

イオン伝導体の物質開拓と全固体セラミックス電池の開発

菅野了次：東京工業大学

リチウムイオン二次電池の3倍以上の出力特性をもつ全固体型セラミックス電池を開発した。従来のリチウムイオン電池に用いられた電解液より高いリチウムイオン伝導率をもつ固体電解質を発見し、蓄電池の電解質に応用して実現した。結晶構造中の三次元骨格構造中のイオン伝導経路を明らかにするとともに、電極反応機構を、電解液を用いるリチウムイオン二次電池と比較し、高出力特性が全固体デバイスの本質的な利点であることを解明した。

電気自動車やプラグインハイブリッド車、スマートグリッドが社会に浸透するための鍵を握るデバイスが、電気を蓄える電池である。その容量・コスト・安全性のいずれの面でも、現在のリチウムイオン電池を超える次世代電池の開発が喫緊の課題となっている。次世代の蓄電池開発の鍵を握るのが電解質である。現在のリチウムイオン電池は電解質として有機電解液が用いられているが、全固体電池は固体電解質を用いる。電解質の固体化により、従来の電解液系ではなしえないバイポーラ積層構造など、既存の電池パック設計の常識を覆すコンセプトが可能であり、電池のさらなる高容量化・高出力化が期待される。加えて、電池をすべてセラミックスで構成することにより、電池の安定性がさらに高まり、全固体電池は次世代の蓄電デバイスとして位置づけられている。

全固体電池の実現の最大の課題はイオン導電体、いわゆる固体電解質であった。本研究では、初めて有機電解質に匹敵するイオン伝導率を持つ材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (室温で 12 mScm^{-1} のイオン伝導率) を見いだした¹。さらに、物質開発を継続することによって、最高のイオン伝導率を持つ物質、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ (室温で 25 mS cm^{-1})² や、広い電位窓を持ちリチウム金属負極の電解質として利用できる $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ ² を発見した。また、合成が容易で、より安価で合成が可能な SnSi 系材料 $\text{Li}_{10+6}[\text{Sn}_y\text{Si}_{1-y}]_{1+6}\text{P}_{2-6}\text{S}_{12}$ を見いだした³。これらの電解質を用い、不燃性・高安全性の面で期待されていた全固体セラミックス電池を製作し、現在のリチウムイオン電池よりもはるかに高速充電と高出力が本質的に可能であることを実証した。開発した全固体電池は、既存のリチウムイオン電池より室温で出力特性が3倍以上になるとともに、有機電解液を用いるリチウムイオン電池の課題である低温 (-30°C) や高温 (100°C) でも優れた充放電特性を示した²。中性子構造解析で、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ が三次元骨格構造を持つ物質であり (図1)、その骨格構造内にリチウムが鎖状に連続して存在していること、室温で三次元的な伝導経路を持っていることが、高いリチウム伝導性を実現していることを明らかにした²。

開発した全固体電池の出力と容量の基準を示すラゴンプロット (二次電池のエネルギー密度と出力密度の関係を示したグラフ、図2) を用いると、全固体電池は急速充放電が可能なキャパシターより出力特性が優れていること、リチウムイオン電池はむしろのこと、現在、次世代電池として開発が進んでいるナトリウムイオン電池やリチウム空気電池、マグネシウム電池、アルミニウム電池などと比較しても、はるかに優れた出力とエネルギー特性を持つことが明らかになった。

参考文献

- [1] Kamaya, N. et al., *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682-686.
- [2] Kato, Y., et al., *Nature Energy* **2016**, 16030.
- [3] Sun Y., et al., *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*(14), 5858-5864.

External links

<http://www.kanno.chem.titech.ac.jp>

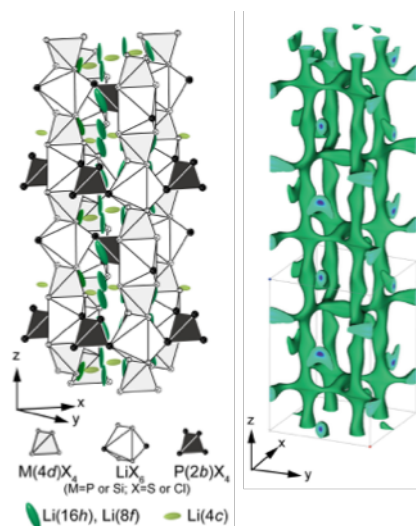


図1 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{11.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ の三次元骨格構造と室温での Li の分布

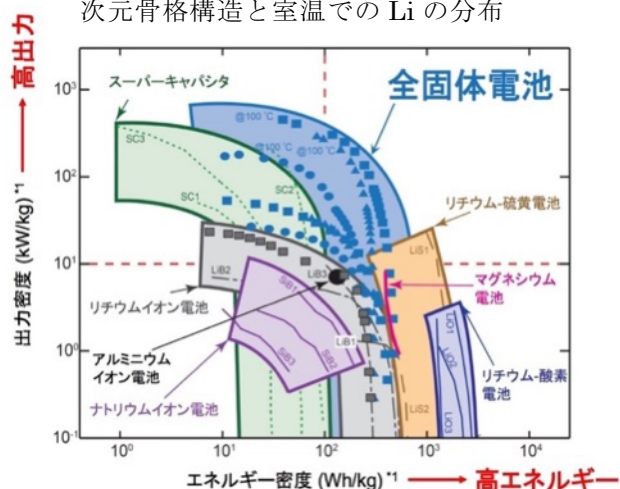


図2 様々な電気化学デバイスのラゴンプロット

*1: 活物質重量あたり