

ガラスの結晶化による超イオン伝導性固体電解質の開発

～次世代型全固体リチウム二次電池の実現にむけて～

大阪府立大学 大学院工学研究科 物質系専攻 機能物質科学分野 博士後期課程 3年

水野 史教

1. はじめに

“ユビキタス”。いたるところに遍在するという意味であり、インターネットなどの情報ネットワークにどこからでもアクセスできる環境を指す。科学技術、情報化技術の進歩にともない、携帯電話やノートパソコンなどの小型高性能デバイスが急速に普及している背景には、複数の携帯型情報通信端末を使うユビキタス時代の実現という狙いがある。

その一方で、近年の高度情報化社会において、エネルギー消費量は絶えず増加傾向にある。化石燃料の枯渇ともなうエネルギー問題や、エネルギー消費によって生じた地球温暖化などの環境問題への配慮から、クリーンな代替エネルギーの開発、負荷平準化を目的とした電力貯蔵、さらにはハイブリッド自動車などのゼロエミッションヴィークルの普及が強く望まれている。

“電池”は、携帯型情報通信端末から電力貯蔵、ハイブリッド自動車まで広範囲に展開できる可搬のエネルギー源として極めて重要なツールであり、電池技術は将来を支えるキーテクノロジーである。中でも、リチウム二次電池は小型、軽量、高エネルギー密度であり、エネルギー変換効率が高いといった特長を有することから、様々な分野へ適用されている。

しかしながら、ユビキタス時代の到来、エネルギー問題および環境問題へのさらなる取り組みから、より一層の安全性、信頼性の向上、エネルギー密度の増大、出力密度の向上が必要であり、既存の電池を凌駕した“次世代型電池”の登場が期待されている。

2. 全固体リチウム二次電池の必要性

電池の安全性、信頼性の向上は、実用上最も重要な課題である。既存のリチウムイオン電池系には、発火、液漏れの原因となる可燃性の液体電解質が用いられているため、様々な保護機構が導入されている。自動車や宇宙事業などの大型用としての用途や人工臓器などの生体への埋め込みを視野に入れた場合、電池の安全性はさらに深刻な問題となるに違いない。エネルギー密度と安全性、双方ともに満足するための材料開発が次世代型電池を実現するために非常に重要となる。ここで、高エネルギー密度を保持し、かつ安全性を飛躍的に向上させる手法として、“電池の全固体化”が有効である。つまり、可燃性の液体電解質を不燃性の固体電解質、とりわけ無機固体電解質に置き換えることができれば、安全性、信頼性の問題を根本的に解決することができ、究極の電池を構築することが可能である。

このような観点から、既存のシステムをブレイクスルーするための新システムとして、無機固体電解質を用いた全固体電池に関する研究が近年盛んに行われている。しかしながら、これまでに実用化されている全固体リチウム二次電池は、心臓用のペースメーカーに搭載されている薄膜型電池のみである[1]。電池の全固体化が遅々としている要因としては、固体電解質自身のイオン伝導性や電極反応機構、電極－電解質界面の設計など多くの課題を抱えていることが挙げられる。

そこで本論文では、全固体電池を構築する上で最も重要な部材である固体電解質材料に着目した。次世代型電池に適用可能な超イオン伝導性無機固体電解質材料を開発すると同時に、固体電解質に対して超イオン伝導性を得るためのアプローチを新たに提案した。

3. 超イオン伝導性固体電解質の開発コンセプト

イオンは電子に比べて非常に大きなサイズを持っているので、液体中で動くことが可能であっても固体中で動くことは困難である。固体中において超イオン伝導性を発現させるためには、イオンが動くことのできる特別な構造を用意する必要がある。これまでに、結晶中に格子欠陥や層状構造、平均構造を導入することによって超イオン伝導性が観測されることが知られている[2]。一方で、結晶をガラス化させることによってイオン伝導性の向上が期待される[3]。これは、ガラスが結晶に比べて格子が乱れ、空隙の多い疎な構造になっており、イオンの移動に有利であると考えられるためである。

図 1 に、ガラスと結晶のイオン伝導度を比較するための模式図を示す。融液中ではイオンは自由に存在できるため、通常、高いイオン伝導度を有している。結晶では、凝固にともない規則的に配列した状態へ相転移するため、イオン伝導度は大きく低下する。しかし、ガラスでは、融液を急冷して作製されることから、融液の構造を凍結したものと考えることができ、比較的高いイオン伝導度を保持する。したがって、図 1 に示すように、一般に“ガラスは結晶に比べて大きなイオン伝導度を示す”。

しかし、結晶の中でも高温領域において極めて高いイオン伝導度を示す材料がある。これらは、“高温安定相”または“超イオン伝導相”と呼ばれ、低温で存在する結晶(低温相)と区別されている。例としては、AgI(銀イオン伝導体)やLi₂SO₄(リチウムイオン伝導体)、CsHSO₄(プロトン伝導体)などが挙げられる。高温相における超イオン伝導性は、低温相から高温相に相転移する際に、イオンの移動できる等価なサイトが急激に増加することによって説明される。この高温相を常温安定化することができれば、ガラスに勝る超イオン伝導体を得ることが

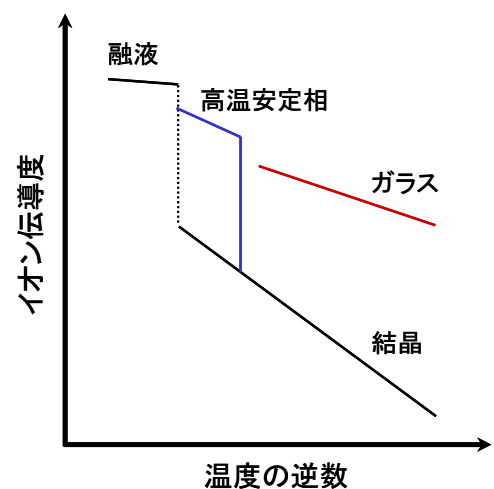


図 1 ガラスと結晶のイオン伝導度を比較するための模式図

可能である。

高温相を常温安定化するための手法として、融液を融点以下のある温度でアニールし、十分に結晶成長させる方法がよく用いられる。しかしながら、この方法では冷却時に相転移が起こりやすいため、常温安定化は容易ではない。そこで本論文では、高温相を常温安定化するための新たな手法として、“ガラスからの結晶化”に着目した。

図2にガラスの結晶化を利用した高温相の常温安定化モデルを示す。図2(i)には、一般的な場合を、図2(ii)には、高温安定相の存在を仮定した場合を示しており、赤の矢印は結晶化を表す。先にも述べたように、ガラスは結晶に比べて疎な構造をしているため、ガラスの方が結晶よりも体積が大きくなり、図2のような関係になる。まず、図2(i)の一般的な場合について説明する。ガラスを加熱していくと、分子運動が凍結される温度(ガラス転移温度)を経て過冷却液体となる。この領域は、融液を急冷することによって生じた“準安定な”状態である。過冷却液体が準安定な状態を保持できなくなったとき“結晶化”が起こり、熱力学的に安定な結晶へと変化する。

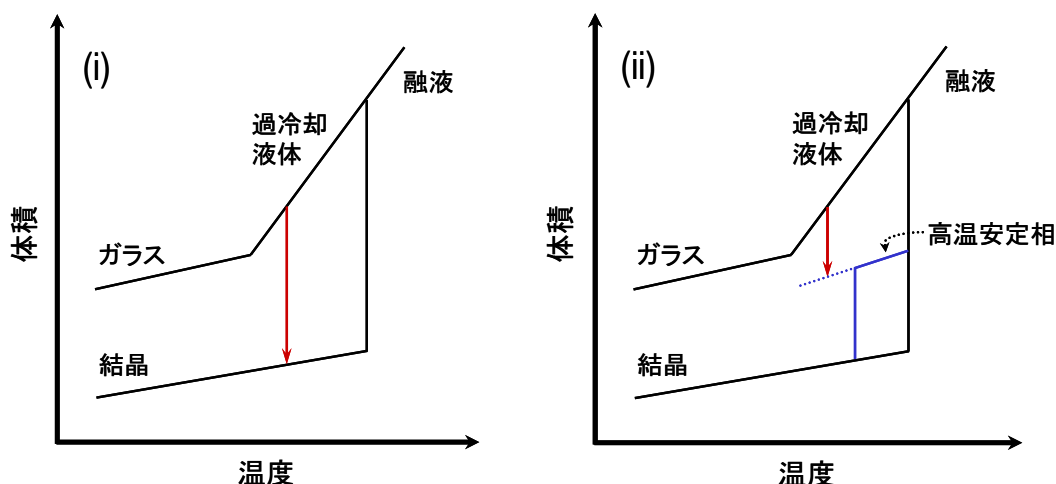


図2 ガラスの結晶化を利用した高温相の常温安定化モデル； (i) 一般的な場合、 (ii) 高温安定相のある場合

ここで、図2(ii)のように高温安定相が存在する場合を仮定する。高温相ではイオンが移動できる等価なサイトが多い、つまりはイオンの移動できる自由度が高いことから、結晶(低温相)に比べて大きな体積をもつと考えられる。先にも述べたように、ガラスは融液の構造を凍結した状態にあり、過冷却液体もまた同様である。したがって、ガラスからの結晶化の際、融液の構造とよく似た構造を持つ結晶、すなわち高温安定相や熱力学的に準安定な結晶が初晶として析出するのではないかと考えられる。

以上の着想をもとに、ガラスからの結晶化によって高温相の常温安定化を試みることは学術的にも関心が高く、また高温安定相の出現によって超イオン伝導性が付与された固体電解質材料を開発できれば、全固体二次電池の実用化に大きく貢献できる。

本論文では、ガラスの結晶化によって超イオン伝導性結晶を析出させた“ガラスセラミッ

クス”を合成し、ガラスセラミックスのイオン伝導性とその析出結晶相の関係を明らかにした。また、得られた超イオン伝導性ガラスセラミックスを固体電解質に用いて、プロトタイプ of 全固体二次電池を構築し、次世代型電池としての可能性を展望した。

4. ガラスセラミックスのイオン伝導性と析出結晶相との相関

本論文では、ガラスの合成方法として、遊星型ボールミル装置を使用したメカニカルミリング法[4]を用いた。この方法は、物質を機械的に混合、摩砕することによってガラス材料を得る新たな手法であり、融液急冷法に比べて直接微粉末が得られることや、常温常圧下での合成が可能であることが特長である。

まず、ガラスの結晶化を利用して超イオン伝導性ガラスセラミックスを得るために、イオン伝導性の高い高温安定相が存在する $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系に着目した。硫化物は酸化物に比べて分極しやすいため、カチオンが捕捉されにくい、つまり高いイオン伝導度が期待できることや、 $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系結晶はこれまでに多数報告されていることから、ガラスからの超イオン伝導相の常温安定化を考えるモデルケースとして適している。

図 3 には、 $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系試料の導電率の温度依存性を示す。導電率測定は、粉末試料を成型したペレットに対してカーボンを電極とし、交流インピーダンス測定を用いて算出した。 $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶は、 $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系結晶の中で最も高い導電率、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C) を示す [5]。 $\text{Ag/P} = 7/3$ 組成においては、 $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が超イオン伝導性を示す高温安定相であり、 Ag_3PS_4 および $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 結晶の共晶混合物が熱力学的に安定な低温相として存在する [6]。まず、同組成のガラスの導電率について検討する。得られたガラスは低温相である Ag_3PS_4 および $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 結晶に比べて高い導電率を示した。これは、先に述べた一般則、“ガラスは結晶に比べて高い導電率を示す”に対応している。また、得られたガラスは、高温安定相である $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶とほぼ同等の導電率を示した。ガラス化によっても超イオン伝導性の実現されることを示唆している。

次に、ガラスを結晶化温度 (250°C) 付近で加熱することによって得られたガラスセラミックスについて検討する。ガラスセラミックスの導電率はガラスに比べて若干低下したが、高温安定相である $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶に匹敵する高い導電率 ($1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) を示した。導電率測定後の試料に対して X 線回折測定および固体高分解能 NMR 測定を行った結果、ガラスセラミックス中の析出結晶は $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶であることを確認した。これは、図 2(ii) で示したように、ガラスの結晶

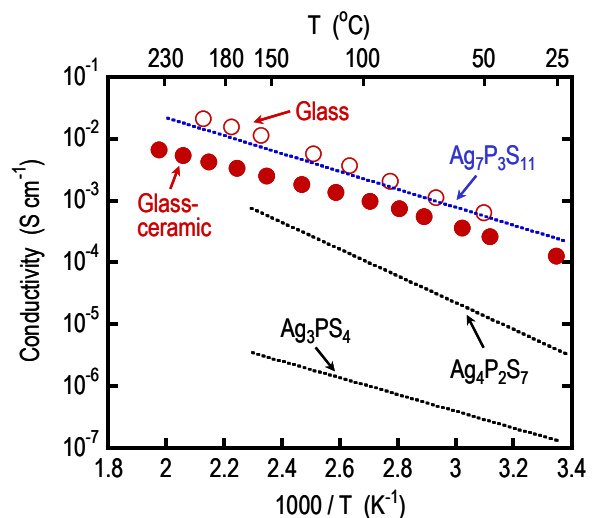


図 3 $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系試料の導電率の温度依存性

化によって融液に近い構造をもつ結晶、つまり高温相が初晶として析出し常温安定化された結果である。通常は、融液を 550 °C 付近で長時間アニールすることによって高温安定相である $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶が合成される[5]。本論文において、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを結晶化することによって高温相の常温安定化が可能となり、高い導電率を保持した超イオン伝導性ガラスセラミックスの得られることを初めて見出した。

ここで $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系で得た知見をもとに、全固体リチウム電池構築のための $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導相の常温安定化について検討した。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系では、高リチウムイオン伝導性を示すガラスがこれまでに報告されている[7]が、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系 ($\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) のような超イオン伝導相に関する知見は得られていない。ガラスの結晶化を利用することにより、新規な $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系超イオン伝導相の発見が期待できる。

図 4 には、 $\text{Li} / \text{P} = 7 / 3$ 組成における $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系試料の導電率の温度依存性を示す。固相反応によって合成した結晶は室温で $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーとかなり低い導電率を示したのに対し、ガラスは $5.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率を示した。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系においても、“ガラスは結晶に比べて高い導電率を示す”という一般則が適用できる。一方で、ガラスを 360 °C で加熱結晶化することによって得たガラスセラミックスにおいては、元のガラスよりも導電率が向上し、室温で $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示すことを初めて見出した[8]。ガラスの結晶化後に超イオン伝導性を示したことから、ガラスから超イオン伝導相が析出したと考えられる。

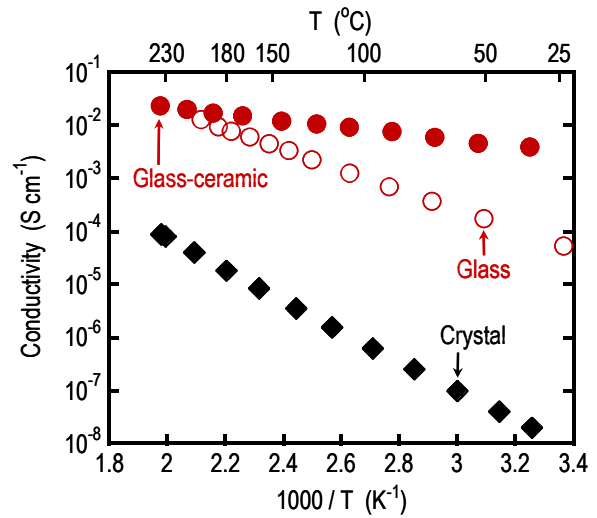


図 4 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系試料の導電率の温度依存性

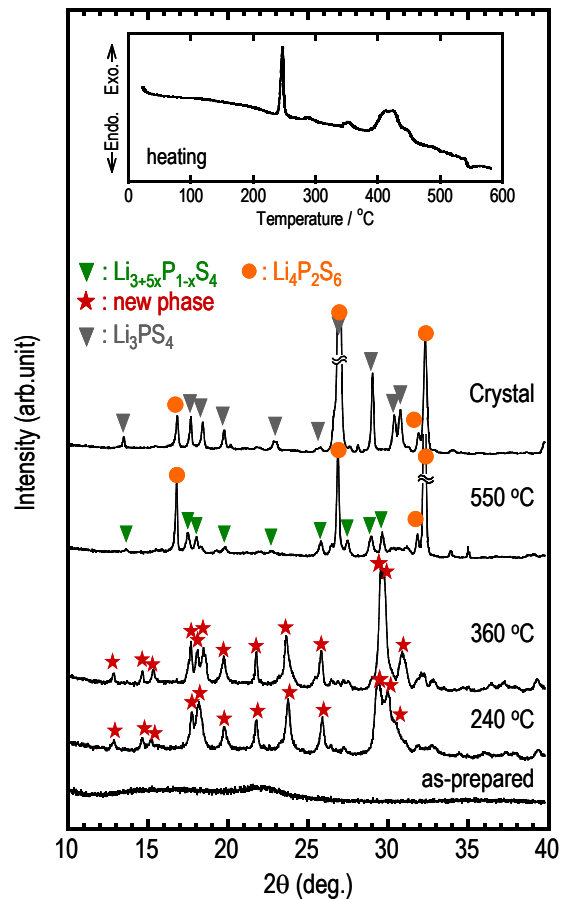


図 5 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを種々の温度で加熱した試料の X 線回折パターンおよびガラスの示差熱分析結果(挿入図)

$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスを種々の温度まで加熱した試料のX線回折パターンを図 5 に示す[9]。また、固相反応によって得られた結晶の回折パターンも同時に示し、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスの示差熱分析結果を挿入図に示す。熱分析結果より、 210°C 付近にガラス転移にともなう吸熱変化、 230°C 付近に結晶化にともなう発熱ピークが観測された。その後 400°C 付近に大きな発熱変化を示し、多段階な熱変化が観測された。

様々な熱処理温度で得られる析出結晶相を調べたところ、加熱温度の上昇にともない回折パターンは大きく変化した。 240°C の熱処理では、これまでに報告例のない回折パターンを有する新規な結晶(以下、new phase とする。)が初晶として析出し、 360°C では十分に結晶成長した new phase が得られた。一方、さらに高い加熱温度である 550°C での熱処理では new phase は消失し、固相反応によって得られる結晶 (Li_3PS_4 および $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$) と同様の結晶が得られた。各熱処理温度に対して室温での導電率を比較したところ、導電率は熱処理温度の上昇とともに増大し、 360°C の熱処理で最大 ($3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を示したが、 550°C の熱処理では急激に低下した ($1.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) [9]。このように、ガラスセラミックスのイオン伝導度が析出結晶相に大きく依存することを明らかにした。 400°C 付近の大きな発熱変化によって熱力学的な安定結晶が得られたこと、 360°C の熱処理で得られたガラスセラミックスが極めて高いイオン伝導度を示したことから、ガラスの結晶化によって初めて得られた new phase は超イオン伝導性を示す高温安定相であると結論した。ラマン分光法による局所構造解析の結果、new phase は $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶と同様の $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ や PS_4^{3-} 構造単位から構成されていることがわかった。したがって、new phase はこれまでに報告例のない新規な高温安定相、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ と推定した。

このようにして得られた超イオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスは、これまでに報告されているリチウムイオン伝導体の中で最も優れたイオン伝導性を示した。図 6 に、様々なリチウムイオン伝導体の伝導の活性化エネルギーと室温での導電率の相関図を示す[10]。 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスは、これまでに知られている代表的なリチウムイオン伝導体の中で、最も高い導電率と最も低い活性化エネルギーを兼ね備えた極めて優れた固体電解質である。

以上のように、ガラスの結晶化を利用して高温相の常温安定化に成功し、超イオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック固体電解質が得られることを見出した。

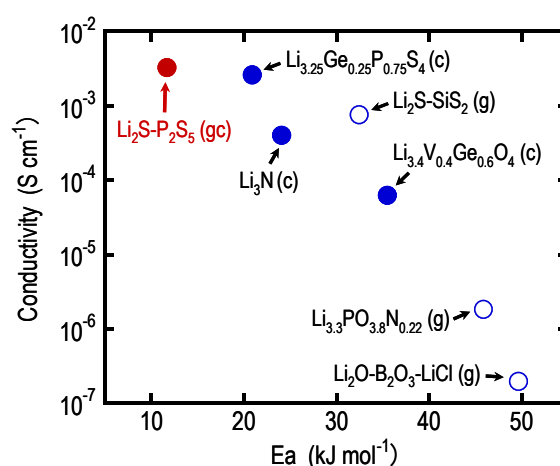


図 6 様々なリチウムイオン伝導体における伝導の活性化エネルギーと室温導電率の相関図 [10]; (g) : glass, (c) : crystal, (gc) : glass-ceramic

5. 全固体リチウム二次電池の構築

超イオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを固体電解質に用いてプロトタイプ of 全固体電池を構築し、二次電池としての評価を行った。

図 7 に、試作した全固体電池のセル構成を示す。正極として、活物質である LiCoO_2 と $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック固体電解質、導電助剤であるアセチレンブラックを重量比で 38 : 57 : 5 となるように混合した。得られた正極複合体粉末とガラスセラミック固体電解質粉末を加圧成型した後、金属 In 負極を張り合わせることに、図 7 のような全固体電池を構築した。

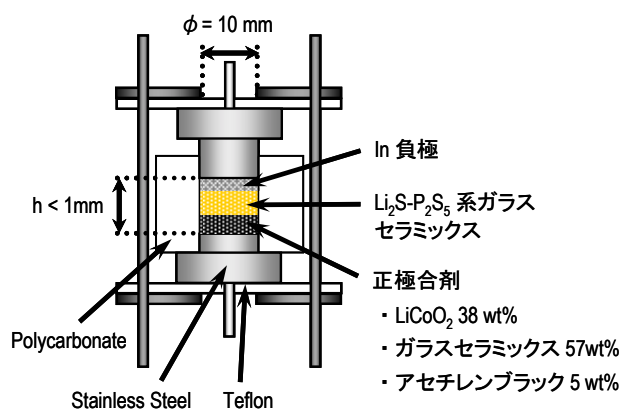


図 7 全固体電池のセル構成

得られた全固体電池の定電流充放電曲線を図 8 に示す。横軸は活物質 1 g あたりの容量を、縦軸はセル電圧を表す。電流密度は $64 \mu\text{A cm}^{-2}$ とし、室温で測定を行った。 LiCoO_2 は現在市販されているリチウムイオン電池の活物質として広く用いられている。ガラスセラミック固体電解質を適用した In / LiCoO_2 系全固体電池では、700 サイクル充放電を繰り返しても 3.2 V の平均放電電圧と 110 mAh g^{-1} の可逆容量、100 % の充放電効率を保持することを見出した。全固体電池における高い可逆性と長期サイクル安定性は、従来の液体電解質を用いた電池では達成することのできない特性であり、粉末成型された電極 - 電解質界面において円滑な電気化学反応が起こったことを示唆している。このように、超イオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを固体電解質として用いることにより、安全性、信頼性、ならびに可逆性、サイクル安定性に優れた全固体リチウム二次電池の構築に成功した。

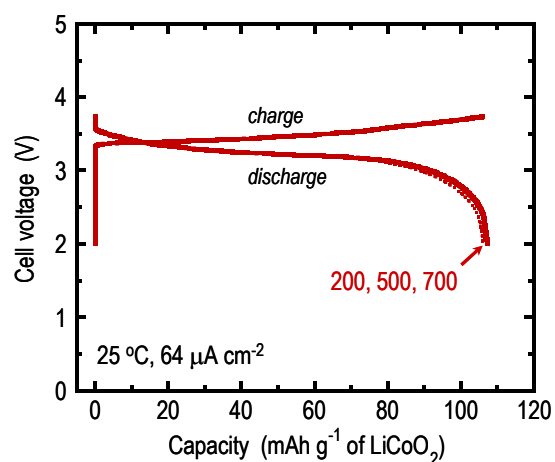


図 8 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを固体電解質として用いた全固体電池の定電流充放電曲線

6. まとめ

次世代型全固体リチウム二次電池の実現にむけて、中核部分を担う超イオン伝導性固体電解質材料の開発およびその応用について検討した。

本研究は、リチウムイオン伝導性を示す高温安定相をガラスの結晶化を利用して常温安定化するという独創的な着想に基づいている。まず、融液状態の凍結されたガラスを加熱す

ることによって、融液状態に近い構造を持つ高温安定相を初晶として析出させることに成功した。また、ガラスの熱処理温度を上昇させることによって、析出結晶相が高温安定相から熱力学的安定結晶へ変化することを明らかにした。ガラスセラミック固体電解質のイオン伝導度は、析出結晶相に大きく依存したことから、ガラスを高温安定相の析出する温度で十分に結晶成長させることにより、極めて高いイオン伝導性が達成できることを見出した。その結果、室温で $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の導電率と 12 kJ mol^{-1} の伝導の活性化エネルギーを有する $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスが得られ、これまで報告されているリチウムイオン伝導体の中で最も高いイオン伝導性を示すことを明らかにした。また、得られた超イオン伝導性固体電解質の応用として、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを固体電解質に用いた全固体リチウム二次電池を構築した。得られた電池は、一定容量を保持しながら数百サイクル充放電が可能であり、二次電池として長期的かつ可逆的に機能することを実証した。

本研究で開発したガラスセラミックスは、幅広い温度領域で一定の活性化エネルギーを示し、 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温でも高い導電率を保持し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近の中温領域においても分解しない。これは液体やポリマーでは達成することのできない無機固体電解質固有の特長であり、この材料を用いることで、広い温度範囲で作動可能な究極の次世代型電池の実現が大いに期待できる。

謝辞

本研究全般にわたり、直接御指導頂きました、辰巳砂 昌弘 教授、ならびに 林 晃敏 助手に心より感謝する。また、本研究を行うにあたり、終始適切な御助言を頂きました、南 努 学長、ならびに 忠永 清治 助教授に深く感謝する。

参考文献

- [1] M.-L. Lin et al., *J. Power Sources*, **14**, 173 (1985).
- [2] 足立 吟也ら 編、“新無機材料科学”、化学同人、p. 81, (1990).
- [3] 南 努 著、“ガラスへの誘い”、産業図書、p. 121, (1993).
- [4] H. Morimoto et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1352 (1999).
- [5] Z. Zhang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2384 (1993).
- [6] H. Andrae et al., *J. Therm. Anal.*, **35**, 595 (1989).
- [7] M. Tachez et al., *Solid State Ionics*, **14**, 181 (1984).
- [8] F. Mizuno et al., *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
- [9] F. Mizuno et al., *Electrochem. Solid-state Lett.*, **8**, A603 (2005).
- [10] T. Minami ed., “Solid State Ionics for Batteries”, Springer, Tokyo, p. 33 (2005).