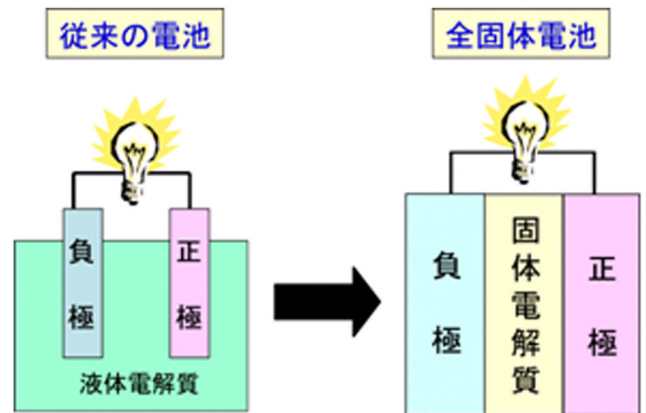


発火・液漏れなどの危険性がある有機電解液を使用せず 無機固体電解質を用いた全固体二次電池の高速電荷移動を実現

液体電解質の導電率に匹敵する $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (室温) という高い導電率を持ち、かつ広い電位窓^(注1)を有する固体電解質材料を開発。従来の有機電解液に代えて開発した固体電解質を用いることにより、安全性に優れた全固体二次電池を作製しました。

- 本技術では、電極-電解質間の固体界面を構築する新規な作製プロセスを開発し、従来の粉末を混合しただけの電極-電解質複合体の場合に比べて、全固体電池の作動電流密度を大幅に向上させることに成功しました。
- 今後は究極の電池である全固体二次電池の実用化を目的として、電極-電解質間の界面構造を詳細に検討することによって、電池特性向上のメカニズムの解明と、より一層の電池の高性能化に取り組んでいきます。



▲全固体化による電池の安全性向上

競合技術への強み

	安全性	容量密度 (LiCoO ₂ 正極重量あたり)	電流密度	寿命(充放電回数)
従来のリチウムイオン電池 [市販品] (従来技術)	△ (大型化にともない、発火・液漏れの危険性あり)	○ (100~160 mAh/g) ^(注2)	○ (一般的には最大10~20mA/cm ² で作動可能)	○ (通常500サイクルまでの評価が多い)
全固体電池 [試作品] (本技術)	◎ (無機物なので危険性なし)	○ (110mAh/g)	○ (現在10 mA/cm ² での作動を確認)	○ (500サイクルまで確認)

▲従来技術と本技術との比較表

①**安全性の向上**：現在は電解質として、有機電解液を使用していますが、これを無機固体電解質に置き換えることで、発火・液漏れなどの危険性がなくなります。

②**固体電解質材料の特性向上**：硫化物系をベースとする固体電解質の作製プロセスを検討し、従来の硫化物電解質の2倍以上の室温で $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という極めて高い導電率を示す固体電解質の開発に成功しました。

③**電極-電解質界面の特性向上**：電極活物質の周りにイオン伝導性の固体電解質相を自発的に形成させることで、電極-電解質間の良好な固体界面を構築することに成功しました。また電極活物質の表面処理によって、全固体電池の特性が向上することも分かりました。

ここがポイント

小型携帯電子機器の爆発的普及によって、リチウムイオン電池が近年大発展を遂げました。今後の電気自動車やハイブリッド車への応用展開を考えた際、リチウム二次電池の大型化や高エネルギー密度化、そして安全性の飛躍的な向上が必要となってきます。そのために、現状の有機電解液を無機系固体電解質に置き換える“電池の全固体化”による電池の画期的な高性能化が期待されています。この全固体電池は、高水準の安全性・信頼性から、“究極の電池形態”と言われています。

全固体電池では電極-電解質間の固体界面で電気化学反応が生じるため、全固体型電池の出力特性を向上させるためには、両者の固体界面接触をいかに向上させるかが極めて重要になってきます。

これまでの研究を通して、電極-電解質界面の自発的生成および電極活物質の表面処理が、全固体電池の出力特性の向上に極めて有効であることを明らかにしました。今後この技術をベースとして、安全性の高い全固体電池について高出力化への道筋を示すことができれば、移動体用電源やロードレバリン

グ(電力負荷準化)用電源としての応用が大いに期待されます。

ブレイクスルーへの道のり

2005年：本来のテーマであるイオン伝導体・固体電解質について研究を行っていたとき、「イオン伝導体は全固体電池に利用できるのでは」というアイデアを着想したが、当時はそのような技術もなくまた、ほとんど研究例がなかったため、自ら全固体電池を作製することを決意。全固体電池の高出力化を図るためには、固体電解質材料そのものの性能向上だけでは不十分であり、良好な電極-電解質界面形成が不可欠であるとの考えに至る。この課題に取り組むべく、平成17年度第1回産投助成へ提案し、見事採択。助成研究を開始。

2006年：アイデア→試作→特性を調べる→問題があれば構造を調べる→結果をフィードバックして再びトライ、というサイクルの繰り返しで何度もくじけそうになったが、固体電解質の作製プロセスを検討することによって、導電率と電気化学的安定性を兼ね備えた固体電解質を開発。具体的には、Li₂S-P₂S₅系をベースとした、室温において $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い導電率を示す固体電解質で、さらにP₂S₅の一部をP₂O₅で置換することにより、ガラスセラミック電解質の電気化学的安定性が向上することも見出した。

2007年：当初の研究計画予定にはなかったが、電極活物質の表面修飾によって全固体電池の作動電流密度を大幅に向上させることに成功。従来は導電助剤として用いていたアセチレンブラック(AB)に代えて、ファイバー形状を有する気相成長炭素繊維(VGCF)を使用して正極複合体を作製したところ、In/LiCoO₂系全固体電池において、これまで作動が困難であった電流密度 1.3 mA cm^{-2} で50サイクルの充放電が可能となり、約40mAhg⁻¹の容量を保持するという結果を得た。また、メカノケミカル法を用いた電極-電解質複合体の作製にも成功し、これについては特許を出願。固体電解質の開発に関して某企業と共同研究契約を締結。共同研究を開始。

■サクセス・キー

国内、国外の学会等で積極的に研究発表を行う

たことが、数々の若手研究者賞の受賞につながったと思います。また電池関連の研究者とディスカッションすることで、界面形成に関するアイデアを得ることができたことも、本研究で成果が得られた大きな要因でした。

■ネクスト・ストーリー

これまでに開発してきた電極-電解質界面の構築手法の中で、全固体電池の出力特性の向上が最も期待できるのは、電極活物質の表面処理です。今後はこの手法にターゲットを絞り込み、表面処理プロセスに用いる材料の最適化を行うことで、電池の作動電流密度の向上を図ります。また、電極-電解質界面の微細構造について詳細に検討することによって、電池特性向上のメカニズムの解明に努めていきます。

また、硫化物材料の化学的安定性を高めて、安全性のさらなる向上も図っていきたいと思います。これにより全固体電池のより一層の高性能化を図ることが期待でき、実用化が少しでも早く実現できるようにしていきたいと考えています。

(注1) 電位窓：電解質・電極の組み合わせにおいて、電気化学測定が可能な電位領域のことをいう。これが広いほど多種多様な電解質・電極の組み合わせを用いることができる。

(注2) 参考文献：R. Moshtev and B. Johnson, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) 86-91.

プロジェクトID・研究テーマ名・年度
05A24024a 「全固体リチウム二次電池の創製にむけた電極-固体電解質ナノ界面の構築」(平成17年度第1回公募)

代表研究者・所属機関・所属部署名・役職名
林 晃敏 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 助教