



全固体二次電池の構築に向けたガラス系無機固体電解質材料の開発

Development of Glass-Based Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Secondary Batteries

辰巳砂昌弘氏は、固体イオニクス分野におけるガラス系材料の優位性に着目し、電解質溶液に匹敵する高いイオン伝導性を有し、固体界面構築が容易なガラス系無機固体電解質材料を数多く創出してきた。また、創製した固体電解質材料を用いた全固体二次電池を試作し、蓄電デバイスにおける全固体化の道を切り開いた。辰巳砂氏の取り組んできた全固体リチウム電池は実用化前夜を迎えている。以下に主な研究業績の概要を示す。

1. 高イオン伝導性ガラス系固体電解質材料の創製

無機固体電解質材料は、難燃性であり、かつ導電キャリアのシングルイオン伝導を実現できるため、これを用いることで安全性・信頼性に優れた究極の全固体電池を構築することができる。辰巳砂氏は、原子配置の乱れたガラスの開放構造に着目し、イオン伝導に有利なガラス組成の探索指針を提示し、実験的に多くの実例を示した。特に $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系をベースとするオキシスルフィドガラスが、室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える高い室温導電率を有することを見いだすとともに、イオン伝導性を高めるための指針として「混合アニオン効果」を実証した。

全固体電池の応用においては、固体電解質を粒子形態とすることが有利であることに注目し、様々な硫化物系固体電解質材料を遊星型ボールミルによるメカノケミカル法によって合成し、適切な熱処理を施すことによって、高イオン伝導性をもつガラスセラミックスが得られることを明らかにした。例えば $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (モル%) ガラスからは新規な超イオン伝導性 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が析出し、結晶化の熱処理条件の最適化や焼結性の向上によって、室温で $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という有機電解液を凌駕するリチウムイオン伝導度を得ることに成功した。

辰巳砂氏は、これらの硫化物ガラス系電解質に様々な電極活物質を組み合わせた複合体電極を作製し、これを加圧法によって成型した圧粉成形体からなるバルク型全固体電池を創製した。これらのバルク型全固体リチウム電池が、良好な充放電サイクル特性を有し、極めて信頼性の高いことを示した。

硫化物系固体電解質は大気安定性に乏しいことが最大の問題であったが、辰巳砂氏は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系において、大気下で H_2S 発生量の極めて低い組成を見いだし、ラマン散乱等の分光法を駆使して、水分子との反応性の低いイオン種を特定するとともに、少量の酸素置換やヨウ素添加によって、高い導電率を保持しながら大気安定性の高い固体電解質を得ることに成功した。

2. 全固体電池構築のための固体-固体界面の形成と評価

従来電池とは異なり、全固体電池においては電極活物質-固体電解質間の固-固界面の反応が関わるために、界面抵抗を軽減した良質な固-固界面を形成することが最大の課題である。この課題に対して辰巳砂氏は、「気相法および液相法による界面形成」の研究に注力し、

様々な独創的手法によって、良質な界面の形成と界面抵抗の大幅な低減を可能にした。中でも LiCoO_2 をはじめとする電極活物質粒子の表面に気相法や液相法によって $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系硫化物電解質を被覆することが、活物質-電解質の良質な界面の形成につながることを示し、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 膜を被覆した LiCoO_2 粒子を室温で加圧する方法(コールドプレス)によって正極複合体を形成する方法を構築した。その形成機構について、電極反応前後の界面の微細組織を電子顕微鏡観察で解析し、室温での加圧によって焼結反応が進むこと、そして活物質粒子間で良好なイオンパスが形成されることを明らかにしており、この特異な現象を「常温加圧焼結」と名付けている。さらに辰巳砂氏は、充放電において活物質が体積変化を繰り返す現象に対して、マトリックスである固体電解質材料の弾性限界内での機械的特性の重要性に着目し、様々な硫化物系固体電解質材料のヤング率の測定と評価を進め、その値が 20 GPa 前後で酸化物と有機高分子の中間の値をとることを明らかにした。

3. 高エネルギー密度全固体リチウム二次電池の創出

全固体電池の活物質として最も期待されているのは正極では単体硫黄、負極では金属リチウムである。単体硫黄は、安価で無毒かつ極端に大きな理論容量を持つ反面、電解液を用いた従来電池では使用が困難である。辰巳砂氏は、硫黄と導電助剤としての銅やナノカーボン、さらには硫化物固体電解質をミリング処理することで新しい高容量電極複合体を作製することに成功した。硫黄の放電生成物である硫化リチウムについても、硫黄と同様、銅やナノカーボンとの複合化に世界に先駆けて成功し、これらのリチウム-硫黄系全固体電池が、比較的高い電流密度においても優れた充放電サイクル特性を示すことを明らかにした。得られた電極複合体中の活物質-電解質固体界面について、顕微鏡法、回折法、分光法を駆使して構造解析を行い、硫黄系活物質が微結晶-非晶質間で可逆に変化する充放電メカニズムを明らかにした。さらに金属リチウムを負極に用いた全固体電池についても界面解析を進め、リチウム-電解質界面にバッファ層としての In や Au 薄膜を生成させることが、充放電特性の飛躍的に向上につながることを示した。

以上のように辰巳砂氏は、ガラス系固体電解質材料の設計指針を明確に示すとともに、新しい無機固体電解質材料の開発を牽引してきた。またこれらを用いた全固体電池を試作し、その界面の構造を解析・評価することで、全固体電池の実用化前夜と言われるレベルまでその科学と技術を高めてきた。これらの業績は、国内外で高く評価され、全固体リチウム電池の実用化にとって辰巳砂氏の研究業績がもたらすイノベーションは多大であると期待される。よって同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。