



ガラス系固体電解質を用いた全固体 リチウム二次電池の開発

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻
辰巳砂昌弘

本日の内容

1. 革新的蓄電池としての全固体電池

革新的蓄電池とは？

全固体リチウム電池の市場予想

2. 硫化物ガラス系無機固体電解質の基礎

硫化物ガラス系無機固体電解質のメリット

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導性ガラスセラミック電解質

3. 全固体リチウム電池の研究開発動向

硫化物ガラスセラミック電解質を用いた全固体リチウム電池

全固体リチウム電池の高性能化

4. 全固体電池のこれから

今後の展望

1. 革新的蓄電池としての全固体電池

革新的蓄電池とは？

全固体リチウム電池の市場予想

2. 硫化物ガラス系無機固体電解質の基礎

硫化物ガラス系無機固体電解質のメリット

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導性ガラスセラミック電解質

3. 全固体リチウム電池の研究開発動向

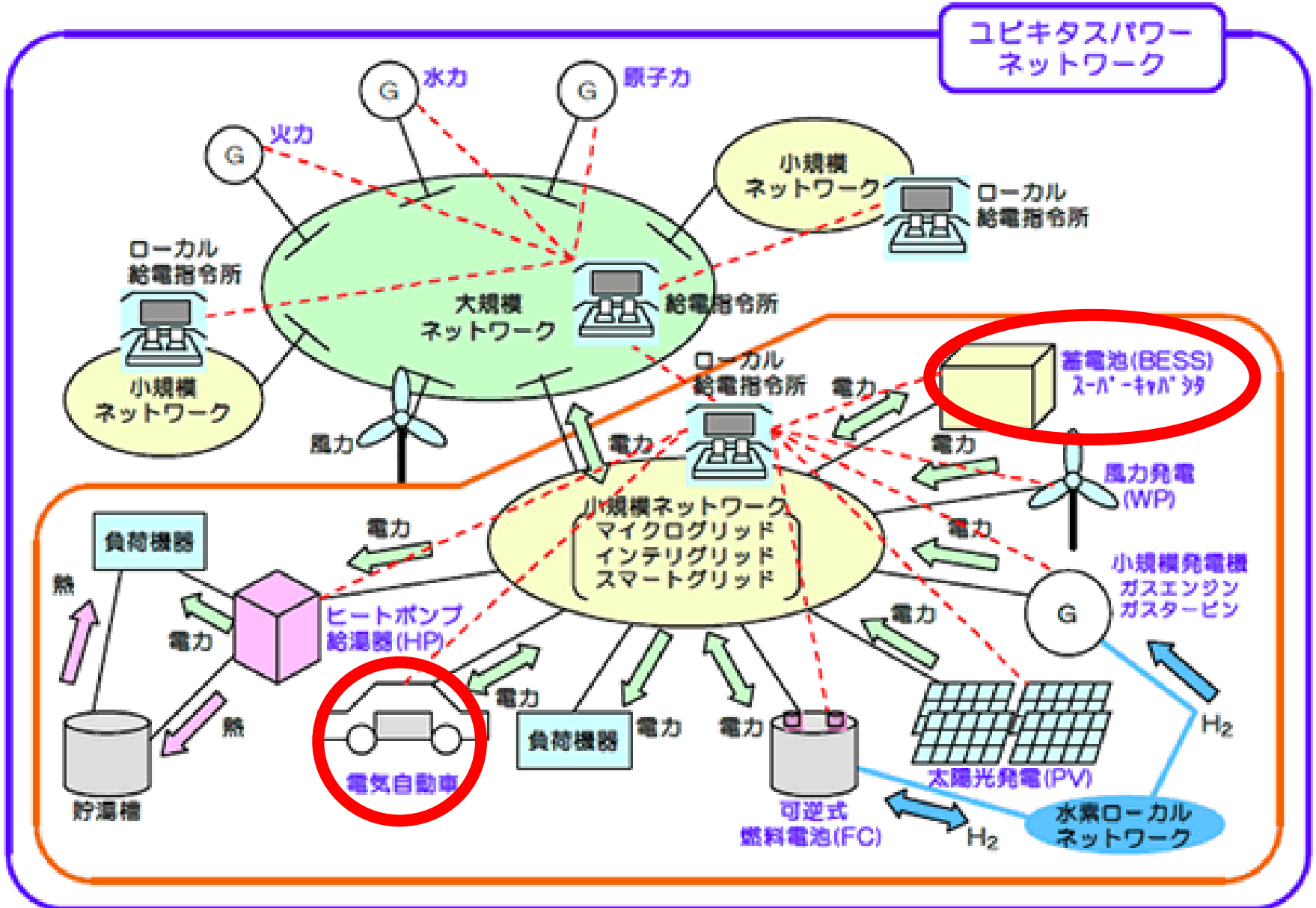
硫化物ガラスセラミック電解質を用いた全固体リチウム電池

全固体リチウム電池の高性能化

4. 全固体電池のこれから

今後の展望

ユビキタスパワーネットワークにおける蓄電池の重要性



革新的蓄電池としての全固体電池

持続可能な低炭素社会にむけて新しいエネルギーの利用技術が提案
 ⇒ 余剰エネルギーを蓄えるための革新的蓄電技術は必須

文科省・経済産業省

- Cool earth 50 次世代自動車関連ロードマップ 2030年に蓄電池の性能7倍、コスト1/40倍
- NEDO次世代自動車用蓄電池ロードマップ(2008年策定)
- NEDO二次電池技術開発ロードマップ(2010年策定)

2030年頃までに実現すべき革新的蓄電池の一つの候補として無機固体電解質全固体電池

- 低炭素社会づくり研究開発戦略(2009年)

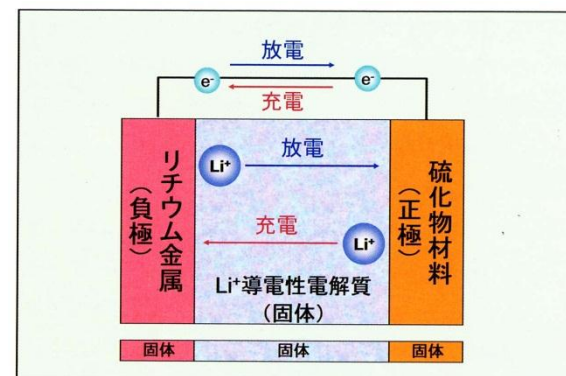
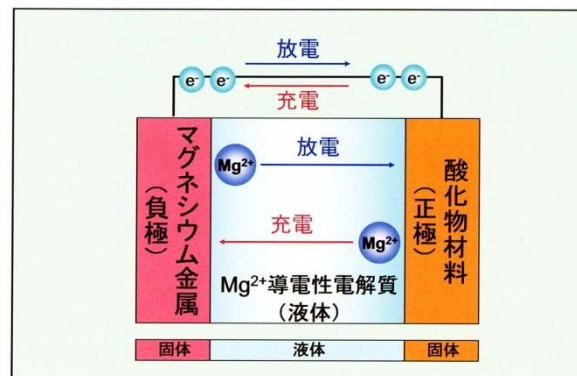
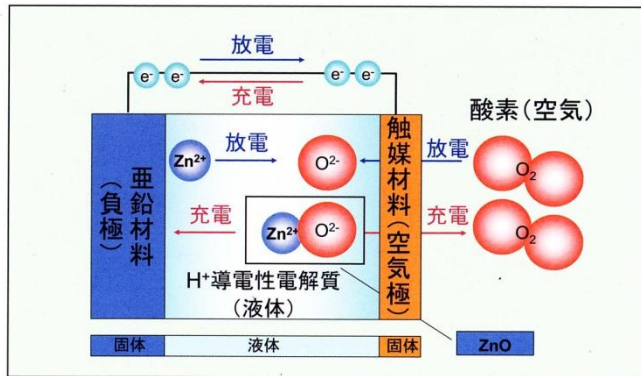
次世代高性能蓄電池(蓄電量を7倍程度向上)を2030年頃普及

リチウムイオン電池 ⇒ 革新的蓄電池

金属-空気電池

多価カチオン電池

無機全固体リチウム電池



正極の大幅コンパクト化

一粒で二倍のおいしさ

電解液で困難な活物質

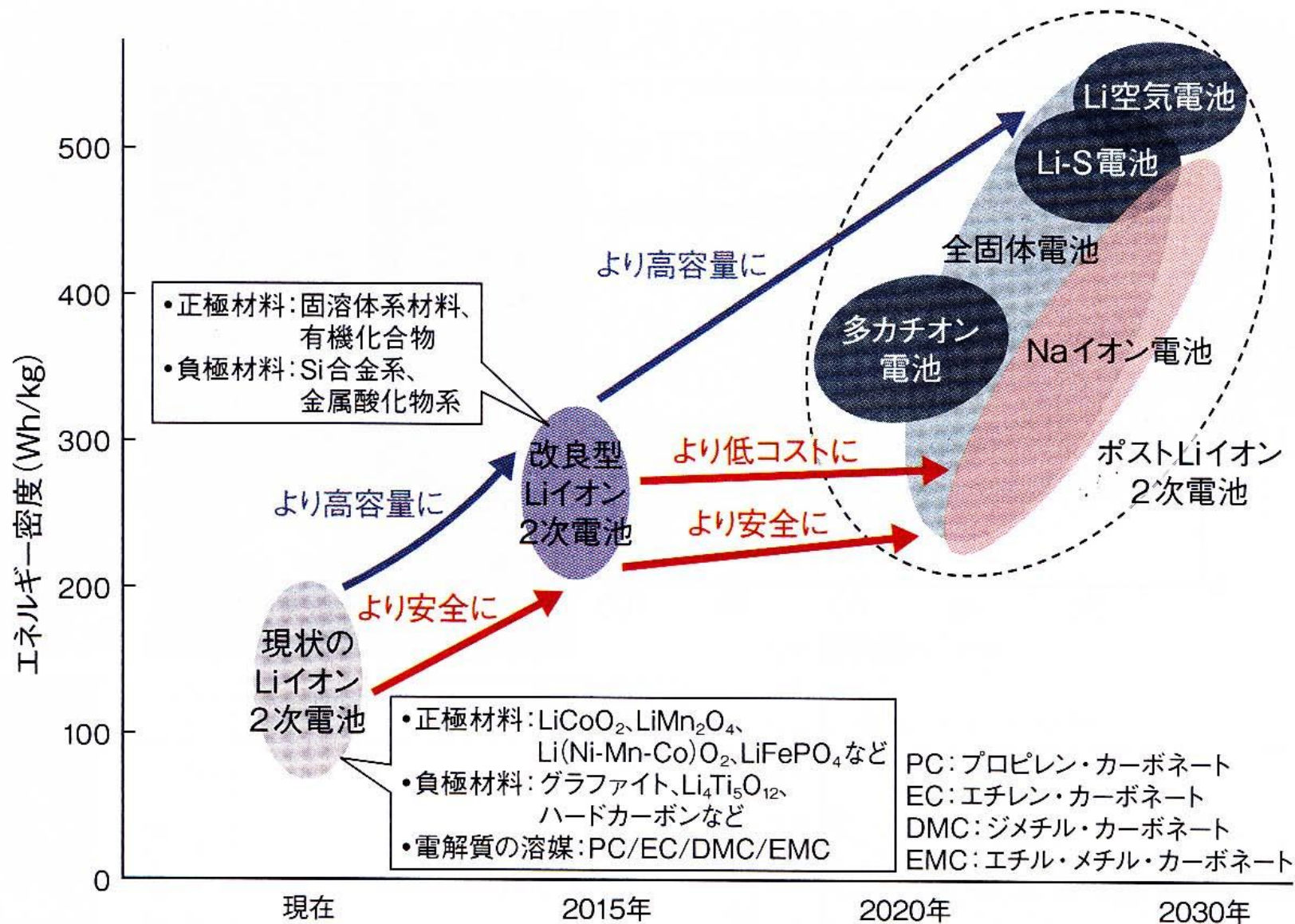
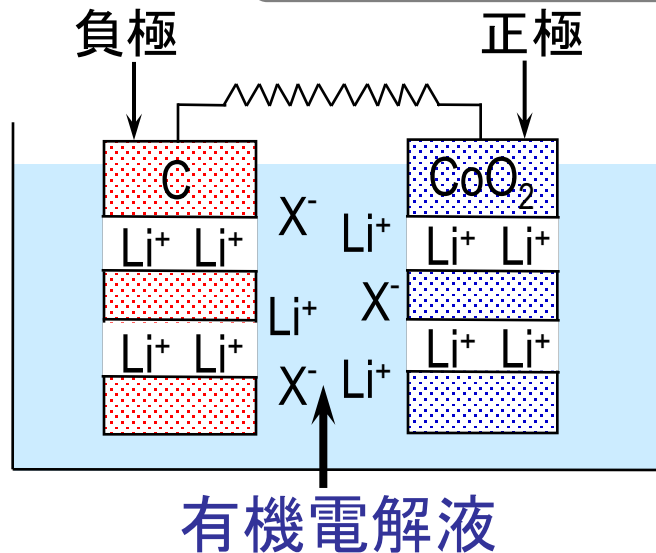


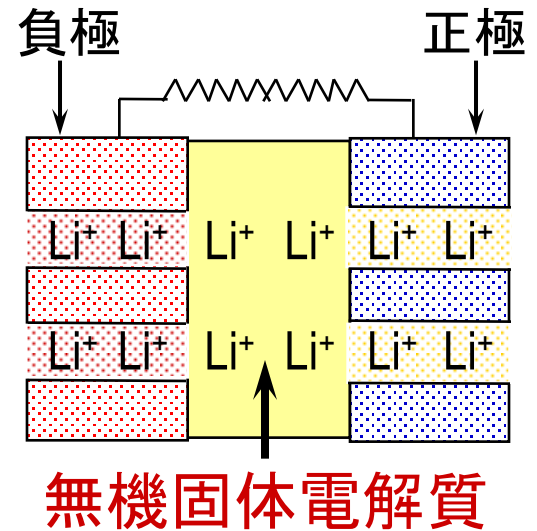
図 2020年には300Wh/kgを狙う

2020年に向けて安全性を確保しながら、エネルギー密度で300Wh/kgを狙える材料開発が進んでいる。2030年には、Li-S電池やLi空気電池など500Wh/kgを超える次世代電池の実用化を目指す。

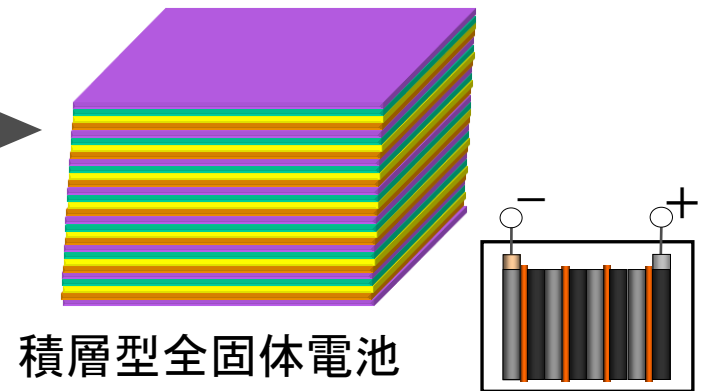
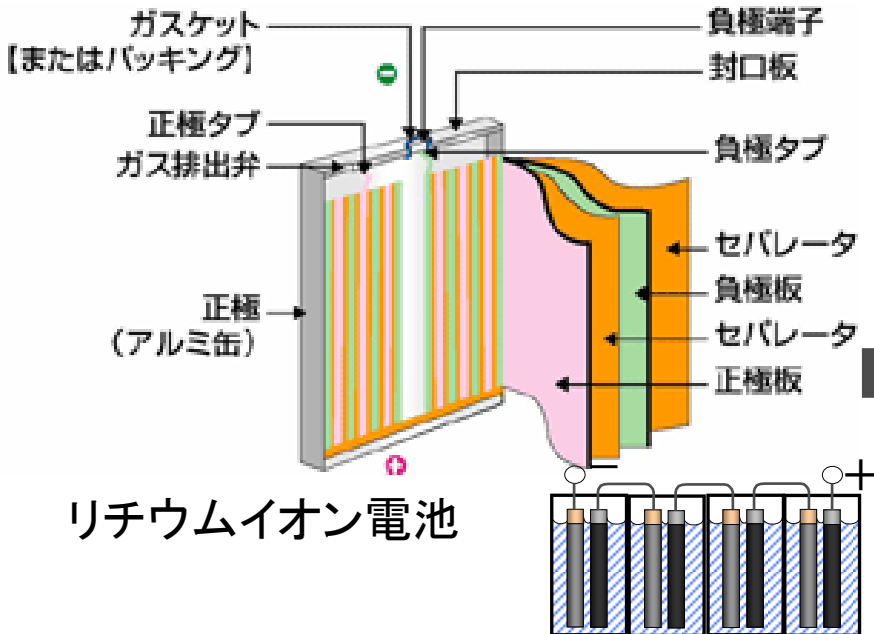
リチウム二次電池の全固体化



全固体化



- ★安全性・信頼性の飛躍的向上
(不燃性、副反応低減)
- ★高容量電極材料の使用可能性
- ★画期的な高エネルギー密度化
(積層型電池の構築)



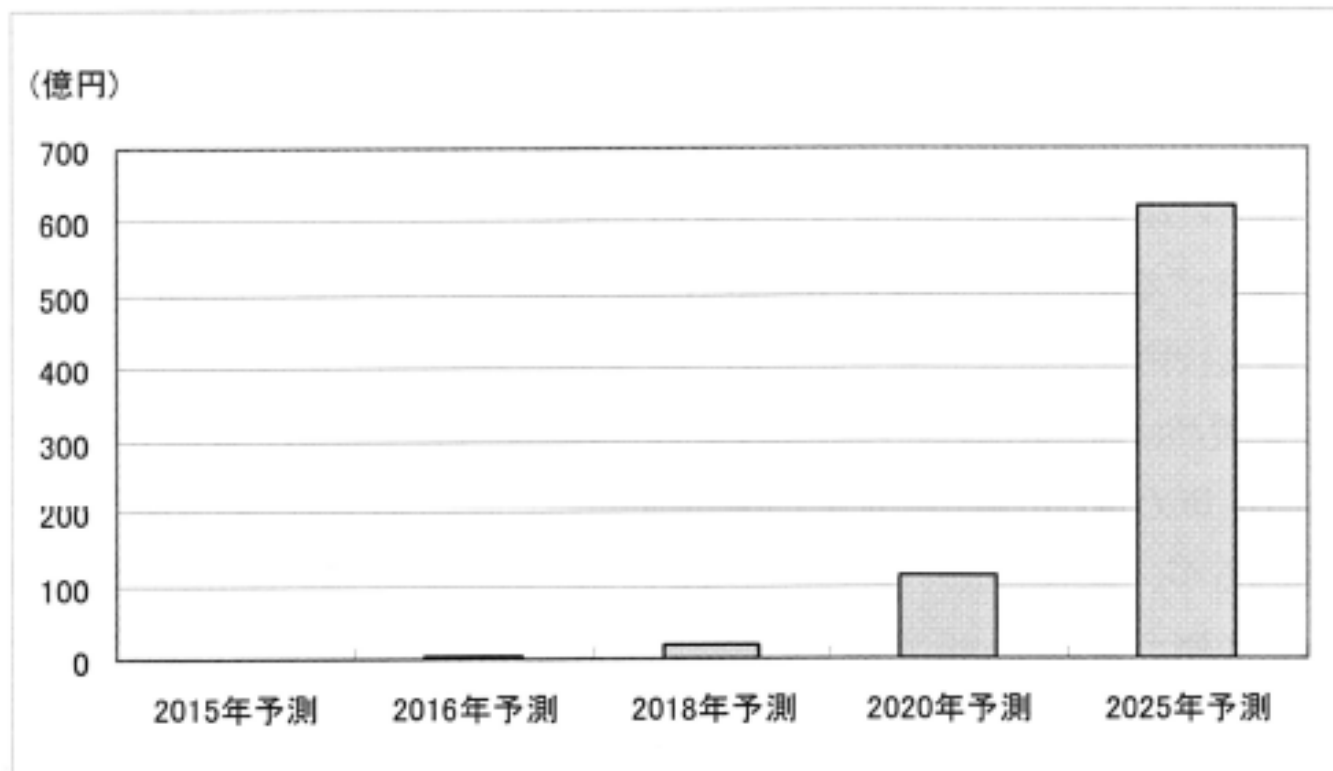
全固体リチウム電池の市場予想

【表 1. 全固体 LIB の WW 市場規模推移（金額：2015 年予測-2025 年予測）】

（単位：億円）

	2015年予測	2016年予測	2018年予測	2020年予測	2025年予測
金額	0	4	18	112	620

（出所：矢野経済研究所推計）



（出所：矢野経済研究所推計）

【図 3. 全固体 LIB の WW 市場規模推移（金額：2015 年予測-2025 年予測）】

電池討論会の推移

2011年(東京)第52回

発表件数: 559

半分以上がリチウム電池

全固体電池(硫化物固体電解質): 18件

第52回電池討論会 プログラム

	A会場 5F・大ホール	B会場 1F・原研ホール	C会場 2F・緑苑	D会場 2F・桃源	E会場 2F・瑞雲・平野	F会場 2F・蓬萊	G会場 4F・研修室	H会場 5F・小ホール
第1日 10月17日 午後	NEDO シンポジウム IA01-IA16 (13:00-18:40)	リチウム電池 (正極) IA01-IA14 (13:00-18:00)	リチウム電池 (負極) IA01-IC16 (13:00-18:40)	リチウム電池 (大型安全評価) IE01-IE14 (13:00-18:00)	燃料電池 1F01-1F16 (13:00-18:40)	燃料電池 1G01-1G16 (13:00-18:40)	International Session 1H01-1H15 (13:00-18:20)	
第2日 10月18日 午前	NEDO シンポジウム 2A01-2A10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (正極) 2B01-2B10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (負極) 2C01-2C09 (9:00-12:00)	リチウム電池 (大型安全評価) 2E01-2E10 (9:00-12:00)	燃料電池 2F01-2F10 (9:00-12:20)	燃料電池 2G01-2G10 (9:00-12:20)	International Session 2H01-2H07 (9:00-12:10)	
第2日 10月18日 午後	NEDO シンポジウム 2A11-2A24 (13:30-18:30)	リチウム電池 (正極) 2B11-2A23 (13:30-18:10)	リチウム電池 (負極) 2A11-2C24 (13:30-18:30)	リチウム電池 (大型安全評価) 2E11-2E24 (13:30-18:30)	燃料電池 2F11-2F24 (13:30-18:30)	燃料電池 2G11-2G23 (13:30-18:10)	International Session 2H08-2H16 (13:30-18:40)	
第3日 10月19日 午前	NEDO シンポジウム 3A01-3A10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (正極) 3B01-3B10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (負極) 3C01-3C08 (9:00-11:40)	リチウム電池 (全固体) 3E01-3E09 (9:00-12:00)	燃料電池 3F01-3F16 (9:00-12:20)	リチウム電池 (電解質) 3G01-3G09 (9:00-12:00)	International Session 3H01-3H05 (9:00-11:30)	
第3日 10月19日 午後	NEDO シンポジウム 3A11-3A23 (13:30-18:10)	リチウム電池 (正極) 3B11-3B23 (13:30-18:10)	その他の電池 3C11-3C17 (13:30-15:50)	リチウム電池 (全固体) 3E11-3E21 (13:30-17:10)	燃料電池 3F11-3F23 (13:30-18:10)	その他の電池 3G11-3G22 (13:30-17:50)	International Session 3H06-3H13 (13:30-17:40)	
第3日 10月19日 夕刻	電池技術委員会表彰式・懇親会 (2F・福寿・桃源・瑞雲)							
第4日 10月20日 午前	NEDO シンポジウム 4A01-4A10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (正極) 4B01-4B10 (9:00-12:20)	リチウム電池 (全固体) 4C01-4C10 (9:00-12:20)	空気電池 4D01-4D10 (9:00-12:20)	その他の電池 4E01-4E09 (9:00-12:00)	燃料電池 4F01-4F10 (9:00-12:20)	キャパシタ 4G01-4G10 (9:00-12:20)	International Session 4H01-4H08 (9:00-11:40)
第4日 10月20日 午後	NEDO シンポジウム 4A11-4A22 (13:30-17:50)	リチウム電池 (正極) 4B11-4B19 (13:30-16:30)	リチウム電池 (全固体) 4C11-4C21 (13:30-17:30)	空気電池 4D11-4D17 (13:30-15:50)	その他の電池 4E11-4E21 (13:30-17:30)	燃料電池 4F11-4F12 (13:30-14:10)	キャパシタ 4G11-4G22 (13:30-17:50)	リチウム電池 (評価・解析) 4H11-4H21 (13:30-17:30)

2003年(大阪)第44回

発表件数: 348

半分以上がリチウム電池

全固体電池(硫化物固体電解質): 5件

第44回電池討論会プログラム

	A会場 ロイヤルホール①	B会場 ロイヤルホール②	C会場 利休①	D会場 利休②	E会場 春慶
第1日 (11月4日) 午前	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 1A01-1A05(10:20-12:20)	PEFC 1B01-1B09 (9:20-12:20)	リチウム二次電池 (正極) 1C01-1C09(9:20-12:20)	リチウム二次電池 (負極) 1D01-1D09(9:20-12:20)	ニッケル-水素電池 1E04-1E09(10:20-12:20)
第1日 (11月4日) 午後	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 1A06-1A19(13:20-19:00)	PEFC 1B10-1B27 (13:20-19:20)	リチウム二次電池 (正極) 1C10-1C27(13:20-19:20)	リチウム二次電池 (負極) 1D10-1D27(13:20-19:20)	ニッケル-水素電池 1E10-1E22(13:20-17:40) 空気電池 1E23-1E25(17:40-18:40) 二次電池(その他) 1E26-1E27(18:40-19:20)
第2日 (11月5日) 午前	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 2A01-2A08(9:00-12:00)	PEFC 2B01-2B09 (9:00-12:00)	リチウム二次電池 (正極) 2C01-2C09(9:00-12:00)	リチウム二次電池 (負極) 2D01-2D09(9:00-12:00)	レドックスフロー電池 2E01-2E02(9:00-9:40) 鉛蓄電池 2E03-2E09(9:40-12:00)
第2日 (11月5日) 午後	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 2A09-2A18(13:00-16:40)	PEFC 2B10-2B21 (13:00-17:00)	リチウム二次電池 (正極) 2C10-2C24(13:00-18:00)	リチウム二次電池 (負極) 2D10-2D15(13:00-15:00) リチウム二次電池 (電解質, 電解液) 2D17-2D24(15:20-18:00)	鉛蓄電池 2E10-2E12(13:00-14:00) 一次電池 2E13-2E15(14:00-15:00) 電池(その他) 2E17-2E20(15:20-16:40) キャパシタ 2E21-2E24(16:40-18:00)
夕刻	電池技術委員会表彰式・懇親会 (4階ロイヤルホール) 18:30-20:30				
第3日 (11月6日) 午前	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 3A01-3A07(9:00-12:00)	PEFC 3B01-3B05(9:00-10:40) DMFC 3B06-3B09(10:40-12:00)	リチウム二次電池 (正極) 3C01-3C06(9:00-11:00) リチウム二次電池 (特性評価, 安全性, 大型化) 3C07-3C09(11:00-12:00)	リチウム二次電池 (電解質, 電解液) 3D01-3D09(9:00-12:00)	MCFC 3E01-3E06(9:00-11:00) SOFC 3E07-3E09(11:00-12:00)
第3日 (11月6日) 午後	International Session on Fuel Cells, Batteries and Capacitors for Vehicles 3A08-3A20(13:00-18:00)	DMFC 3B10-3B27(13:00-19:00)	リチウム二次電池 (特性評価, 安全性, 大型化) 3C10-3C25(13:00-18:20)	リチウム二次電池 (電解質, 電解液) 3D10-3D17(13:00-15:40) リチウム二次電池 (ポリマー電解質) 3D18-3D26(16:00-18:40)	SOFC 3E10-3E13(13:00-14:20) 燃料電池(その他) 3E14-3E16(14:20-15:20)

1. 革新的蓄電池としての全固体電池

革新的蓄電池とは？

全固体リチウム電池の市場予想

2. 硫化物ガラス系無機固体電解質の基礎

硫化物ガラス系無機固体電解質のメリット

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導性ガラスセラミック電解質

3. 全固体リチウム電池の研究開発動向

硫化物ガラスセラミック電解質を用いた全固体リチウム電池

全固体リチウム電池の高性能化

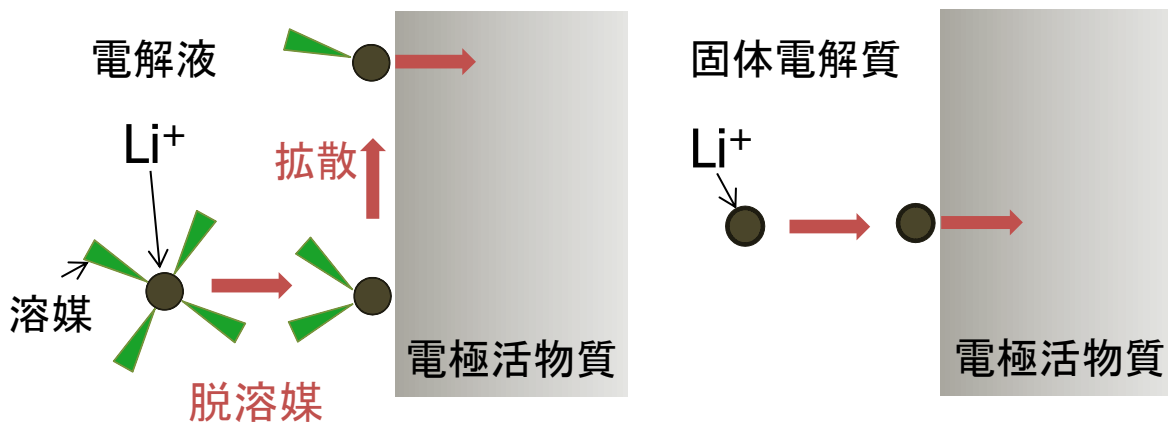
4. 全固体電池のこれから

今後の展望

硫化物系無機固体電解質のメリット

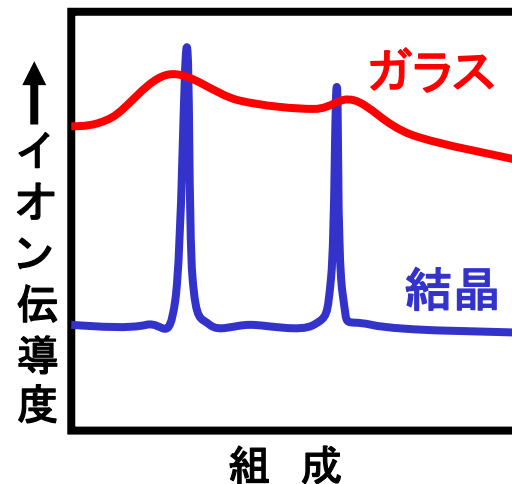
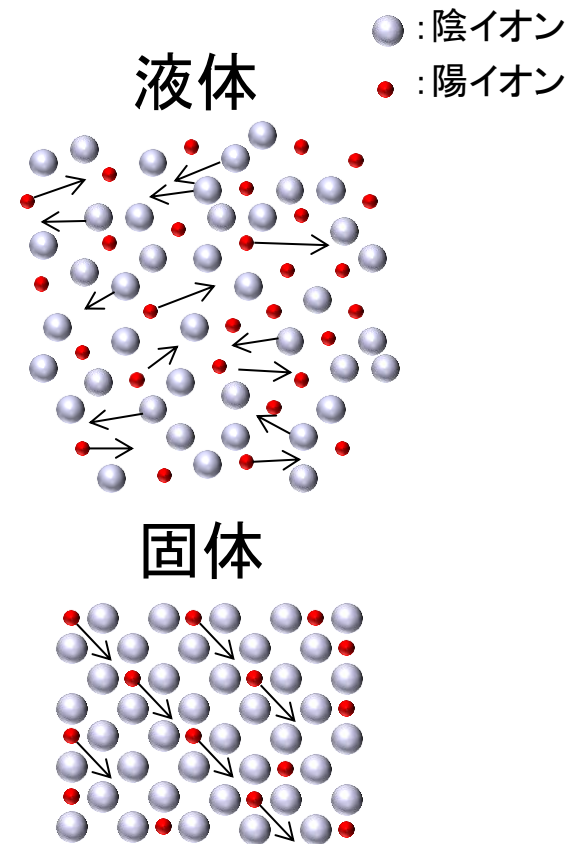
無機固体電解質材料のメリット

- ★シングルイオン伝導=広い電位窓
- ★電解液並みの高いイオン伝導性
- ★電極反応がシンプル

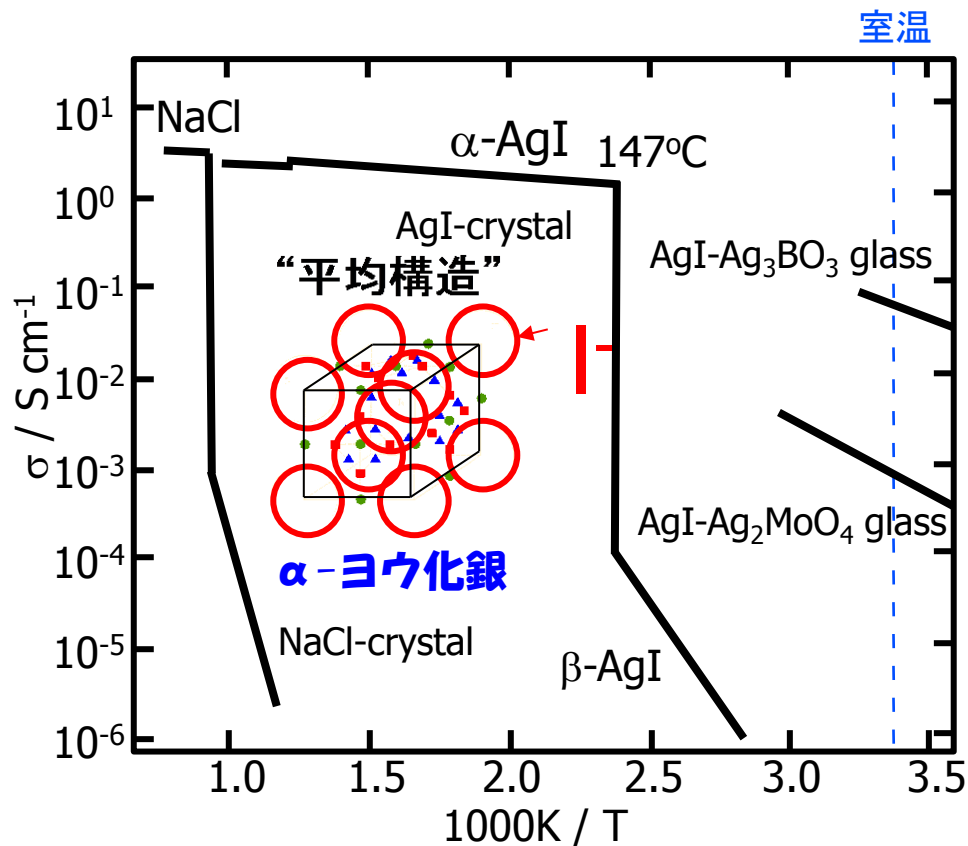


硫化物ガラス系固体電解質材料のメリット

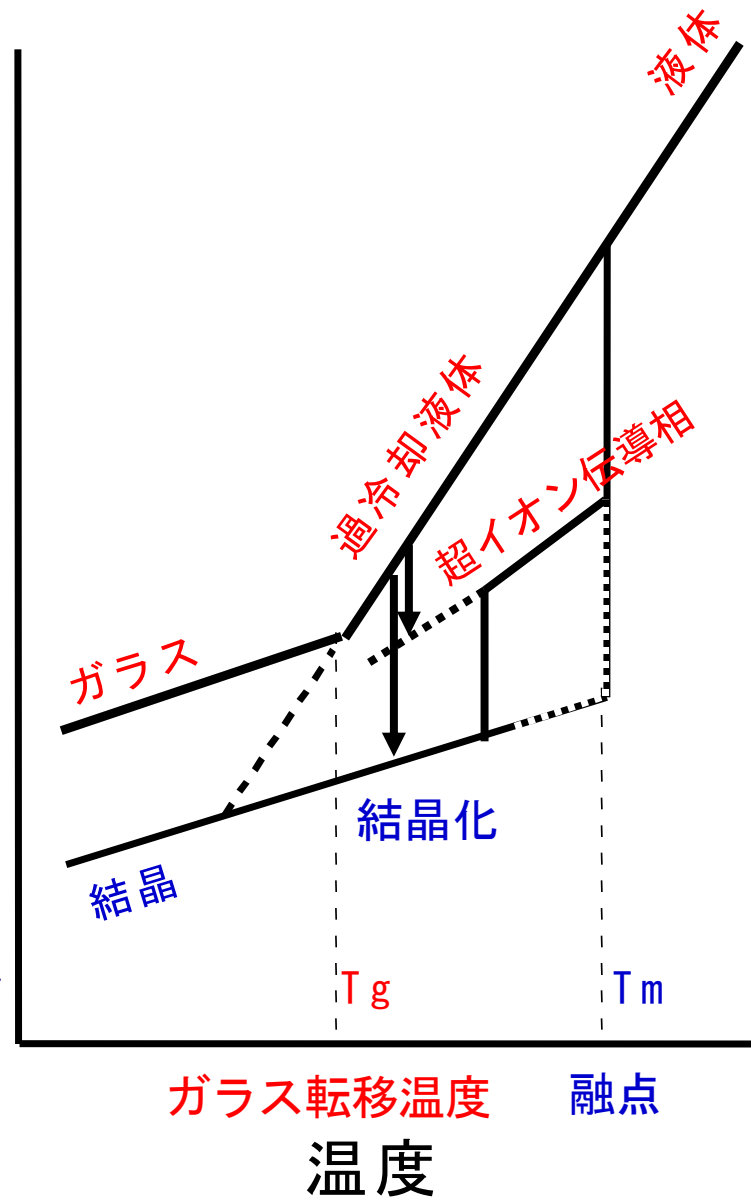
- ★粒界抵抗の低減が容易
- ★組成選択の自由度が大きい
- ★超イオン伝導結晶の析出が容易



固体電解質材料の開発指針



体積

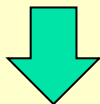


硫化物ガラス系固体電解質材料のメリット

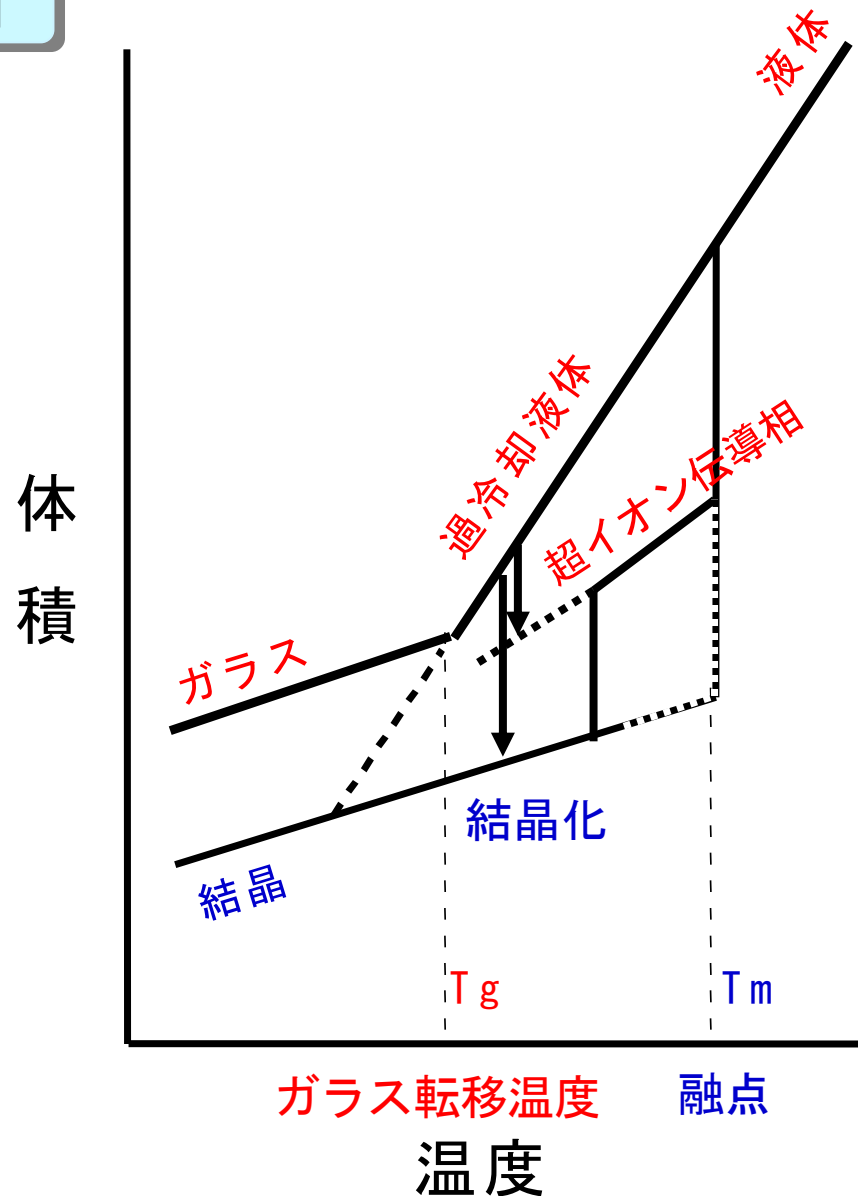
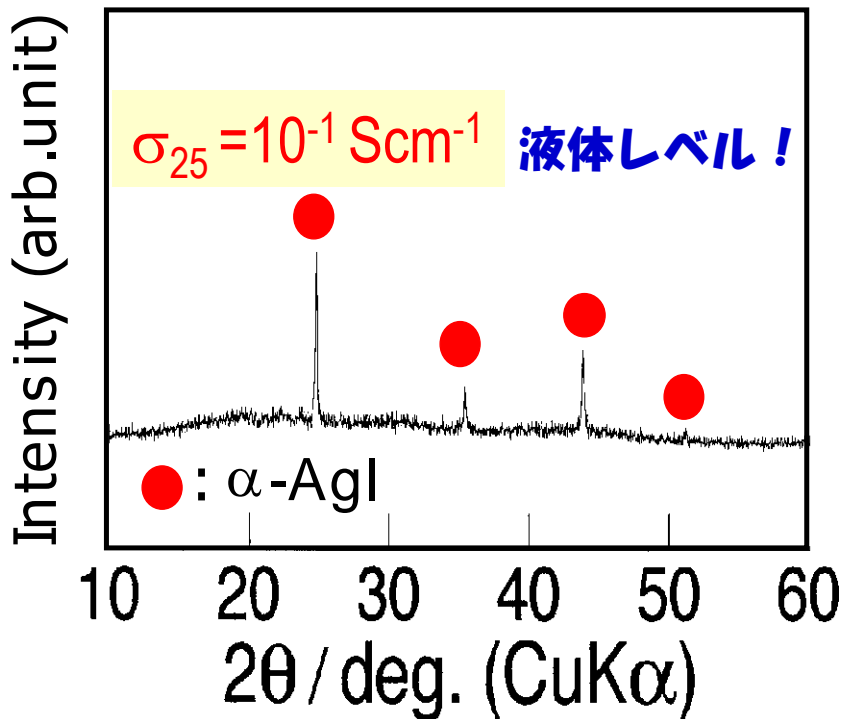
- ★ 粒界抵抗の低減が容易
- ★ 組成選択の自由度が大きい
- ★ 超イオン伝導結晶の析出が容易

固体電解質材料の開発指針

$74\text{AgI} \cdot 26(0.33\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.67\text{MoO}_4)$
ガラスを 120°C で加熱結晶化



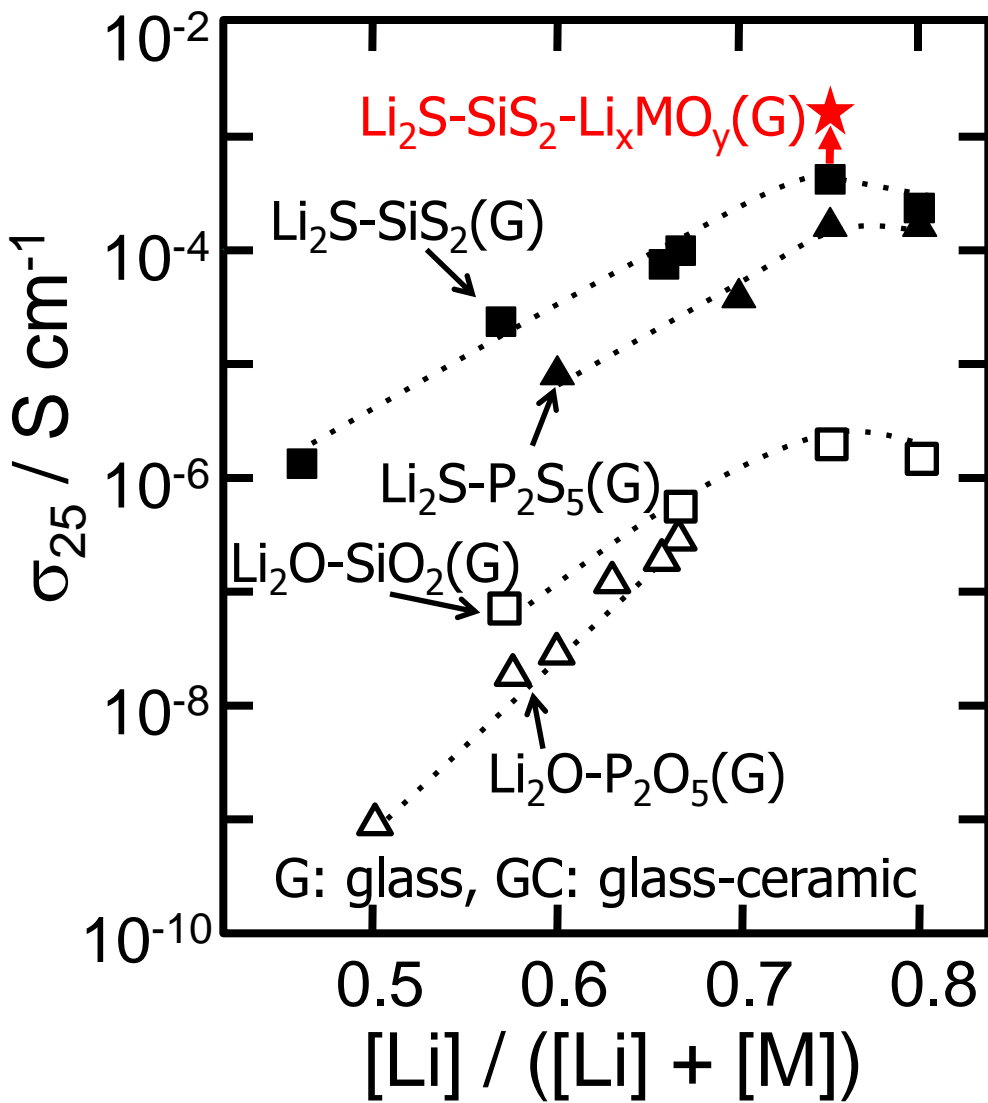
α -AgIの常温安定化に成功



リチウムイオン伝導性無機固体電解質材料

組成	室温導電率 (S cm ⁻¹)	分類	研究者
La _{0.51} Li _{0.34} TiO _{2.94}	1.4 x 10 ⁻³	crystal (perovskite)	Inaguma, Ito
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	7 x 10 ⁻⁴	crystal (NASICON)	Aono, Imanaka, Adachi
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	3 x 10 ⁻⁴	crystal (garnet)	Weppner
50Li ₄ SiO ₄ · 50Li ₃ BO ₃	4.0 x 10 ⁻⁶	glass	Tatsumisago, Minami
Li _{2.9} PO _{3.3} N _{0.46} (LIPON)	3.3 x 10 ⁻⁶	glass (thin film)	Bates
Li _{1.07} Al _{0.69} Ti _{1.46} (PO ₄) ₃	1.3 x 10 ⁻³	glass-ceramic	Fu
Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃	4.0 x 10 ⁻⁴	glass-ceramic	Xu
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2.2 x 10 ⁻³	crystal (thio-LISICON)	Kanno
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	1.2 x 10 ⁻²	crystal	Kanno, TOYOTA
Li ₆ PS ₅ Cl	1.3 x 10 ⁻³	crystal (argyrodite)	Adams
30Li ₂ S · 26B ₂ S ₃ · 44LiI	1.7 x 10 ⁻³	glass	Hagenmuller
63Li ₂ S · 36SiS ₂ · 1Li ₃ PO ₄	1.5 x 10 ⁻³	glass	Kondo, Takada
57Li ₂ S · 38SiS ₂ · 5Li ₄ SiO ₄	1.0 x 10 ⁻³	glass	Tatsumisago, Minami
Li _{3.25} P _{0.95} S ₄	1.3 x 10 ⁻³	glass-ceramic	Tatsumisago, Hayashi
Li ₇ P ₃ S ₁₁	1.0 x 10 ⁻²	glass-ceramic	Tatsumisago, Hayashi, IDEMITSU

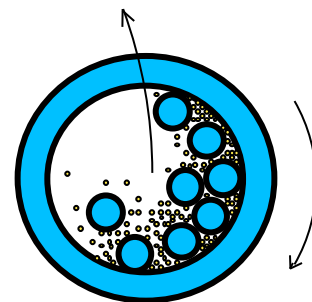
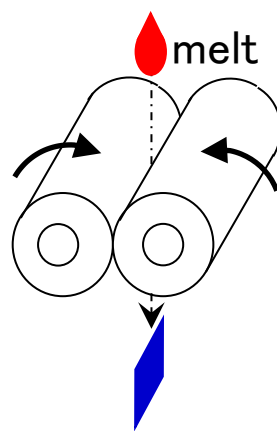
リチウムイオン伝導性ガラスの開発：導電率を高めるには



$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

n Li^+ イオン濃度の増大

双ローラー超急冷



メカニカルミリング

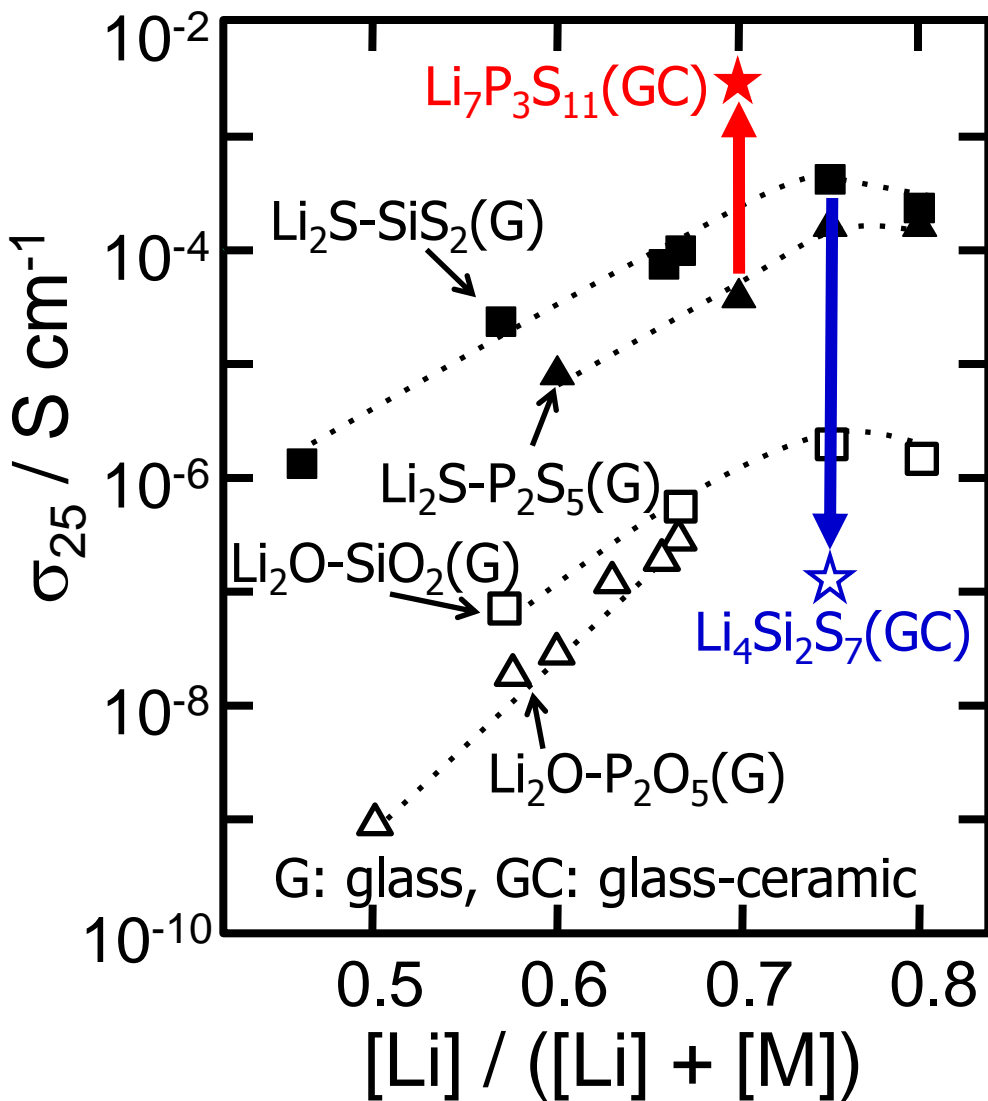
μ 酸化物から硫化物へ

混合アニオン効果

or

混合フォーマー効果

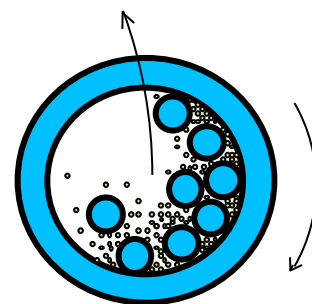
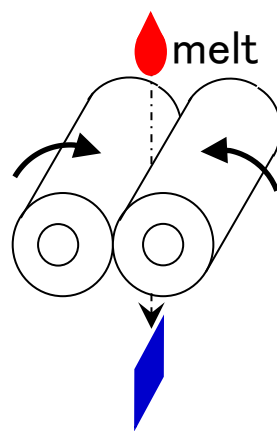
リチウムイオン伝導性ガラスの開発：導電率を高めるには



$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

n Li^+ イオン濃度の増大

双ローラー超急冷

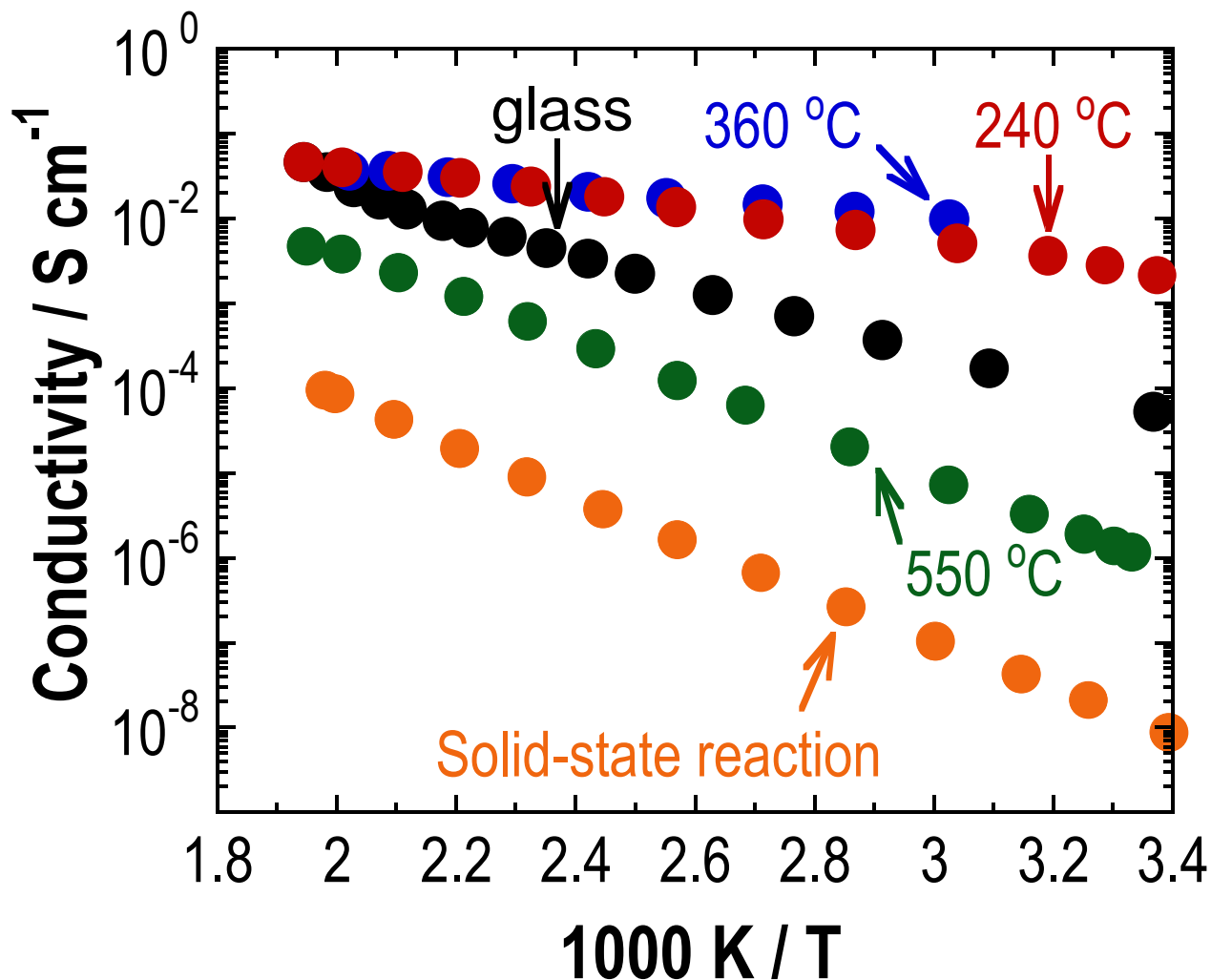


メカニカルミリング

μ 酸化物から硫化物へ

結晶化？

70Li₂S·30P₂S₅ ガラスおよびガラスセラミックスの 導電率の温度依存性



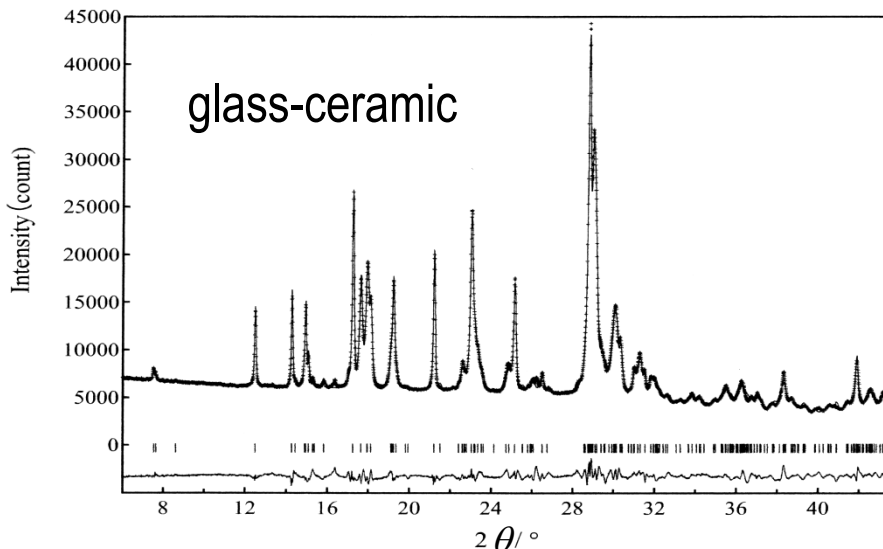
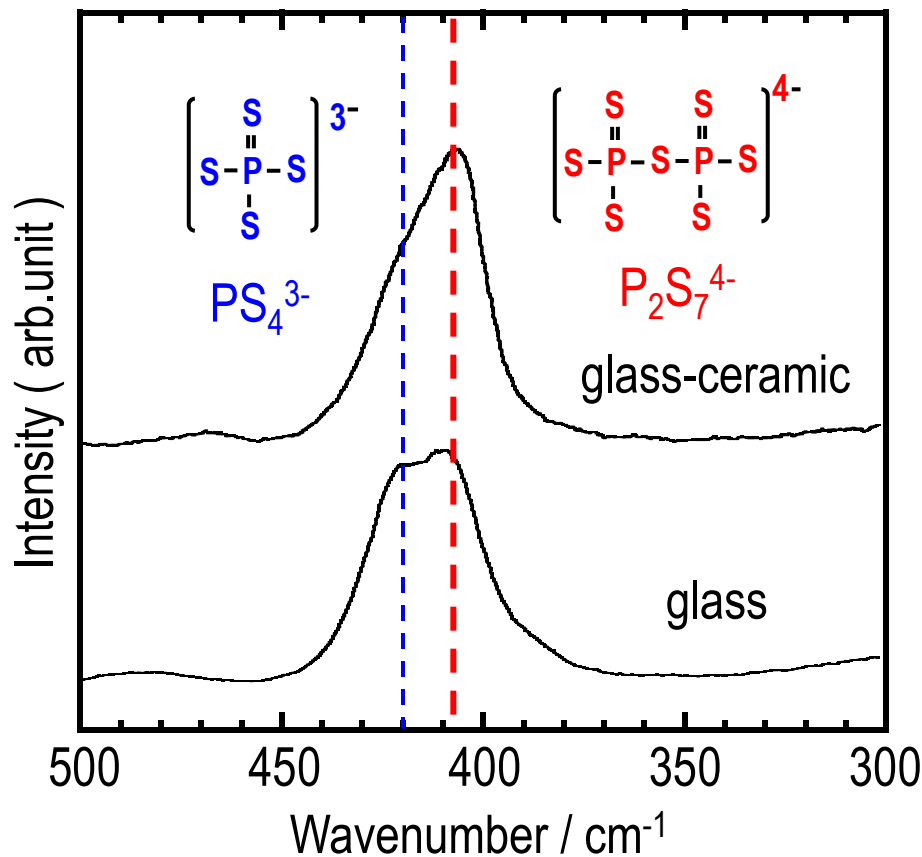
$$\sigma_{25} = 3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$$
$$E_a = 12 \text{ kJ/mol}$$



$$\sigma_{25} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$$
$$E_a = 38 \text{ kJ/mol}$$

通常の固相反応では得られない高イオン伝導性準安定相

70Li₂S·30P₂S₅系ガラスセラミックスの構造



Li₇P₃S₁₁ 結晶

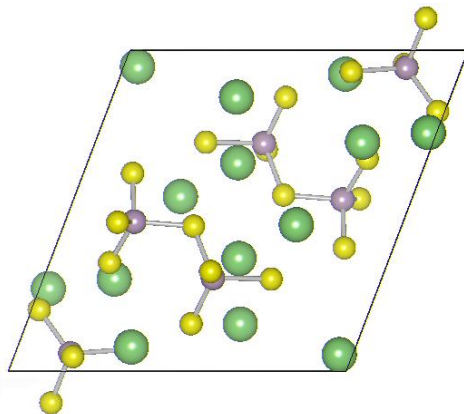
Triclinic

Space group P -1

Lattice parameters

a 12.5042(5) Å b 6.0306

γ 102.895(5)° β 113.239(3)° γ 74.488(5)°



・析出結晶相は母ガラスの局所構造を反映する

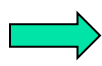
・新規な結晶は主にPS₄³⁻, P₂S₇⁴⁻ ユニットから構成される

・局所構造のユニットモデルで結晶構造のフィッティングに成功

Yamane et al, *Solid State Ionics*, (2007).

Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックスの特性向上

Li₂S-P₂S₅系



前駆体ガラスの合成条件の最適化 (MM条件)
 結晶化条件の最適化 (Li₇P₃S₁₁相の結晶性増大)
 異種元素ドーピング (P-O-P結合導入)

Li₁₀GeP₂S₁₂結晶

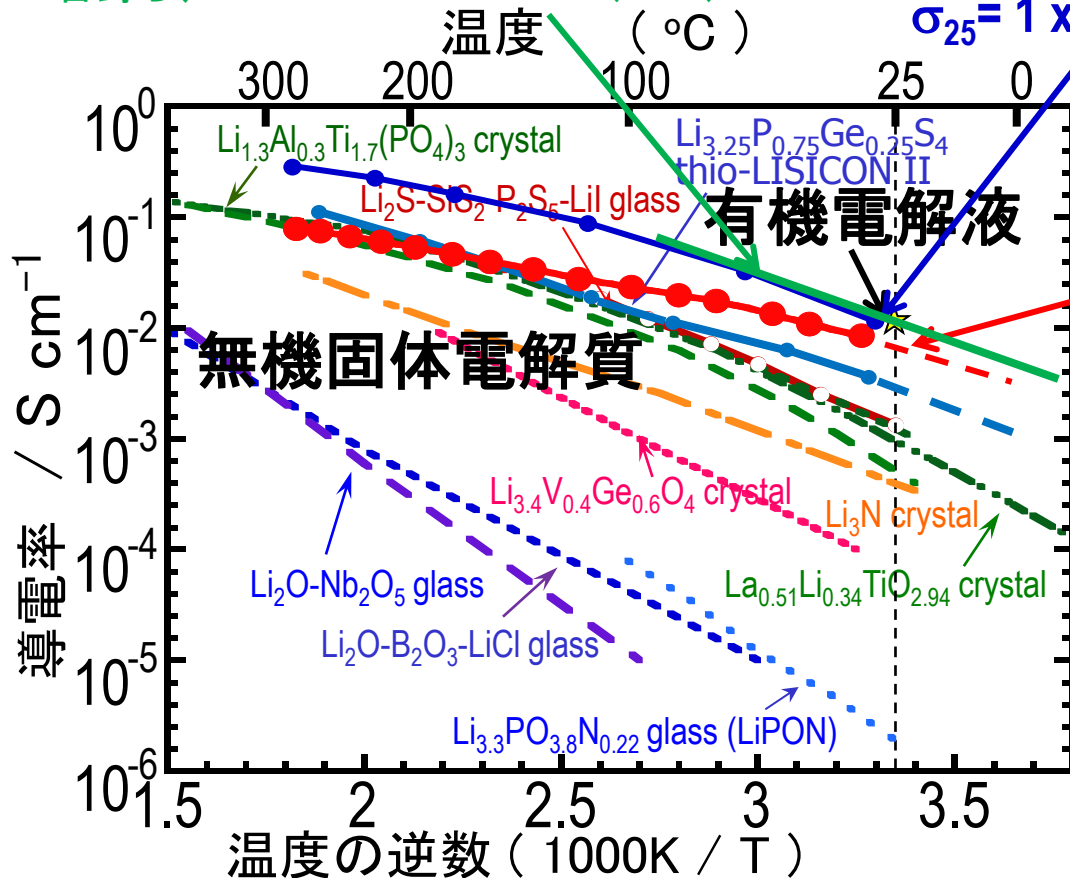
$\sigma_{25} = 1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$

菅野ら、NATURE MATERIALS (2011).

Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックス

$\sigma_{25} = 1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$

清野ら、第36回固体イオニクス討論会講演予稿集(2010).



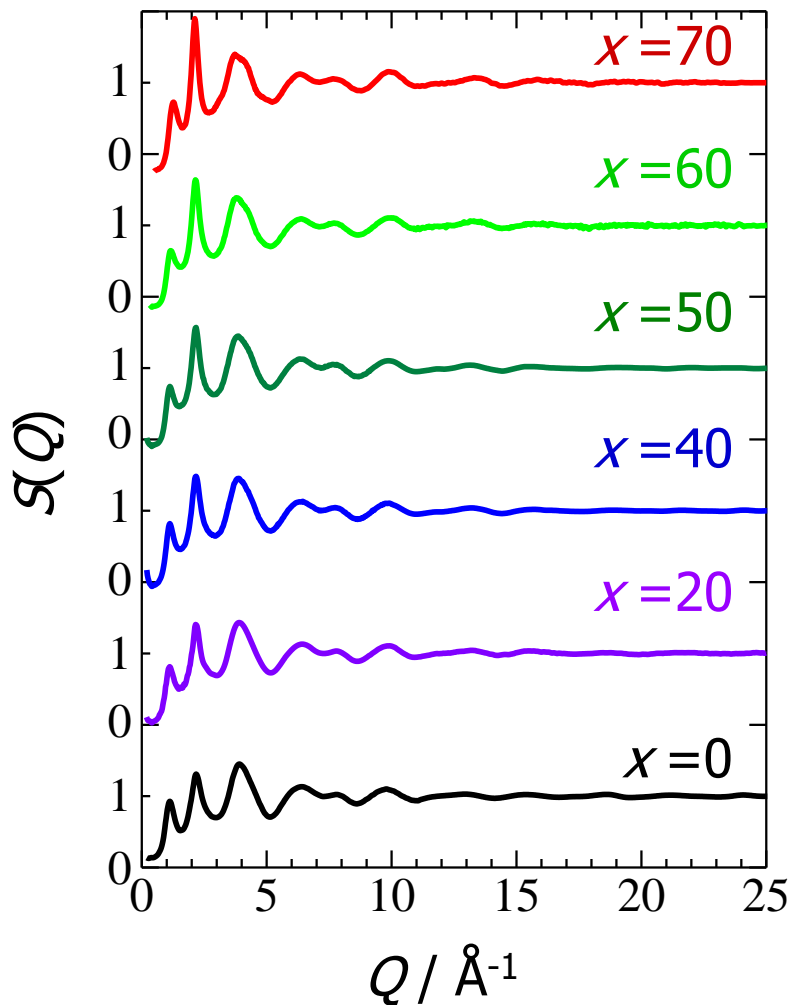
Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミックス
 $\sigma_{25} = 5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$

輸率を考慮すると
 リチウムイオン伝導性は有機電解液と同等

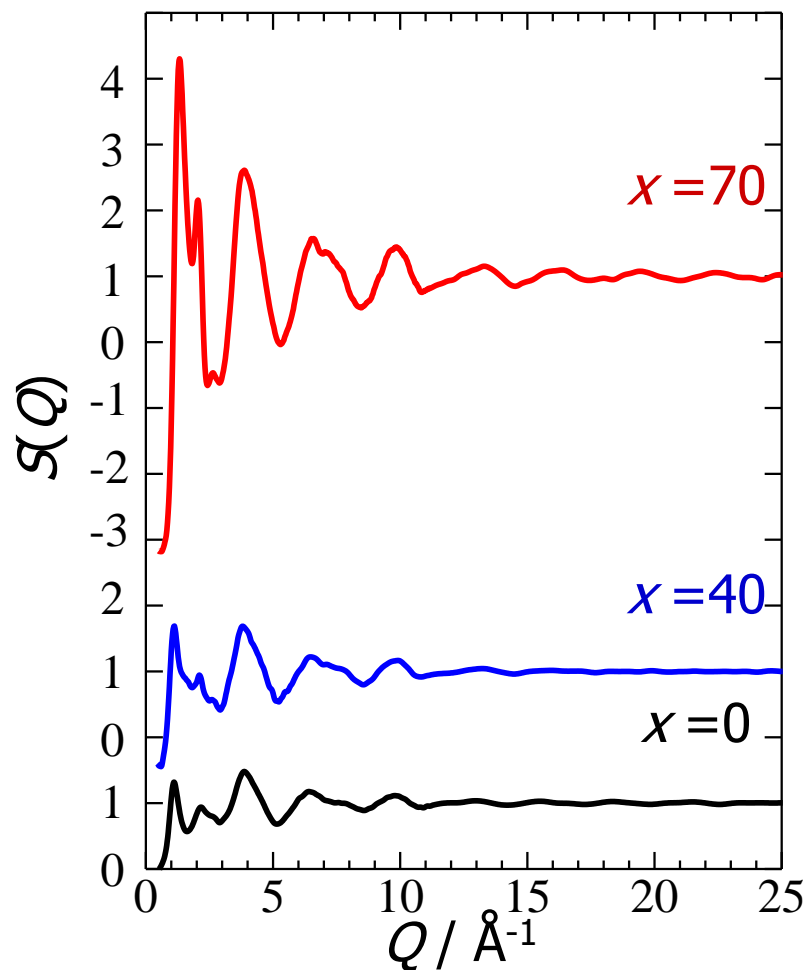
輸率を考慮すると
 リチウムイオン伝導性は有機電解液以上

$x^7\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの構造因子 $S(Q)$

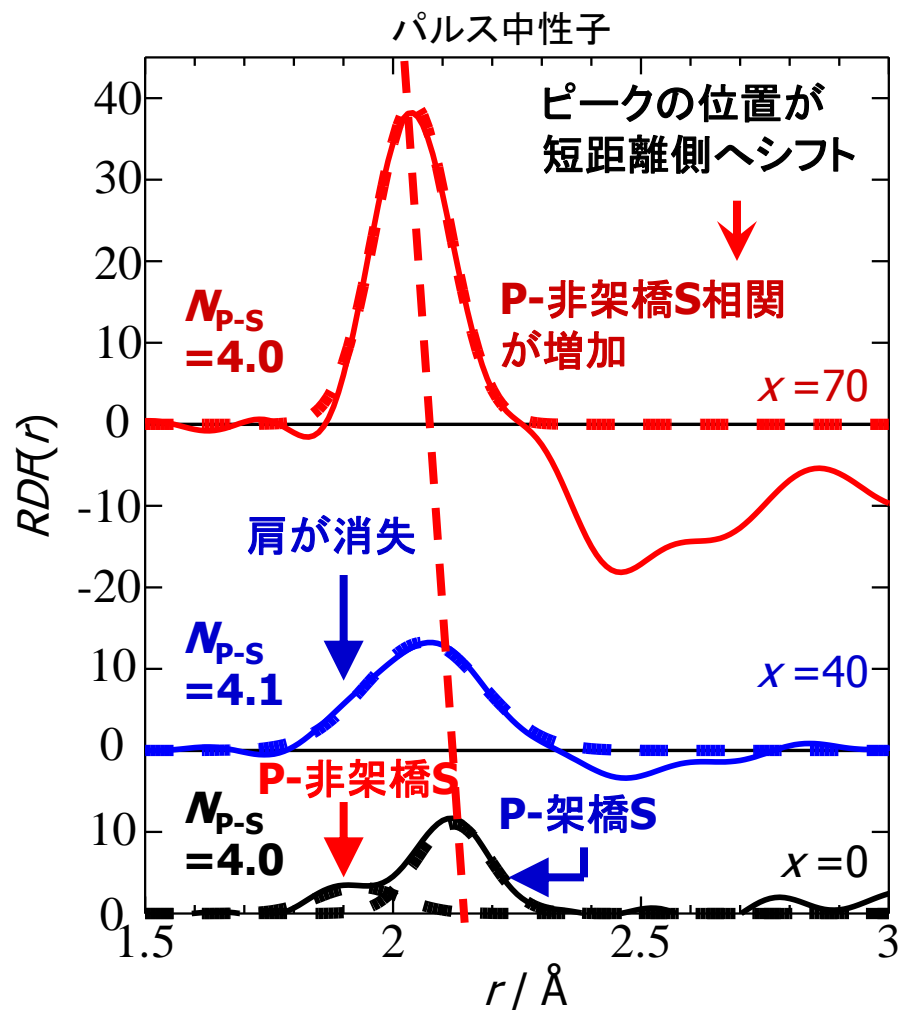
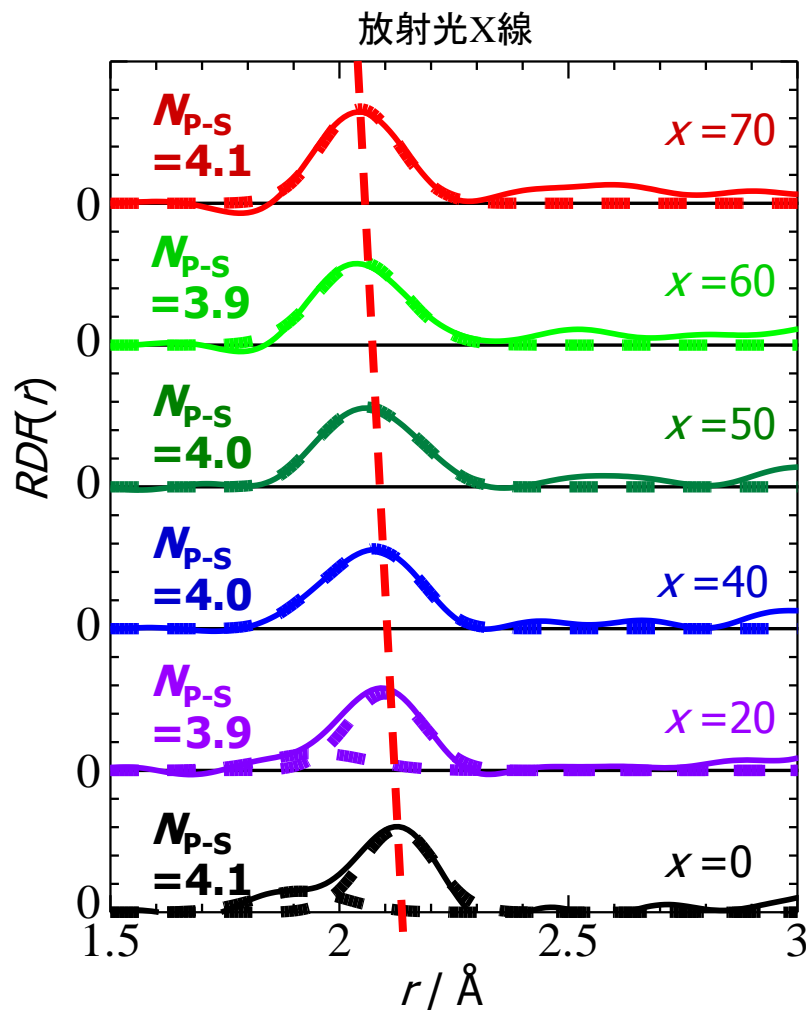
放射光X線回折実験
によって得られた $S(Q)$



パルス中性子回折実験
によって得られた $S(Q)$



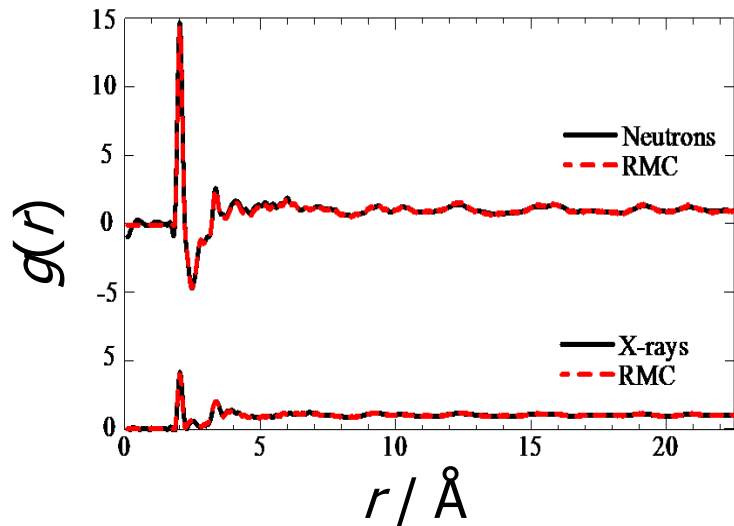
$x^7\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスの第一隣接原子配位の組成変化



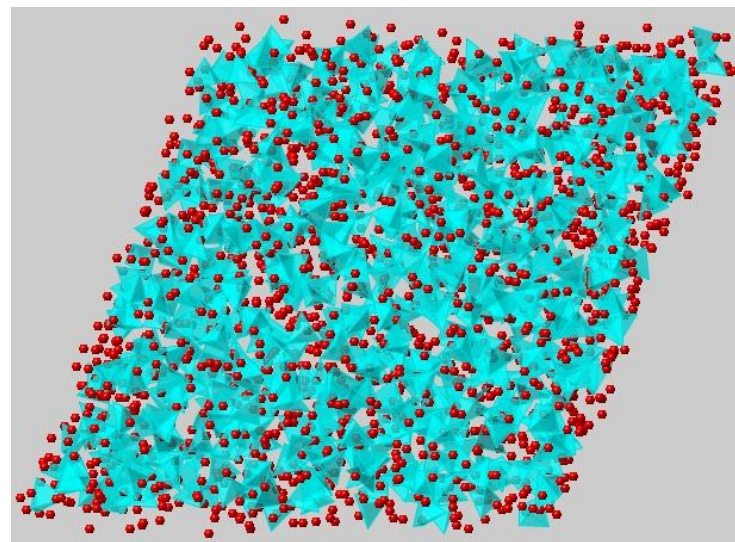
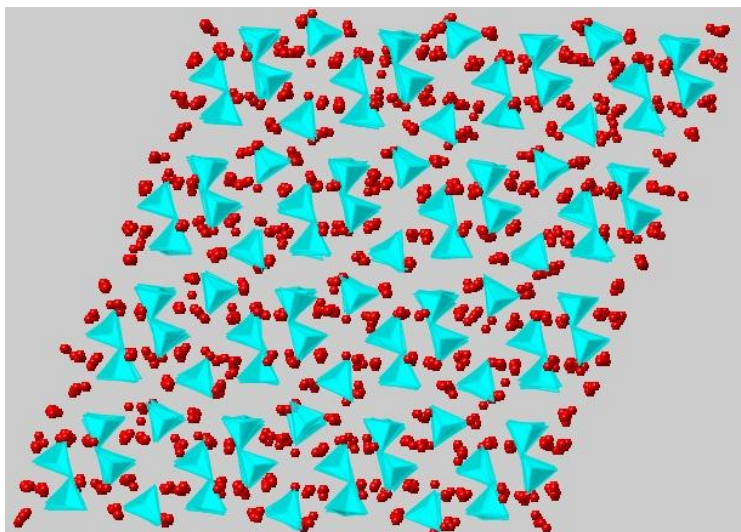
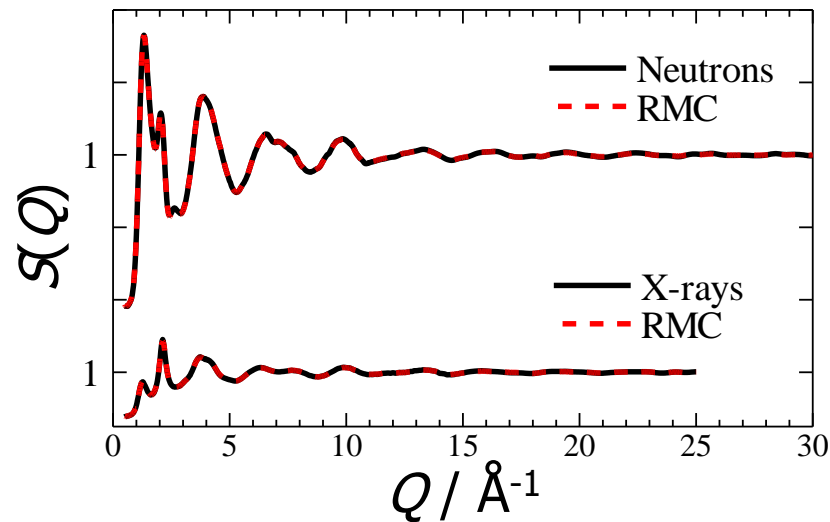
- (1) P原子は4個のS原子に囲まれて PS_4 四面体を形成
- (2) Li_2S 量が増加してもP原子周りのS原子の配位数は変化なし
- (3) Li_2S 量の増加に伴い、P原子と非架橋Sの相関が増加

準安定結晶を初期構造としたRMCモデリング

${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶

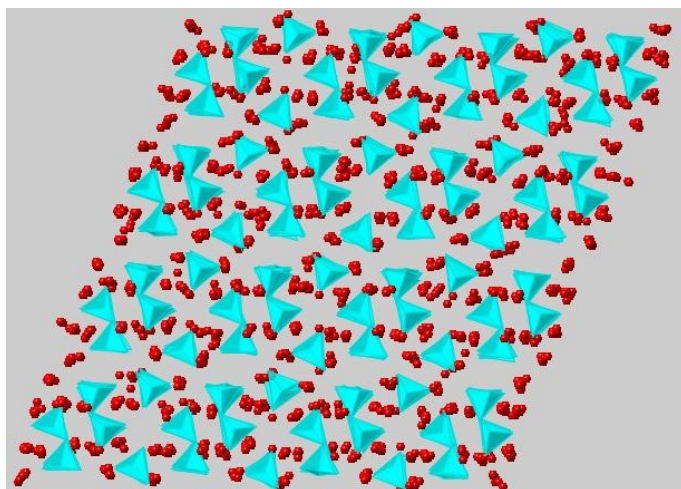


$70{}^7\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス



3次元構造（ $[\text{PS}_4]$ で描画 & $[\text{LiS}_4]$ で描画）

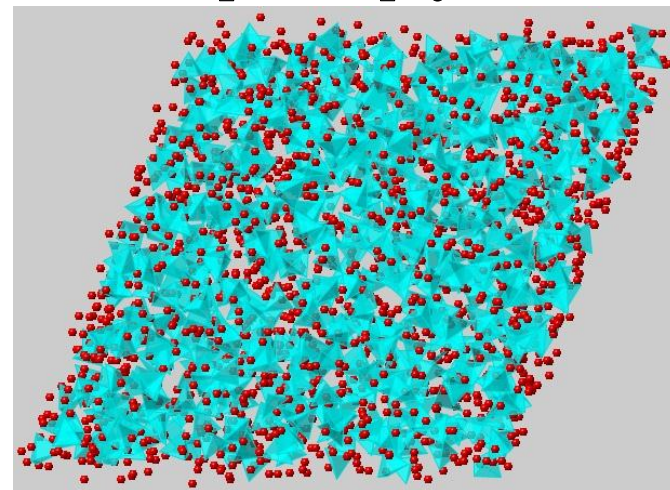
${}^7\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶



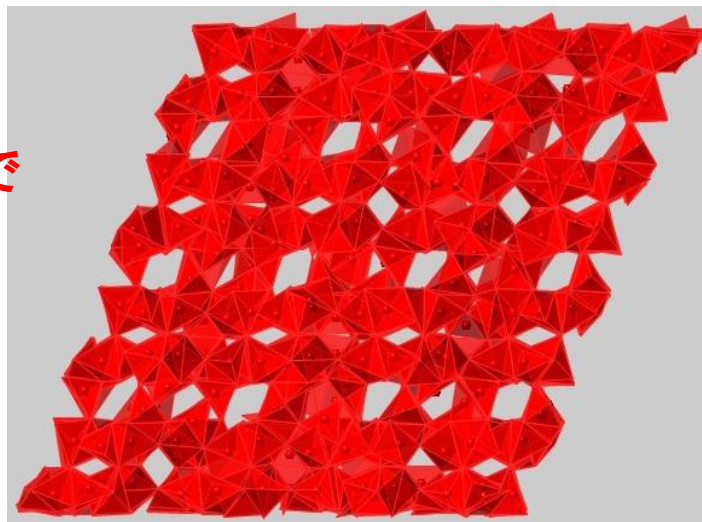
$[\text{PS}_4]$ で
描画

→
ガラス化

$70{}^7\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ガラス



$[\text{LiS}_4]$ で
描画



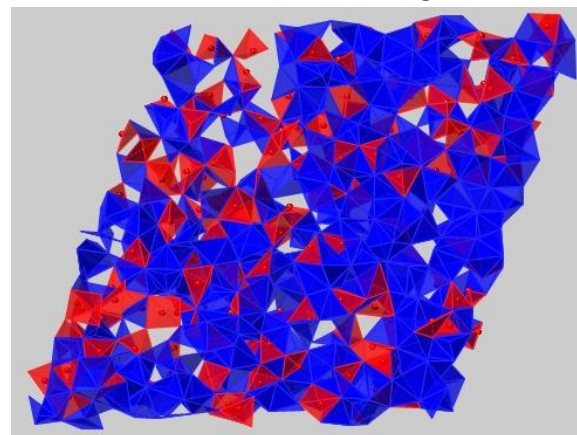
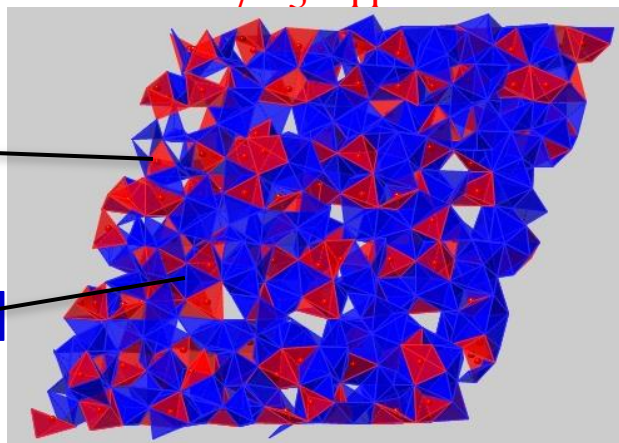
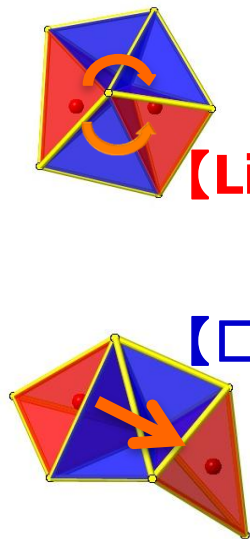
→
ガラス化



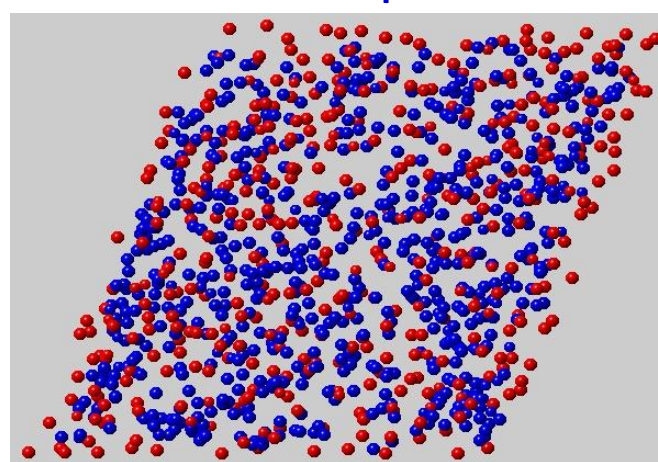
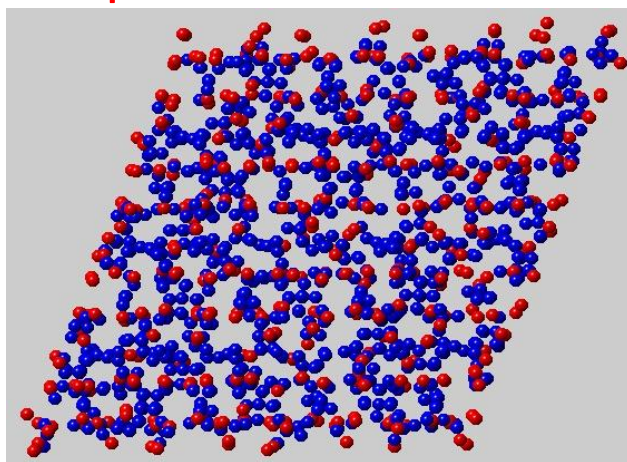
70Li₂S·30P₂S₅ ガラスおよびLi₇P₃S₁₁ 結晶の 構造解析とイオン伝導経路

⁷Li₇P₃S₁₁ 結晶

70⁷Li₂S·30P₂S₅ ガラス



【LiS₄】とLiイオンを受け入れられる【□S₄】の位置分布



Li⁺イオンの伝導パスが3次元的に連結

1. 革新的蓄電池としての全固体電池

革新的蓄電池とは？

全固体リチウム電池の市場予想

2. 硫化物ガラス系無機固体電解質の基礎

硫化物ガラス系無機固体電解質のメリット

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導性ガラスセラミック電解質

3. 全固体リチウム電池の研究開発動向

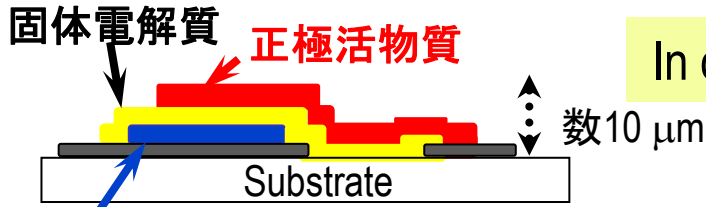
硫化物ガラスセラミック電解質を用いた全固体リチウム電池

全固体リチウム電池の高性能化

4. 全固体電池のこれから

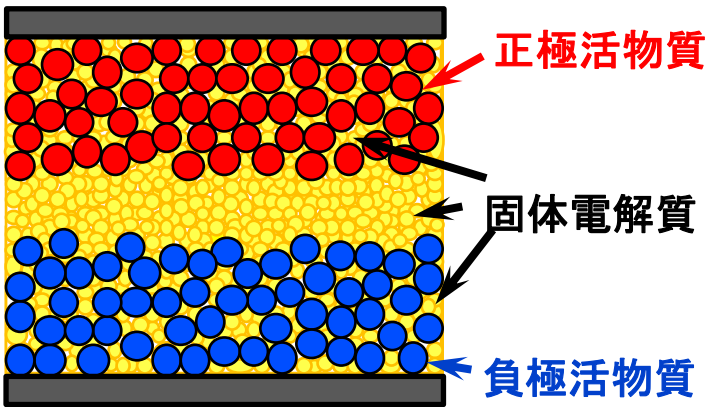
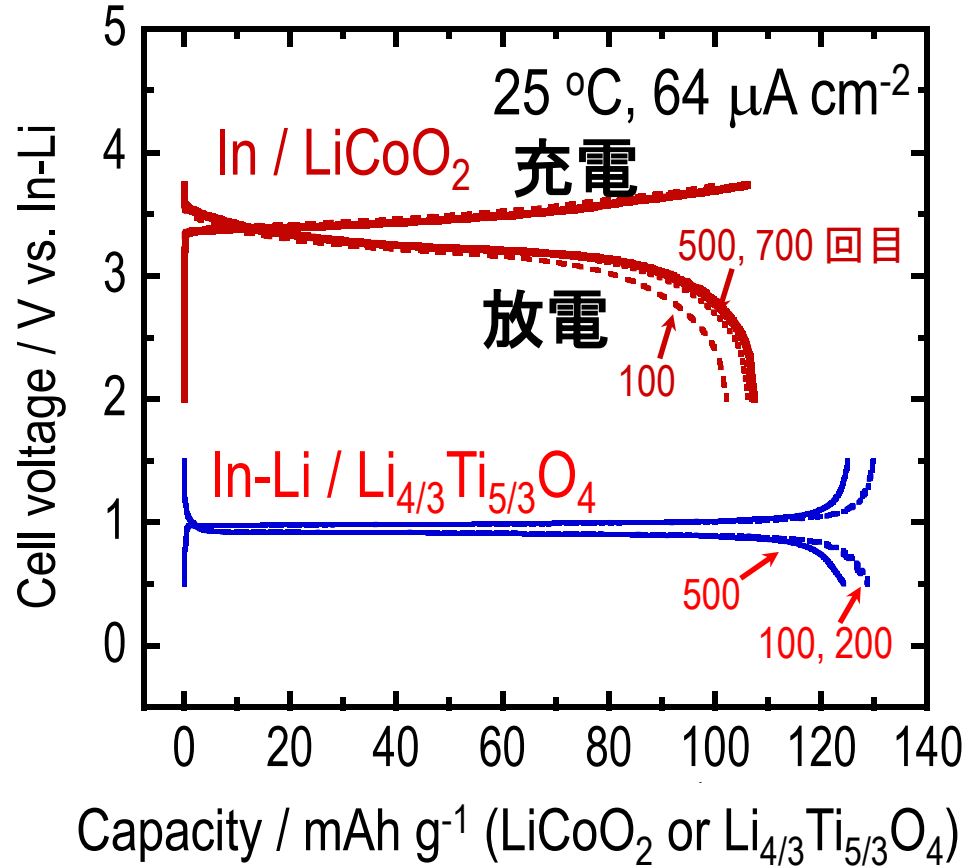
今後の展望

バルク型全固体電池の構成

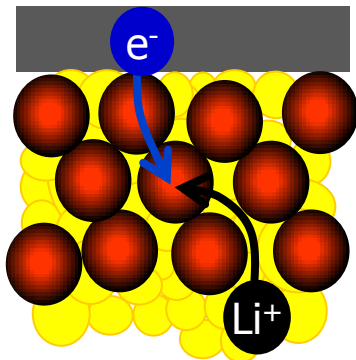


薄膜電池

In or In-Li / $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ガラスセラミック / LiCoO_2 or $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$



バルク型全固体電池



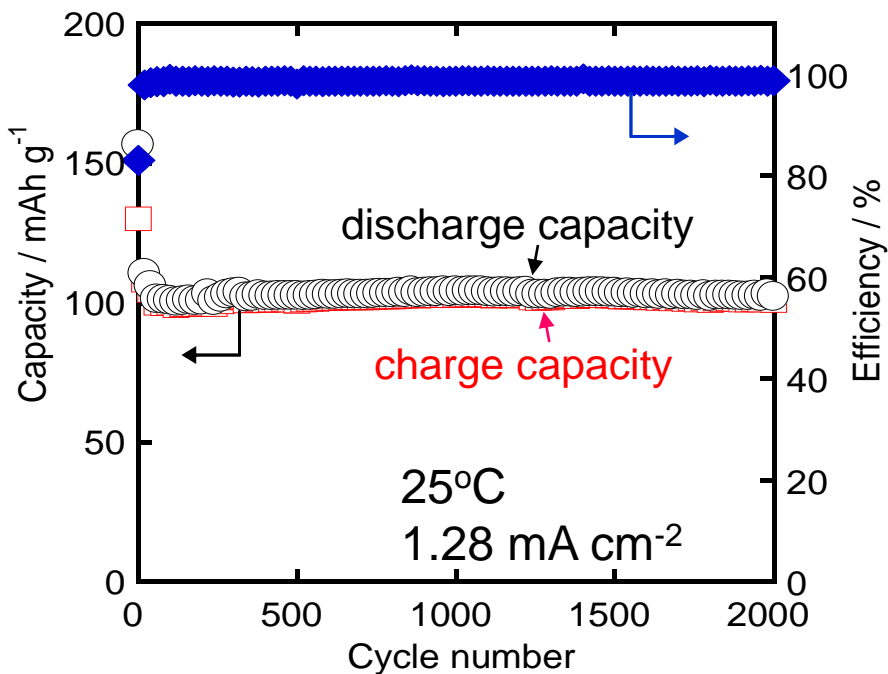
極めて良好な
サイクル特性



バルク型全固体電池は本
質的に高いポテンシャル

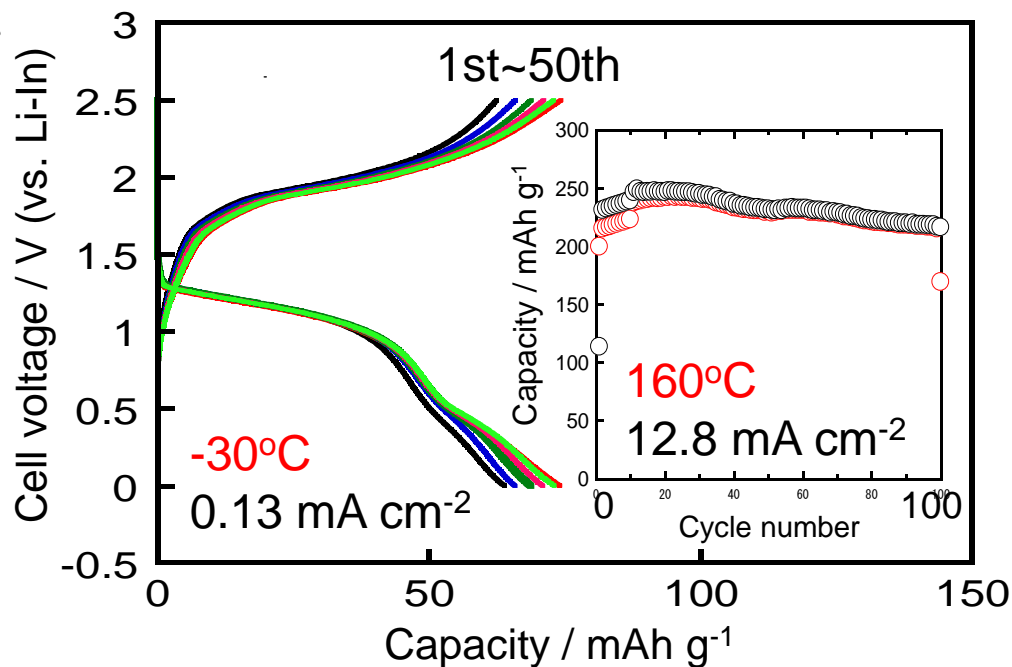
銅シュブレルを正極に用いた全固体リチウム二次電池

Li-In / Li₂S-P₂S₅ glass-ceramics / Cu₂Mo₆S₈



☆ 長寿命 (>2000サイクル)^[1]

☆ 幅広い温度域で作動可能 (-30~160°C)^[1]

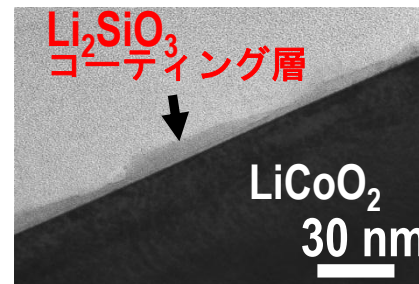


硫化物系全固体電池に適した正極活物質

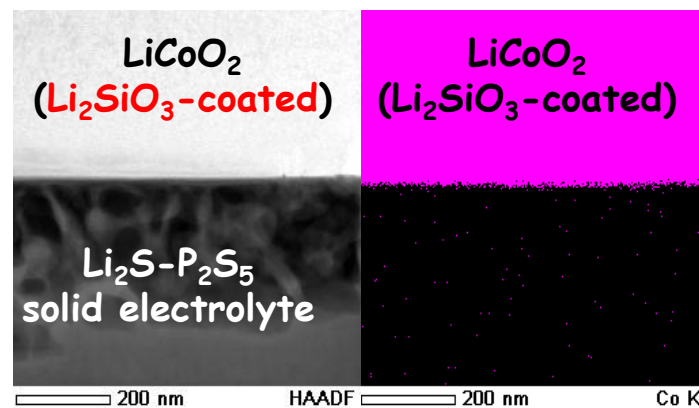
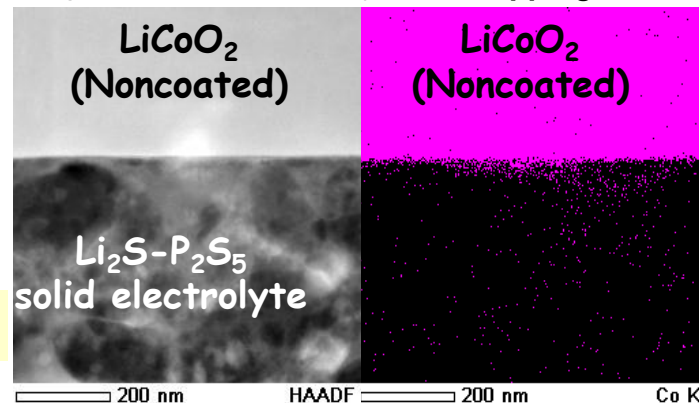
[1] M. Nagao et al., *J. Power Sources*, **189**, 672 (2009). ・ 長尾ら、第49回電池討論会 2E09 (2008)

高出力化に向けたとりくみ

- LiCoO₂ 活物質粒子への酸化物コーティング
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ or LiNbO_3
 Ohta, Takada et al. Adv. Mater (2006);
 Electrochem. Comm. (2007).

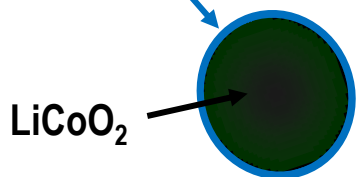
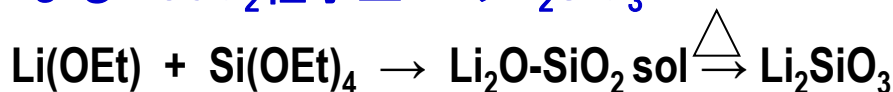


HAADF-STEM images
 (High-Angle Annular Dark Field) EDX Mappings (Co)

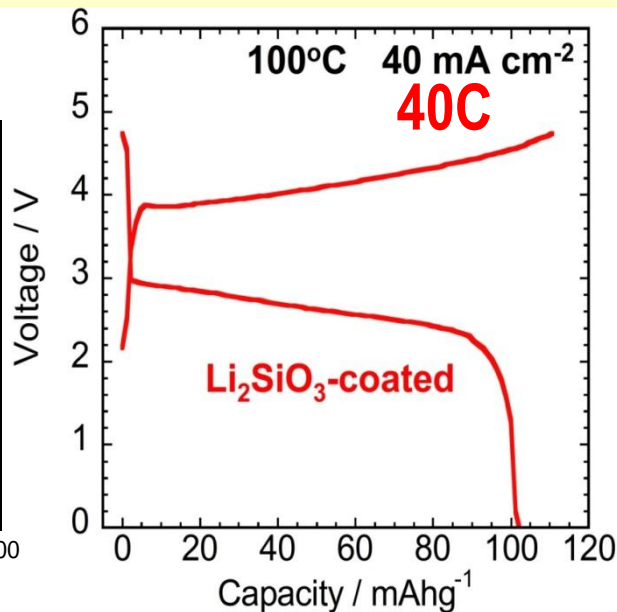
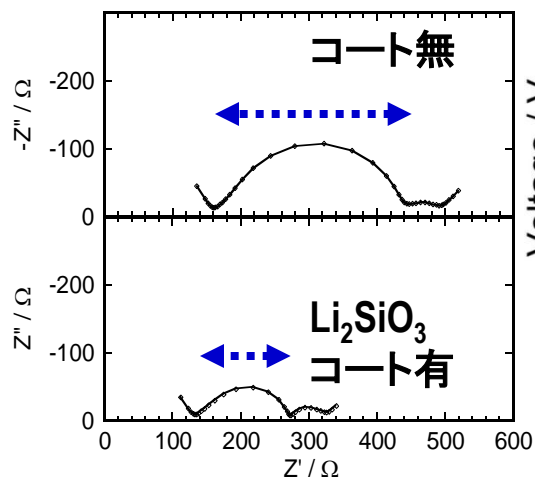


酸化物コーティングによって
 Coの拡散が低減

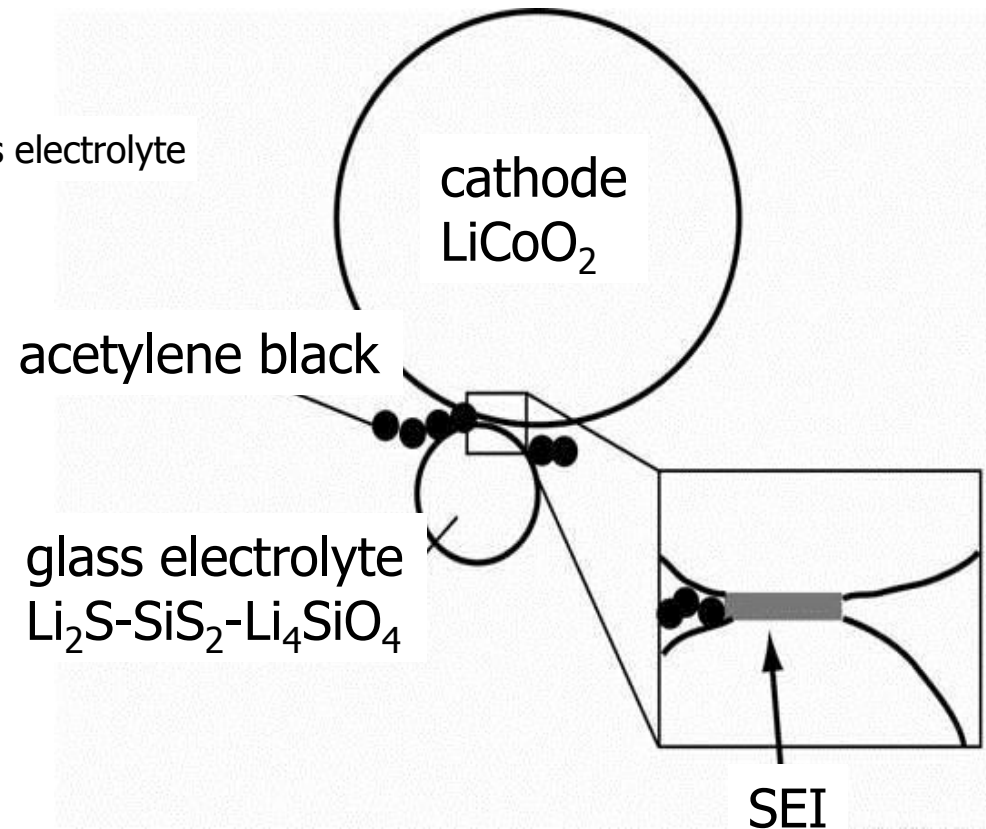
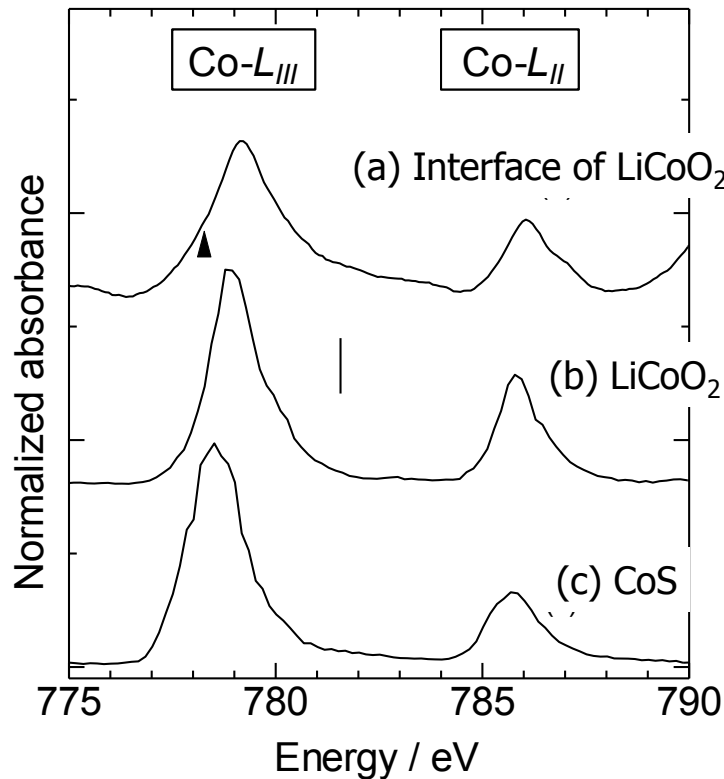
ゾルゲル法によるLiCoO₂粒子上へのLi₂SiO₃コーティング



In / 80Li₂S · 20P₂S₅ glass-ceramic / LiCoO₂



XAFSによる LiCoO_2 と硫化物系固体電解質界面の解析

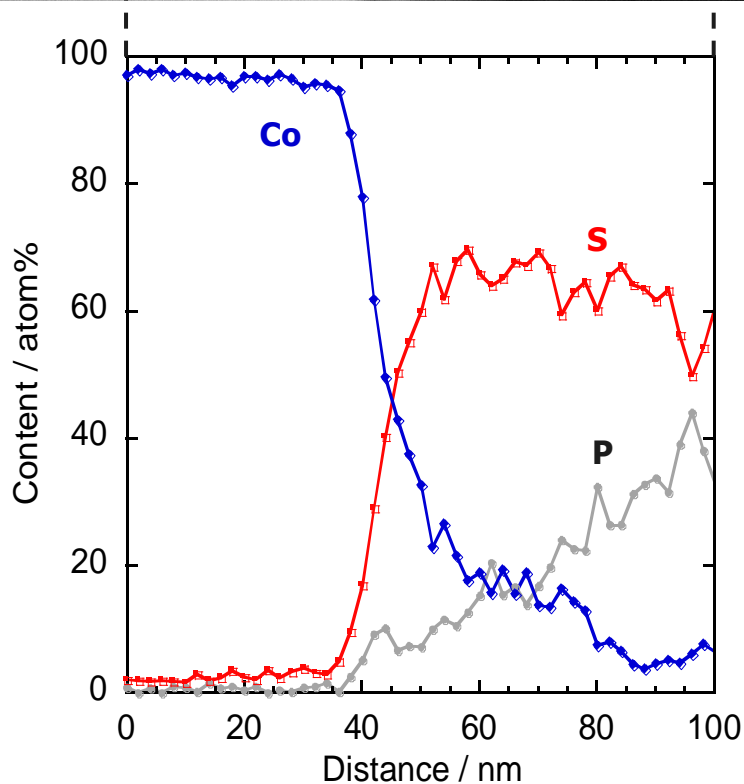
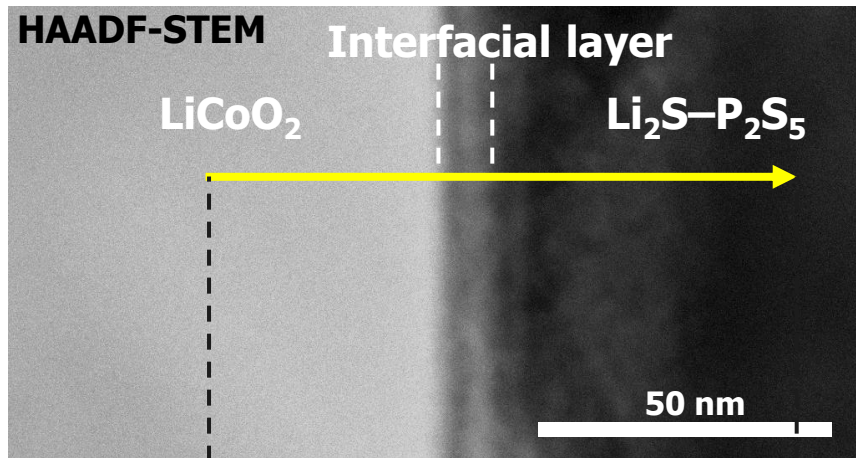


Y. Uchimoto and M. Wakihara, *Solid State Ionics for Batteries* (T. Minami ed.), Springer-Verlag Tokyo, p.126 (2005).

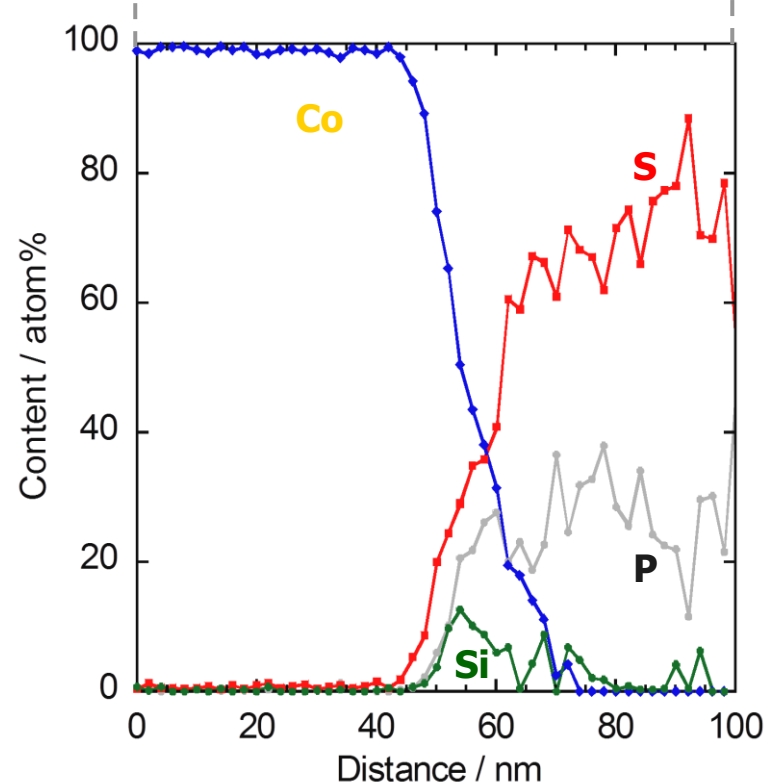
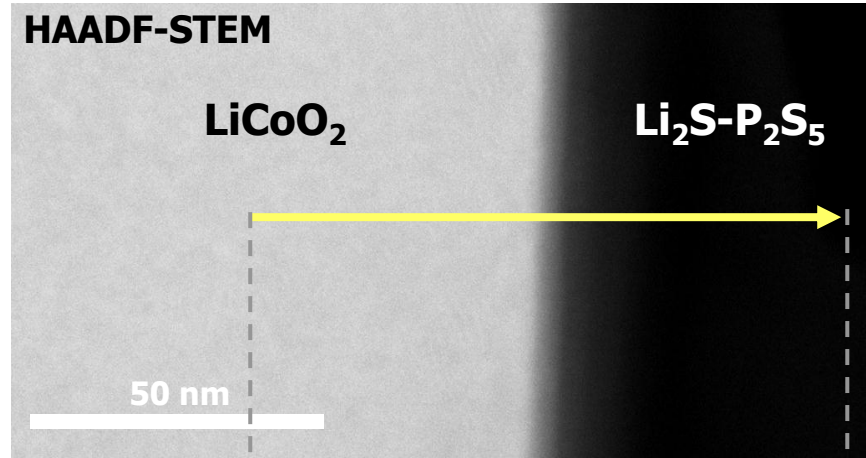
LiCoO_2 と硫化物電解質間で CoS 系の反応生成物が生じる

電極—固体電解質界面のEDXライン分析

Uncoated LiCoO_2 / $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ interface



Li_2SiO_3 -coated LiCoO_2 / $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ interface

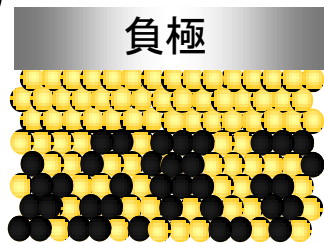


PLD法によるLiCoO₂粒子上へのLi₂S-P₂S₅薄膜形成

硫化物固体電解質

LiCoO₂ 粒子

負極

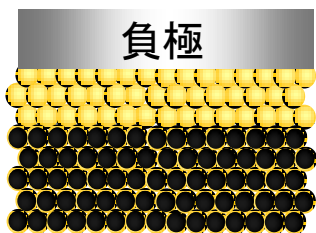


電解質コーティング

硫化物固体電解質

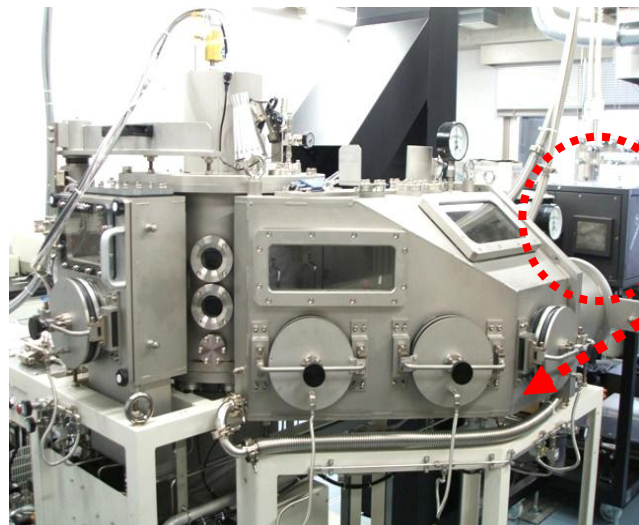
LiCoO₂ 粒子

負極



★ イオン伝導パス

★ 高エネルギー密度化



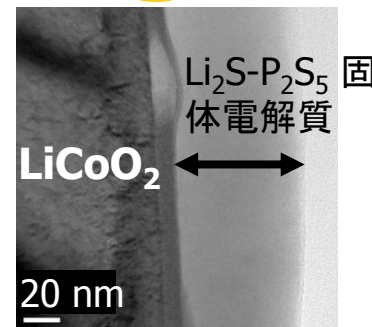
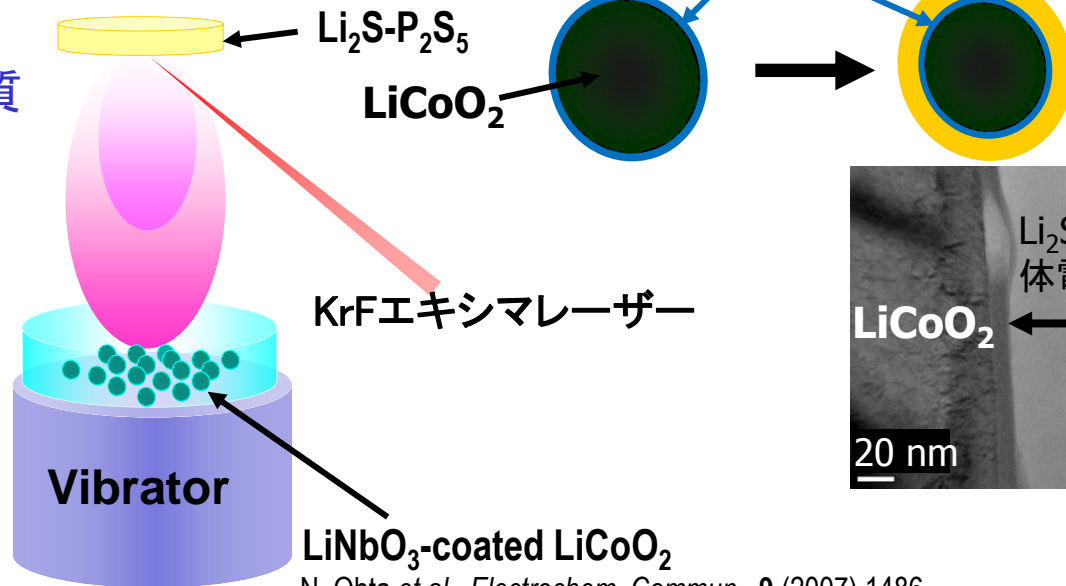
KrFエキシマレーザー
($\lambda = 248 \text{ nm}$)

アルゴン雰囲気
グローブボックス

成膜用真空チャンバー

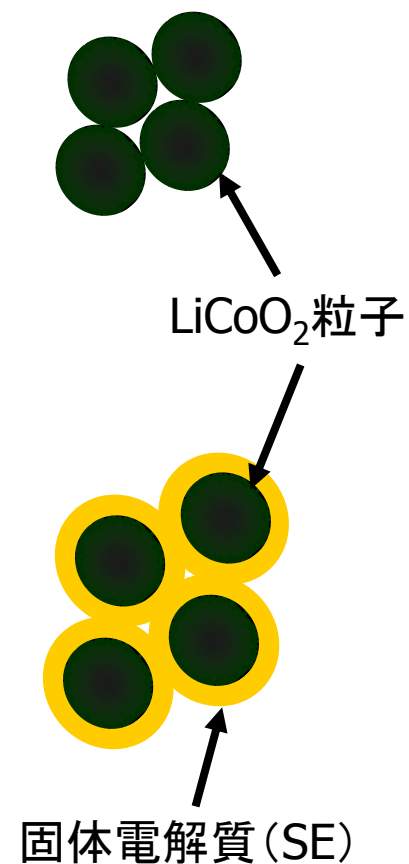
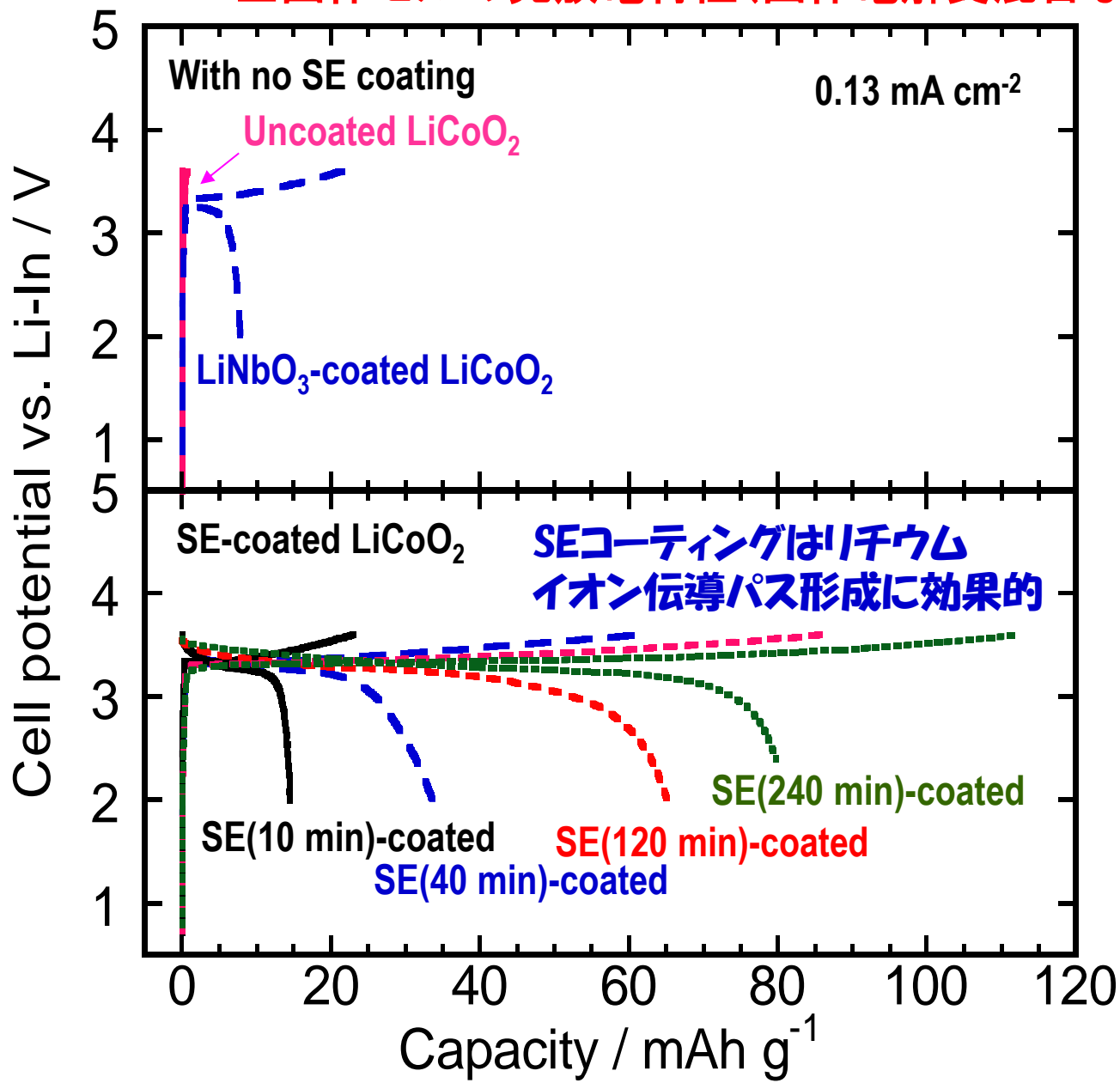
酸化物コーティング

Li₂S-P₂S₅固体電解
質薄膜コーティング



PLD法によるLiCoO₂粒子上へのLi₂S-P₂S₅薄膜形成

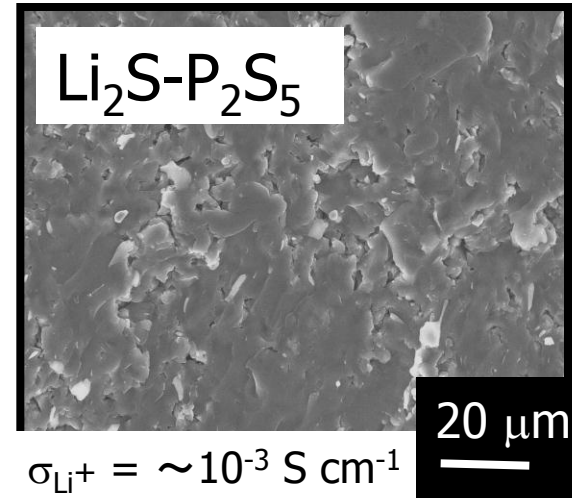
全固体セルの充放電特性(固体電解質混合なし)



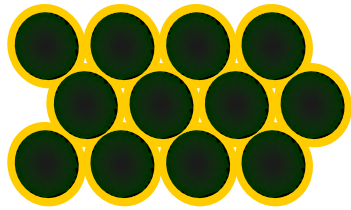
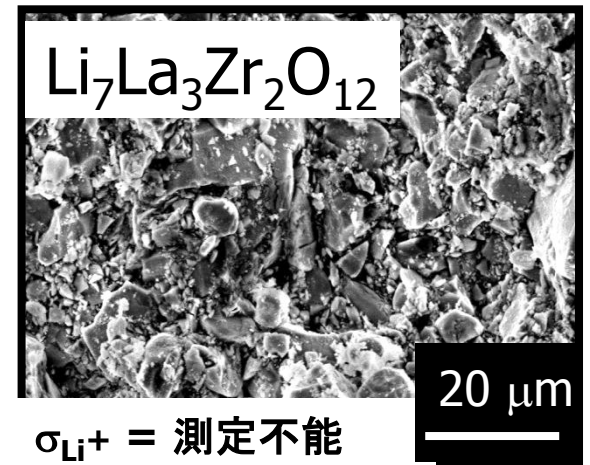
電極合材およびSE粒子加圧成形体の断面SEM観察

粒子加圧成形体の破断面

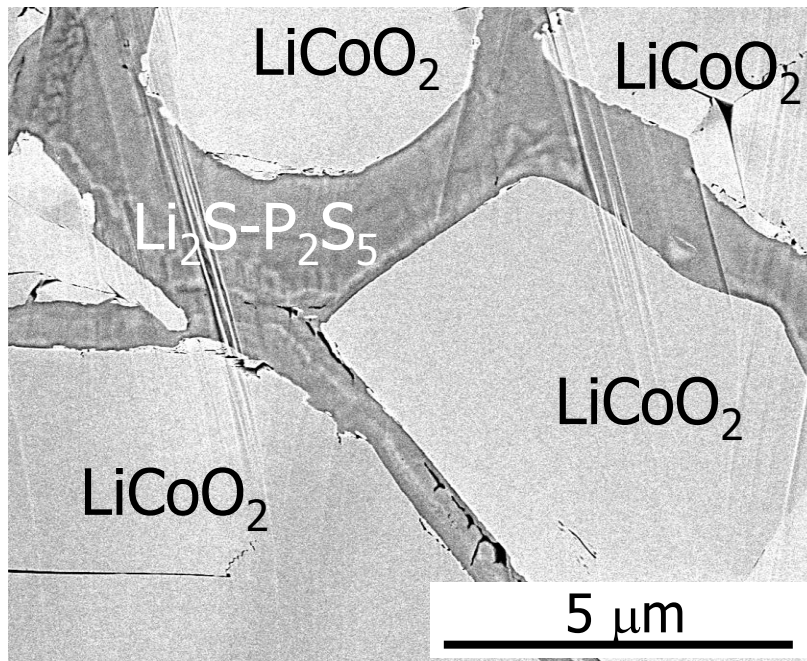
硫化物SE



酸化物SE

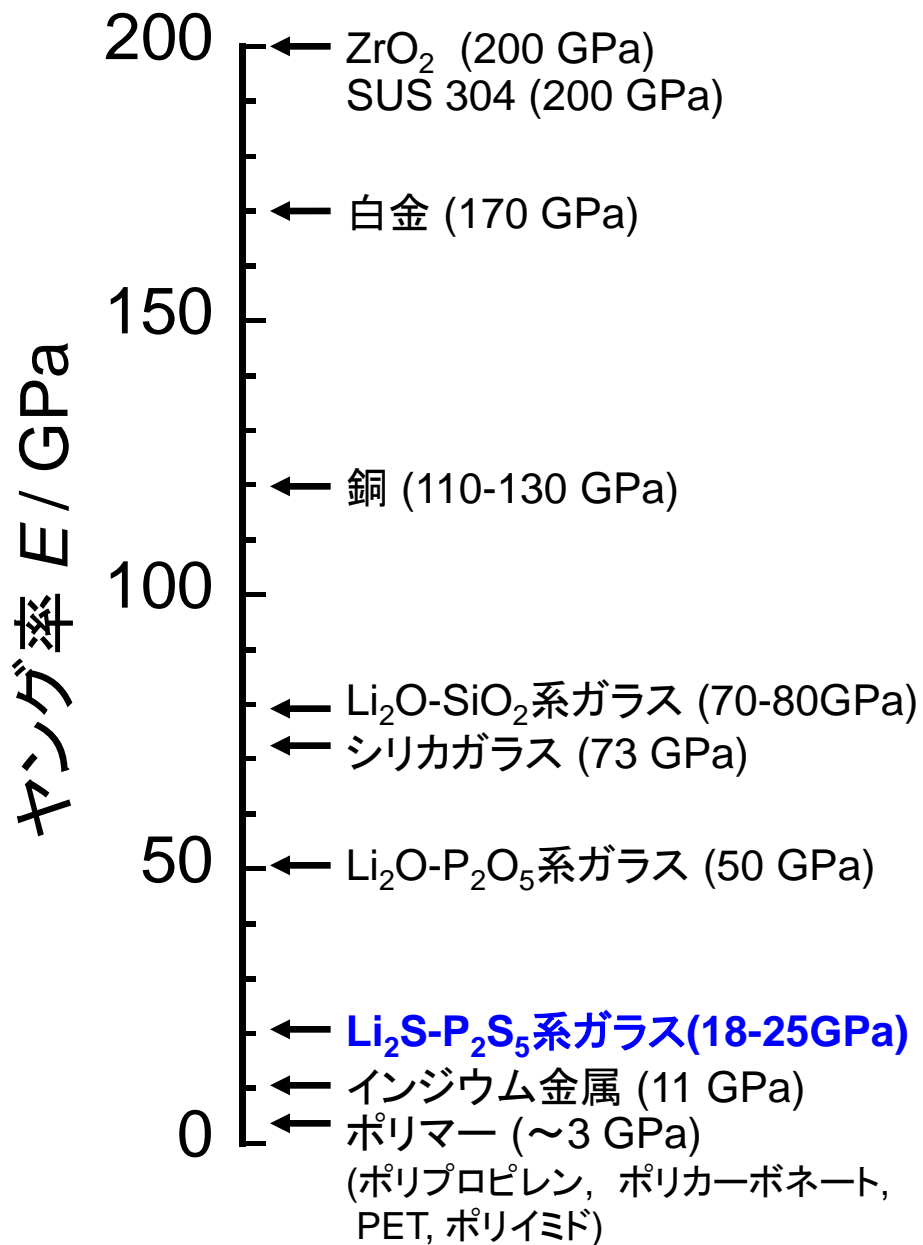


In / $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ / LiCoO_2



電池作製時に変形する硫化物系固体電解質

他の材料とのヤング率の比較



Li₂S-P₂S₅系ガラス:

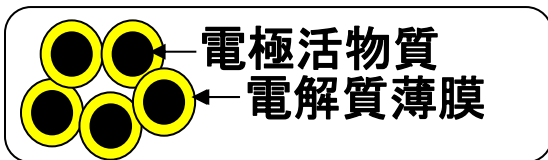
高リチウムイオン伝導性

酸化物と比較して高い成型性(加圧焼結)

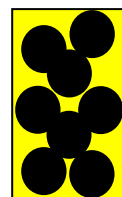
ポリマーと酸化物の中間的な弾性率

良好な電極-固体電解質界面の構築

①気相法による電極-電解質界面形成

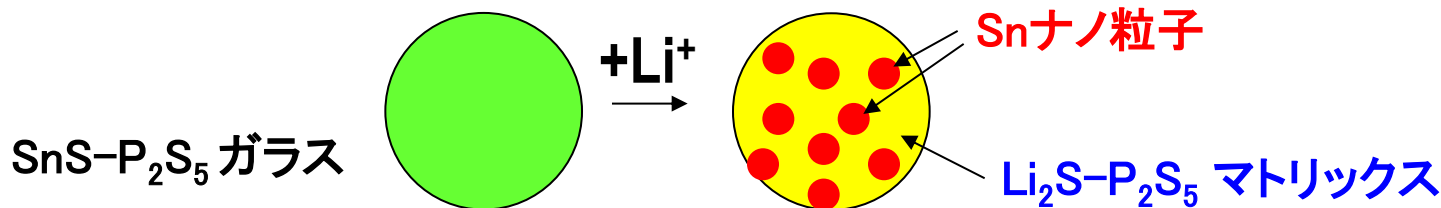


②ガラス軟化を利用した界面形成

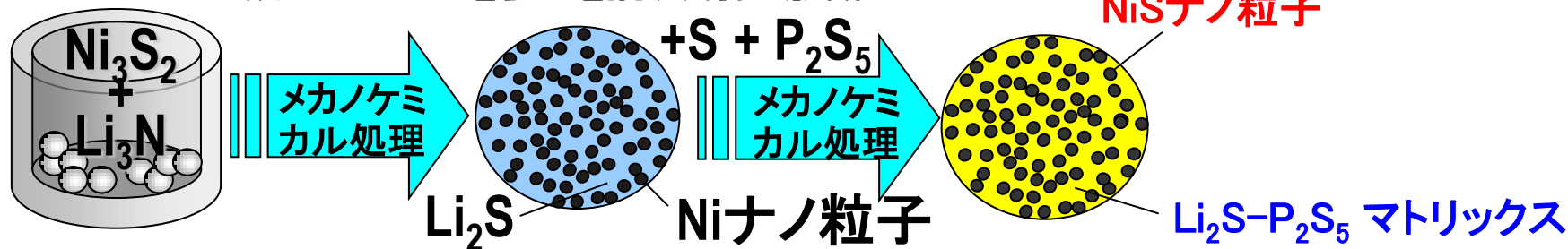


電極-電解質複合体の形成

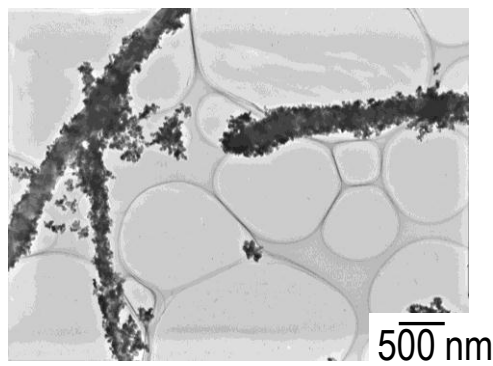
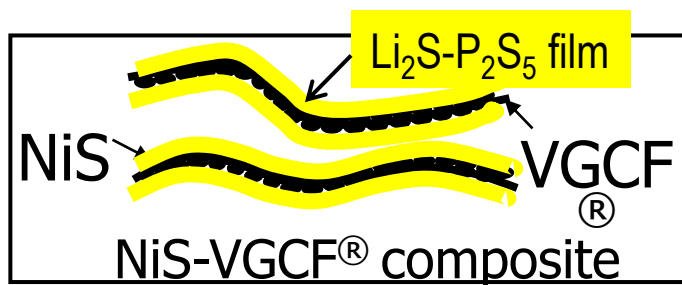
③電気化学反応による固体電解質の自己形成



④メカノケミカル反応による電極-電解質界面形成



⑤ホットソーブ法による活物質ナノ粒子の作製と電子伝導パス形成

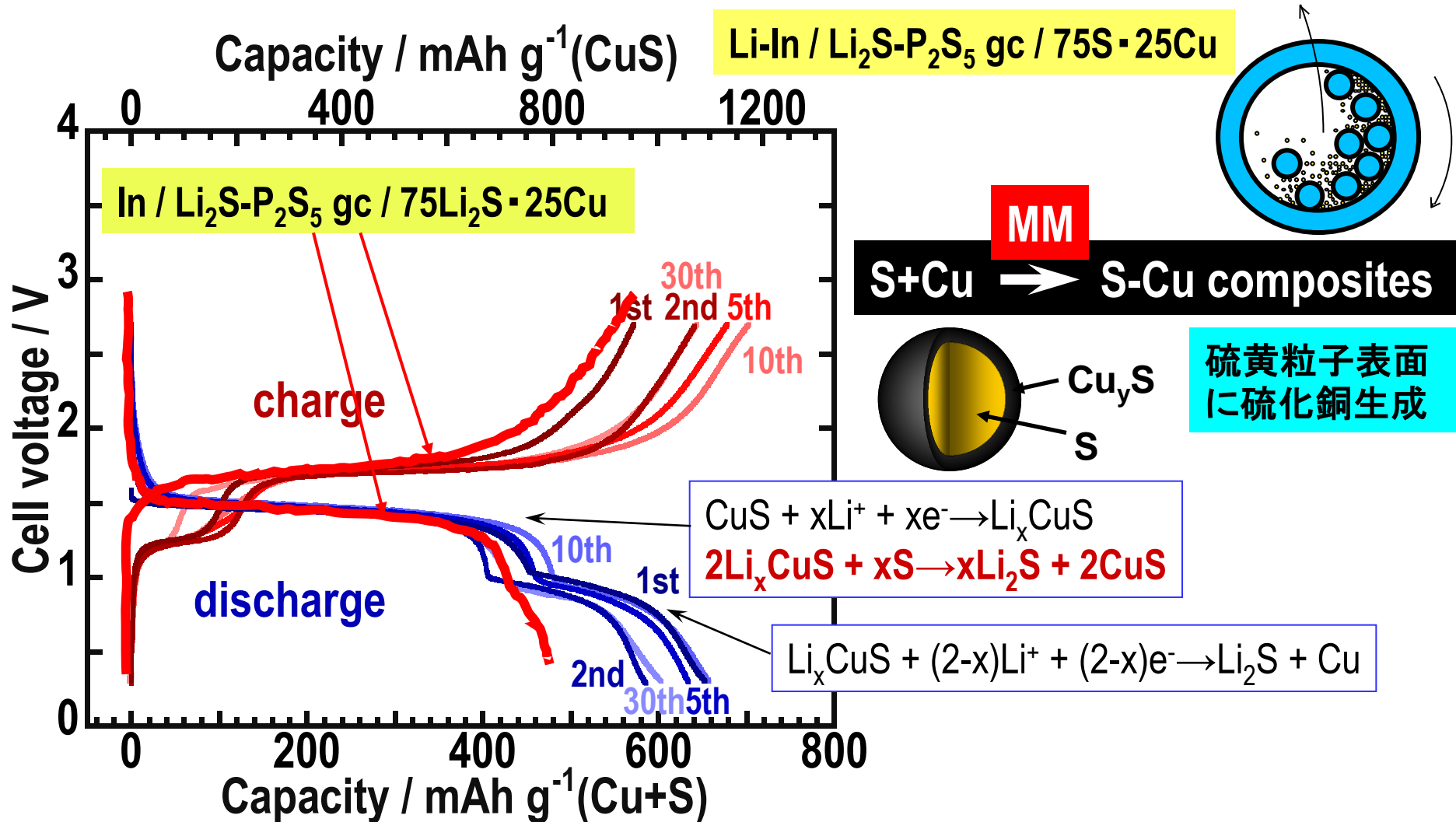


硫黄系正極材料のメカノケミカル合成

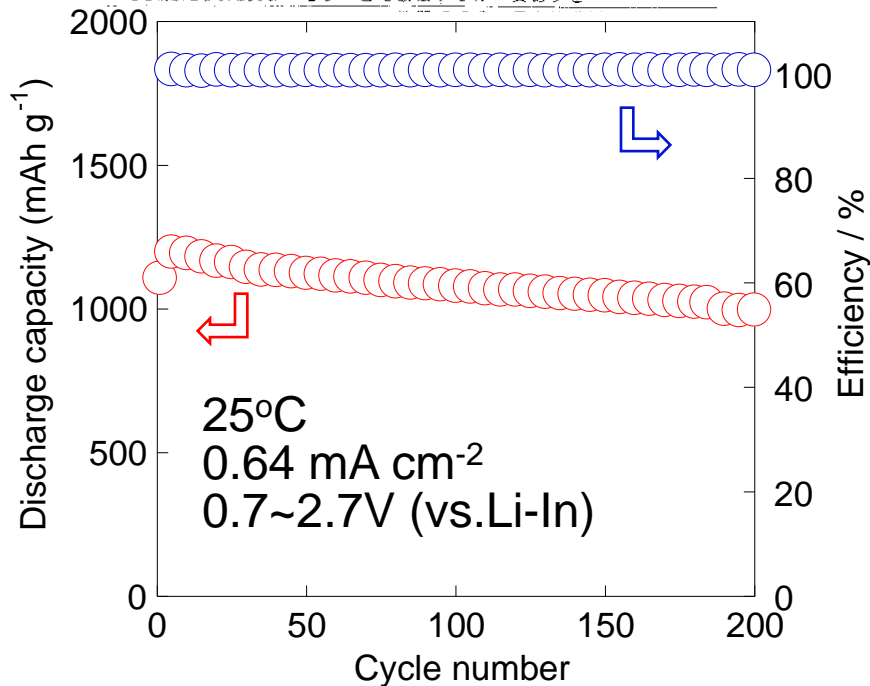
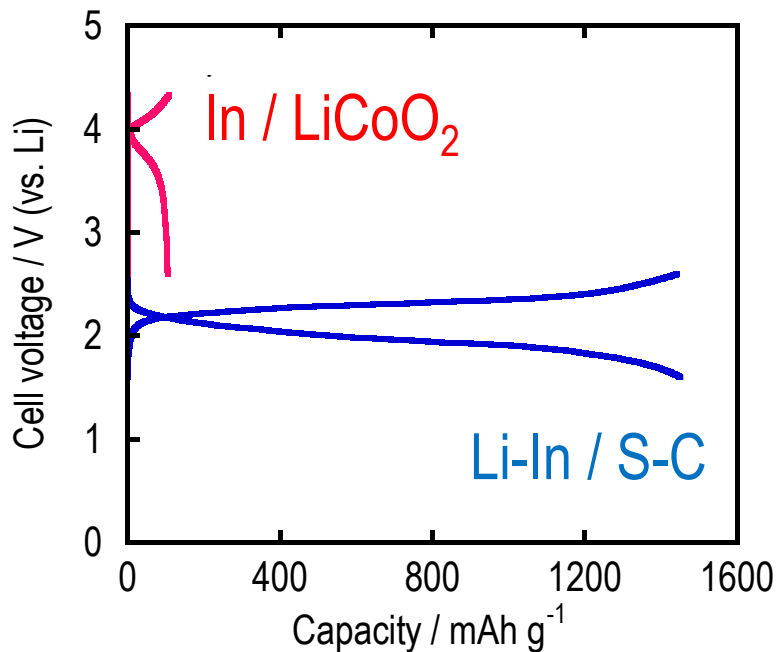
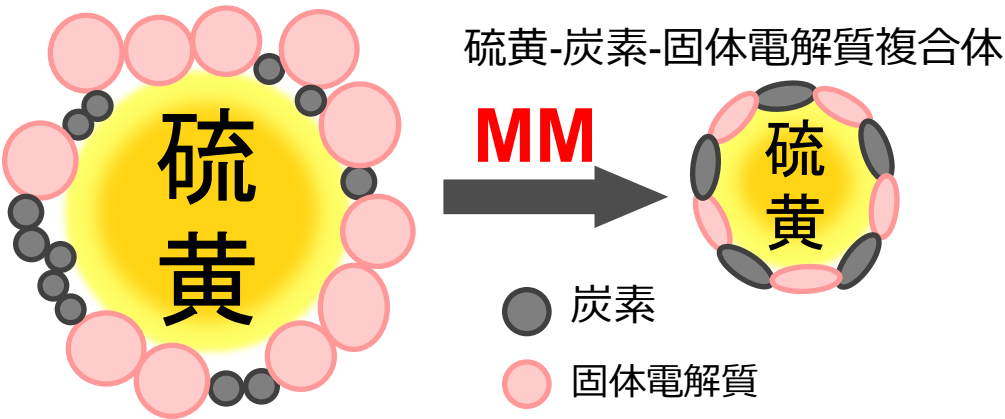
硫黄

理論容量 : **1672 mAh g⁻¹**
安価、無毒

次世代のリチウム二次電池の
正極材料として期待



硫黄-炭素-固体電解質複合体 の作製



研究開発が進む主な次世代蓄電池

▼リチウム-硫黄電池... (全固体型リチウム硫黄電池)
正極に硫化合物材料、負極にリチウム金属などを採用し、高いエネルギー密度にする。電解質に固体材料を使うと、安全性が高まる。今般、大阪府大のグループが充放電させることに初めて成功

▼金属 空気電池
正極に空気中の酸素を利用する触媒材料、負極に亜鉛やアルミニウム、リチウムなどの金属を採用。正極の容量が小さくなり、小型・軽量化できる

▼多価イオン(カチオン)電池
正極に酸化物材料、負極にマグネシウム、アルミニウムなどの金属を採用する。1つのイオンで複数個の電子が移動するため、同じ大きさの電池で数倍のエネルギー移動が可能

▼次世代蓄電池 リチウムイオン電池の性能向上
大府大のグループは、リチウムイオン電池の性能向上を目指す。正極に硫化合物材料、負極にリチウム金属を使うと、安全性が高まる。今般、大阪府大のグループが充放電させることに初めて成功

▼次世代蓄電池 リチウムイオン電池の性能向上
大府大のグループは、リチウムイオン電池の性能向上を目指す。正極に硫化合物材料、負極にリチウム金属を使うと、安全性が高まる。今般、大阪府大のグループが充放電させることに初めて成功

次世代蓄電池 充放電を実現

容量、リチウムイオンの5倍

大阪府大、基礎技術を開発
大阪府立大学の研究グループは、リチウムイオン電池の5倍の容量を実現する「リチウム硫黄電池」の基礎技術を開発した。これまで液体電解質しか使われてきたが、固体電解質を用いた電池を開発して、充放電させることに初めて成功した。1回の充放電でリチウムイオンが1回移動するのに対し、この電池では5回移動する。リチウムイオンが5回移動するのと同じ容量を実現するに、容量はリチウムイオン電池の5倍になる。この電池は、リチウムイオン電池の性能向上に役立つと期待されている。

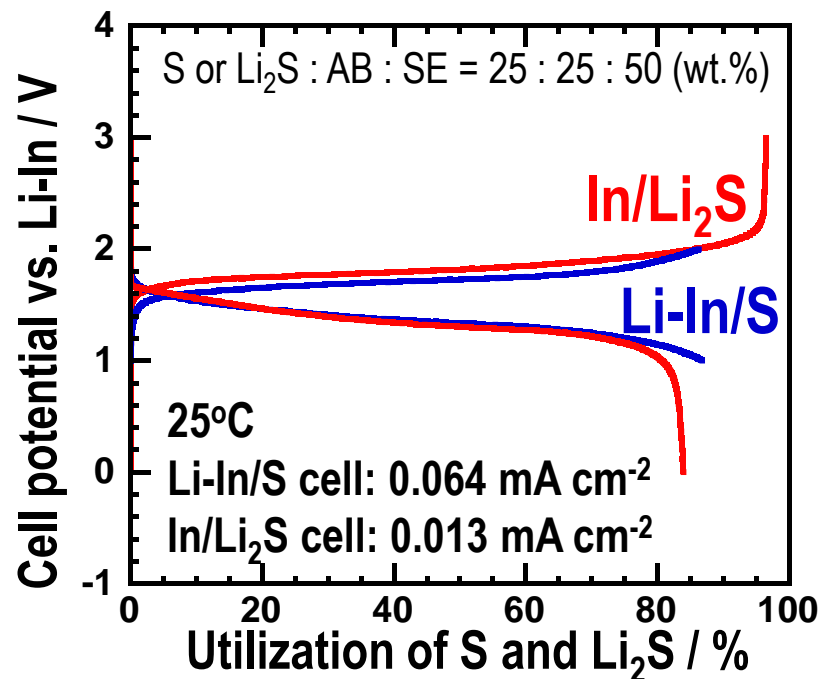
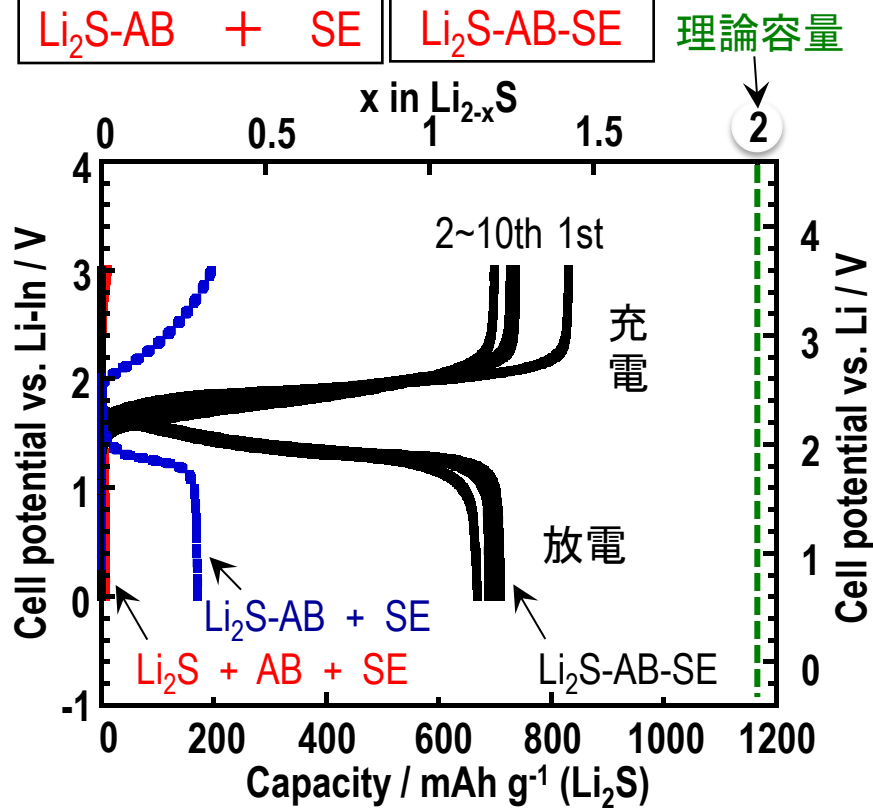
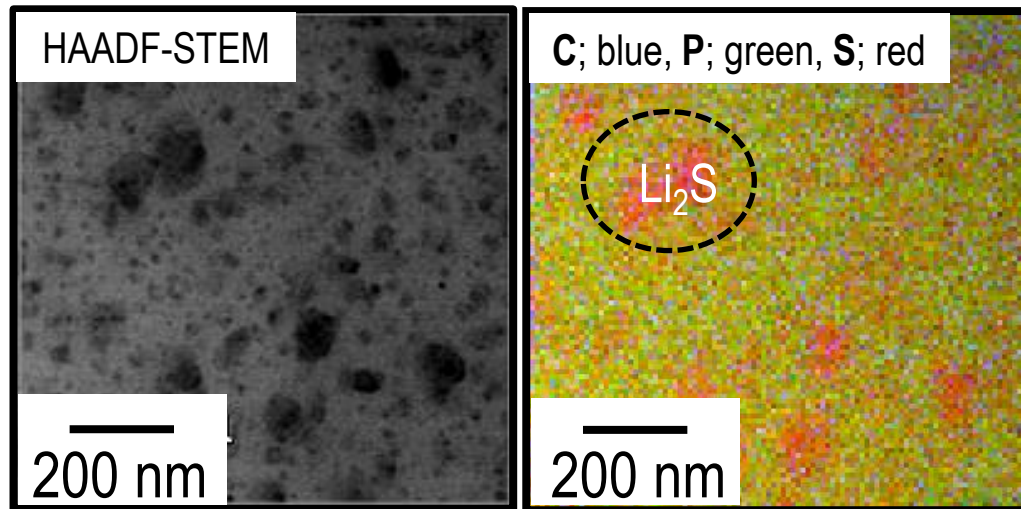
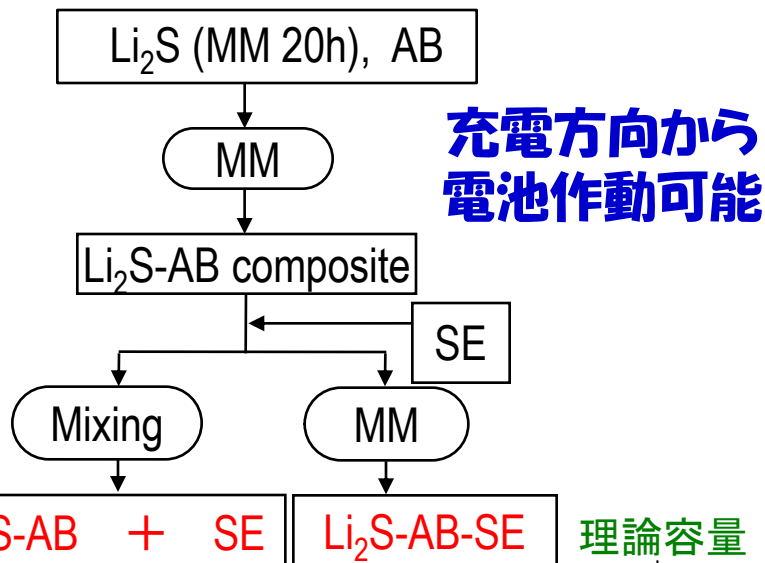
電気自動車の性能向上

研究開発を前日から京都府で開かれる電池会議で発表する

リチウム硫黄電池は、正極に硫化合物材料、負極にリチウム金属を使うと、安全性が高まる。今般、大阪府大のグループが充放電させることに初めて成功した。1回の充放電でリチウムイオンが1回移動するのに対し、この電池では5回移動する。リチウムイオンが5回移動するのと同じ容量を実現するに、容量はリチウムイオン電池の5倍になる。この電池は、リチウムイオン電池の性能向上に役立つと期待されている。



硫化リチウム-炭素-固体電解質複合体の作製



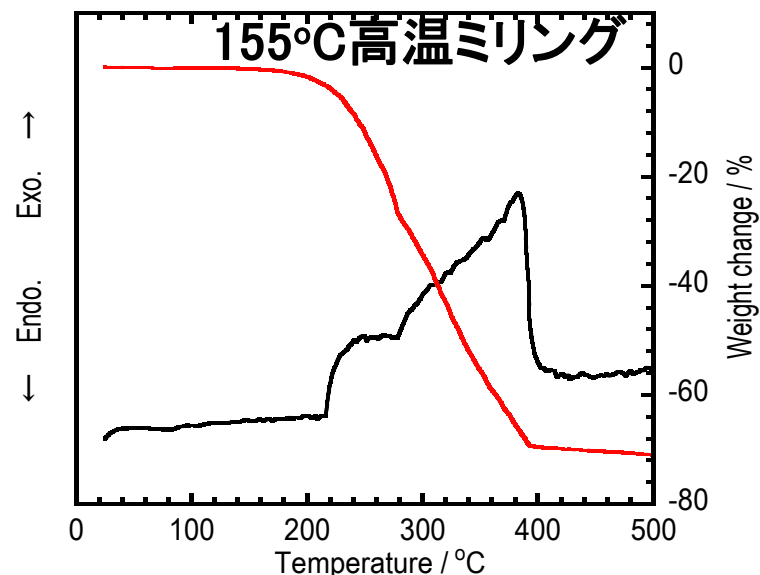
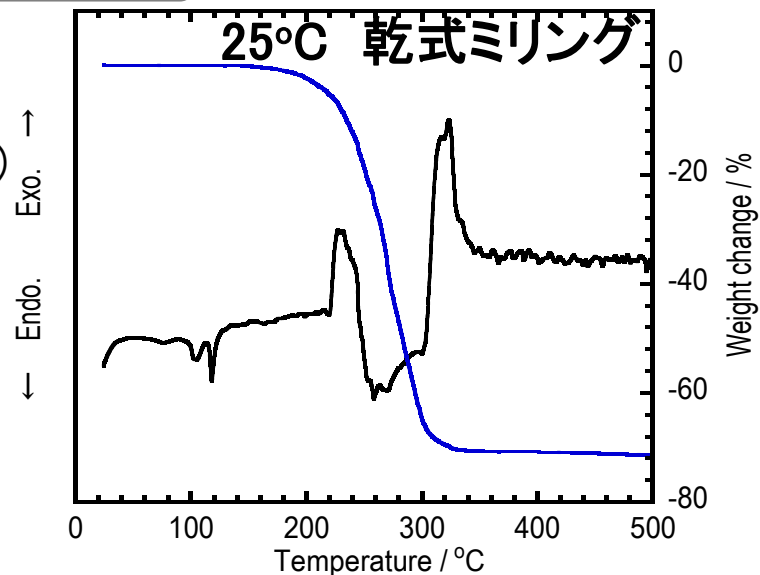
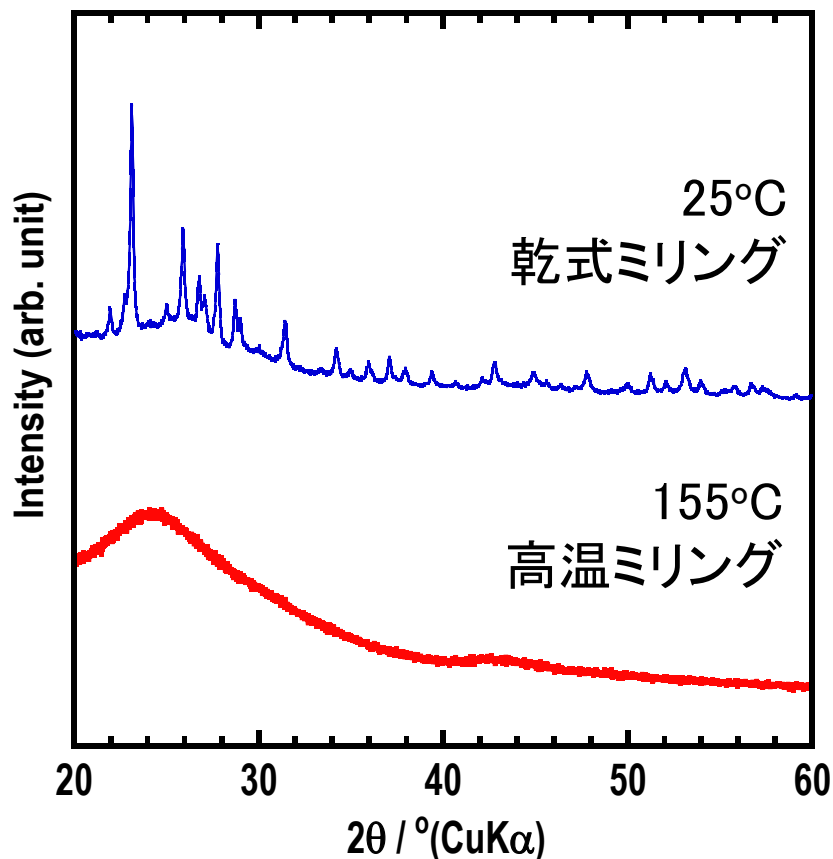
飛躍的高容量化の可能性

高温ミリングを用いた複合体の作製

硫黄活物質比率を増加させる試み

- ・高温ミリング (155°C, 硫黄液体の粘性が最も低い温度)
- ・硫黄とABを高温ミリングで複合化

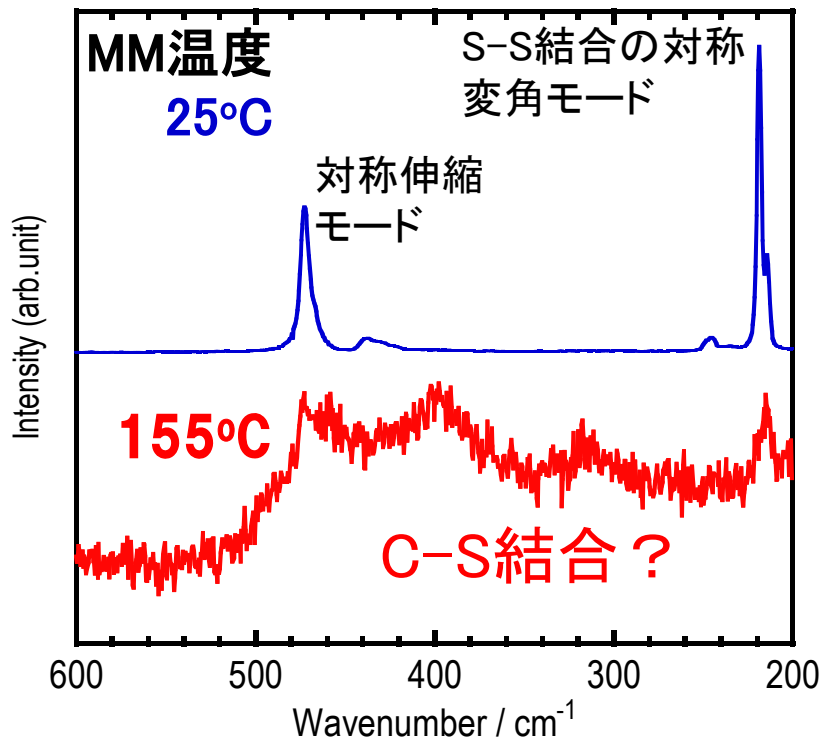
硫黄の割合を25wt%→50wt%



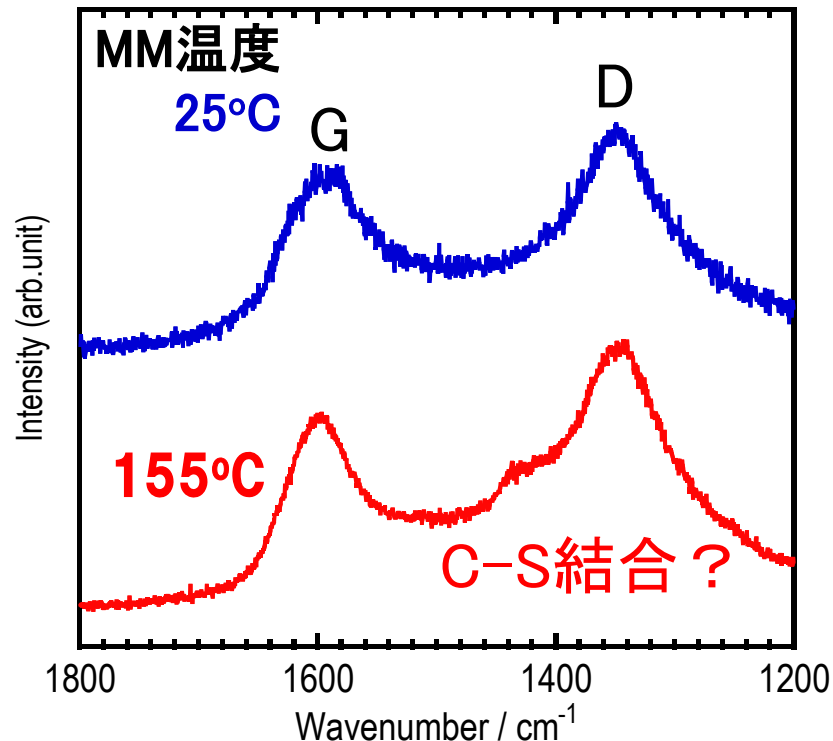
⇒ 155°CでMM処理によって細孔内にSが取り込まれたことを示唆

高温ミリングを用いた複合体のRamanスペクトルと比表面積

低波数側 (Sの情報)



高波数側 (ABの情報)

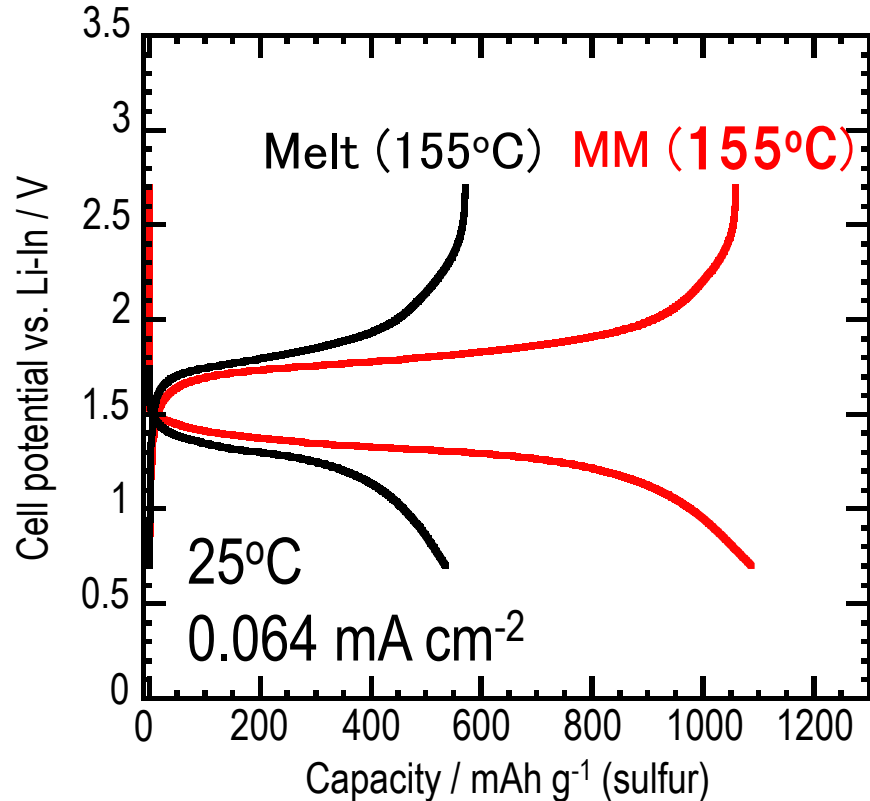
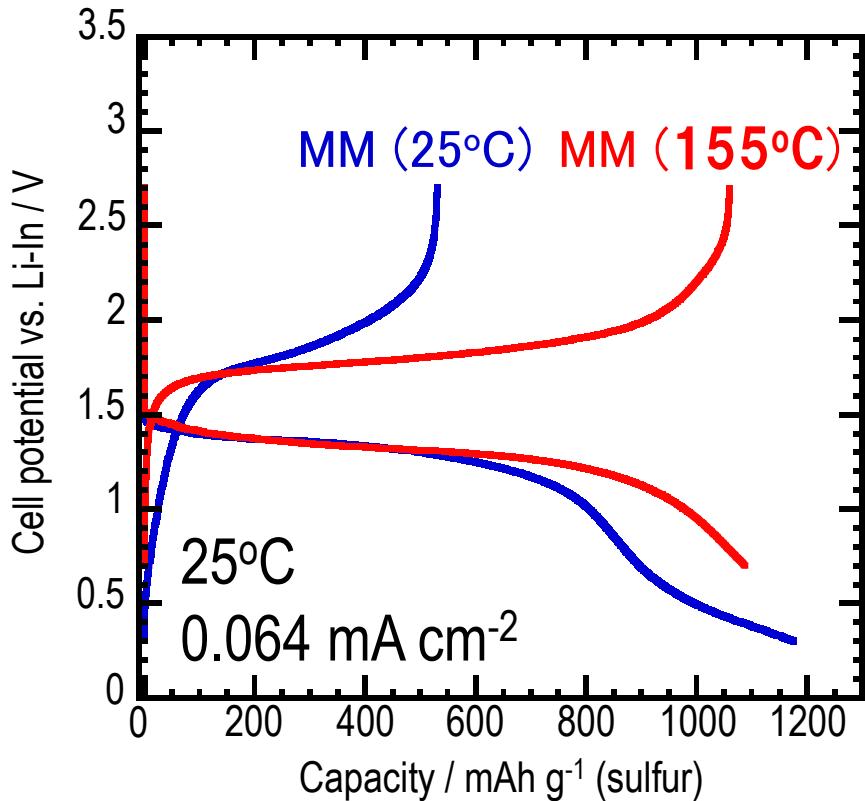


Sample	AB	S-AB 25°C, 5h	S-AB 155°C , 5h
比表面積 (m^2 / g)	39.6	4.1	0.23

⇒ **155°C**でMM処理によって細孔内にSが取り込まれたことを示唆

高温ミリングを用いた複合体を用いた全固体電池の充放電曲線

Li-In / 80Li₂S · 20P₂S₅ / 50S · 20AB · 30SE (wt.%)



50 wt.%にSの含有量を増大しても、1100 mAh g⁻¹の容量
10サイクル後も1100 mAh g⁻¹を保持

高温 MMによって作製したS-AB
複合体で可逆容量増大

・高温下でMMすることが容量の増大に寄与

・電極重量当たりの容量が360 mAh g⁻¹(25 wt.%時1450 mAh g⁻¹)から550 mAh g⁻¹に向上

50% Up

1. 革新的蓄電池としての全固体電池

革新的蓄電池とは？

全固体リチウム電池の市場予想

2. 硫化物ガラス系無機固体電解質の基礎

硫化物ガラス系無機固体電解質のメリット

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系リチウムイオン伝導性ガラスセラミック電解質

3. 全固体リチウム電池の研究開発動向

硫化物ガラスセラミック電解質を用いた全固体リチウム電池

全固体リチウム電池の高性能化

4. 全固体電池のこれから

今後の展望

全固体リチウム二次電池の今後の展望

電極活物質の探索

金属Li、合金系、硫黄、
硫化リチウム

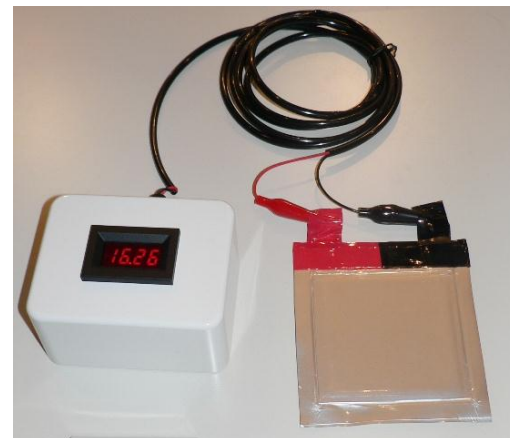
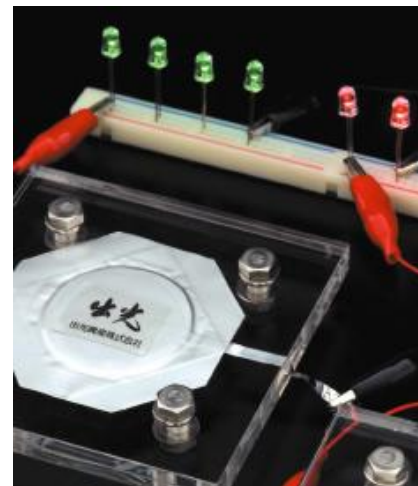
電極／電解質界面の制御

界面構築

電極活物質へのコーティング、
電解質や活物質の自己形成、
ナノ複合体の作製

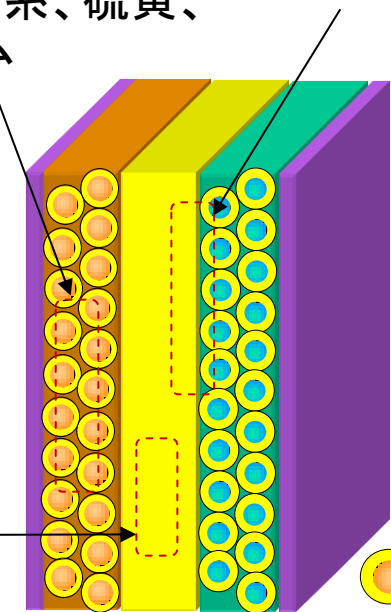
界面解析

界面の構造解析、
電子顕微鏡による解析、
分光学的解析、
電気化学的解析



固体電解質の改善

伝導性と安定性の
両立、機械的
性質向上



負極 固体電解質 正極



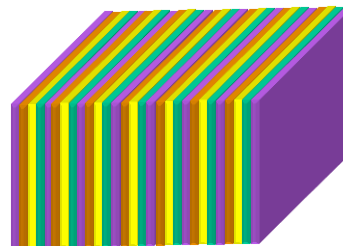
負極活物質



正極活物質

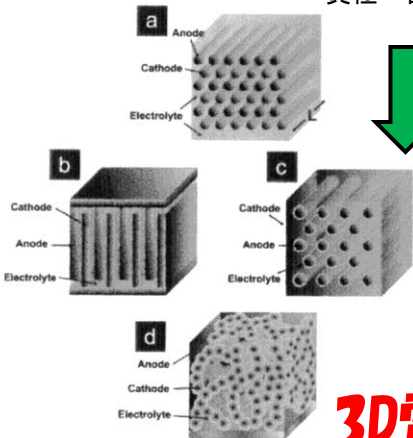
実用電池の構築

電極構造体デザイン、
パッケージングなど



積層全固体電池、
薄膜全固体電池

3D電池



全固体リチウム二次電池の今後の展望

界面構築

nm

コーティング

自己形成

液相合成

μm

幼ノケミストリー

ホットプレス

$LiCoO_2$

軟化融着

mm

金属リン化合物

Li

S

典型的活物質

硫化物SEを用いた全固体電池

革新的活物質

$Li_4Ti_5O_{12}$

C

mm

金属硫化物

Li_2S

電気化学評価

ナノサーチ顕微鏡

μm

顕微Raman

SEM

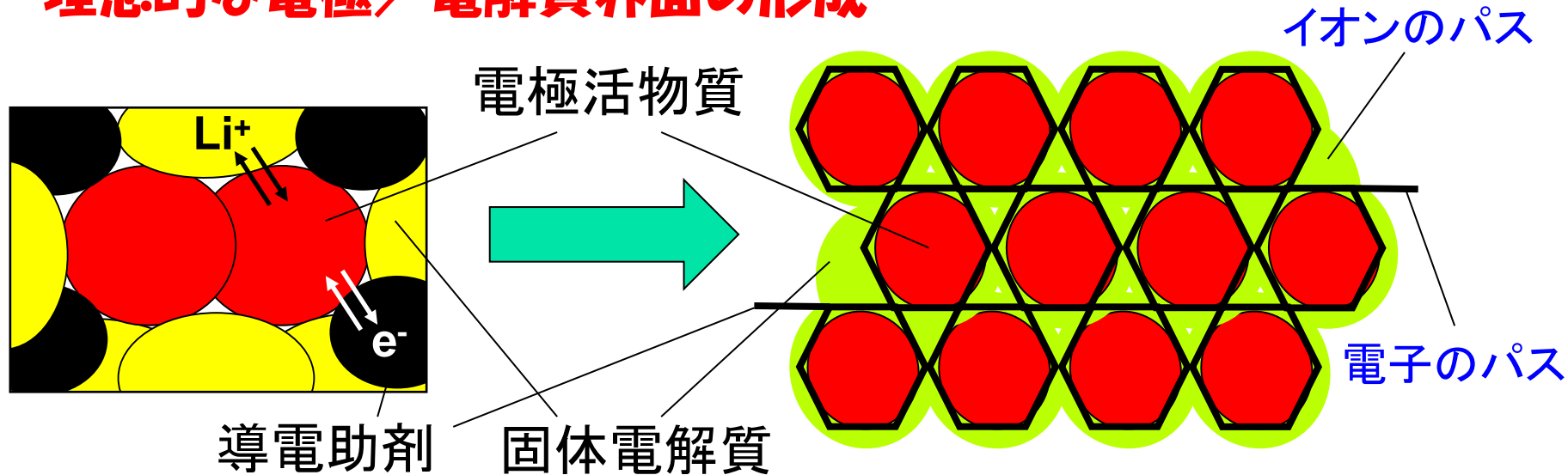
nm

TEM

界面解析

全固体リチウム二次電池の今後の展望

理想的な電極／電解質界面の形成



電池技術に加えて今後重要となる技術

- 分散・混合技術
- 粉体工学
- セラミック・ポリマー技術
- 薄膜形成技術
- 高度な材料構造構築技術

様々な技術分野からの参入を期待！