容量を空にするバッテリーの放電スピードを表し、流す電流が大きいほどスピードが速い。この数字が高ければ高いほど大きな電流を流すことができる。

注 7) 固溶体

2 種以上の物質が混合して完全に均一な固相となる固体を固溶体と呼ぶ。ある結晶相の格子点にある原子がまったく不規則に別の原子と置換するか、あるいは格子の間隙に別の原子が侵入したものの 2 種がある。

<参考 URL 等>

参考 1) (Hakari et al., Adv. Sustain. Syst. 2017, 1, 1700017.)

Li₂S-Based Solid Solutions as Positive Electrodes with Full Utilization and Superlong Cycle Life in All-Solid-State Li/S Batteries

<https://doi.org/10.1002/adsu.201700017>

参考 2) (藤田ら, 第 61 回電池討論会講演要旨集, 3F05 (2020).)

公益社団法人 電気化学会 電池技術委員会

<https://battery.electrochem.jp/index.html>

参考 3) (Tatsumisago et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 1987, 95, 197-201.)

超急冷 Li₄SiO₄-Li₃B₃O₃ ガラスの導電率における混合アニオン効果

https://doi.org/10.2109/jcersj1950.95.1098_197

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 無機化学研究グループ Web サイト

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/index.html>

JST-ALCA 特別重点技術領域 次世代蓄電池 全固体電池チーム Web サイト

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka2/alca/index.html>

ALCA-SPRING 先端的低炭素化技術開発 次世代蓄電池 Web サイト

<https://www.jst.go.jp/alca/alca-spring/>

【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学大学院 工学研究科
准教授 作田 敦 (さくだ あつし)

TEL : 072-254-9333

E-mail : saku@chem.osakafu-u.ac.jp

【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課

担当 : 荒岸 奈緒子 (あらぎし なおこ)

TEL : 072-254-9103

E-mail : opu-koho@ao.osakafu-u.ac.jp