

全固体電池への応用に向けた 硫化物ガラス電解質の進展

Development of sulfide glass electrolytes for all-solid-state batteries

林 晃 敏* 本 橋 宏 大* 作 田 敦*

Akitoshi Hayashi Kota Motohashi Atsushi Sakuda

Abstract

The development of excellent solid electrolytes and the formation of a solid interface between electrode and electrolyte are important to realize an all-solid-state battery. In addition to high ionic conductivity, solid electrolytes must have appropriate mechanical properties and chemical stability to form adherent interfaces with the electrode active material. Glass-based sulfide electrolytes are promising in this respect, and sulfide glass-ceramic electrolytes with high conductivity exceeding $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature have been found. By controlling the electrode-electrolyte interface, research and development of all-solid-state lithium-sulfur batteries are underway. Sulfur-mesoporous carbon composite positive electrodes exhibit a high reversible capacity in all-solid-state batteries, and interface modification with thin Sn films on lithium metal negative electrodes is effective in improving the reversibility of Li stripping/plating.

Key words : Solid electrolyte, sulfide electrolyte, glass electrolyte, All-solid-state battery

1 はじめに

持続可能な社会の実現に向けた取り組みが世界的に進められている中、安全性が高く、高エネルギー密度で長寿命を兼ね備えた高性能な蓄電池の開発と普及が求められている。2019年にノーベル化学賞の受賞対象となったリチウムイオン電池は日本で実用化され、小型携帯機器の電源として広く普及してきたが、現在ではEVの駆動電源や家庭用定置電源などの大型蓄電

池としても用いられている。この電池で使用されている有機電解液を無機固体電解質に置き換えた電池が全固体電池である。無機固体電解質は難燃性で流動性がないため安全性が高く、広い温度域で作動可能な長寿命の電池の実現が期待できる。また電極層と固体電解質層を積層し、省スペース化を図ることによって電池のエネルギー密度の向上が可能であることから、電池の設置スペースが限られている車載用の蓄電池としてもメリットが大きい。このような特長から、自動車メーカーを含む企業を中心に、全固体電池の実用化に向けた研究開発が世界中で進められている。特許庁による全固体電池に関する令和5年度特許出願技術動

* 大阪公立大学

Osaka Metropolitan University

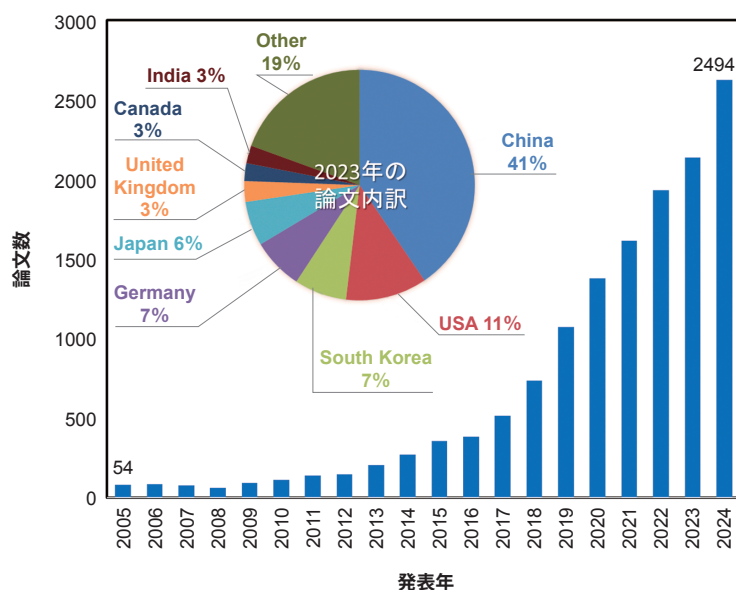


図1 「固体電解質」および「全固体電池」に関する学術論文の発表件数（Scopus 調べ）

向調査において、全固体電池においては国際展開発明件数が首位であり、日本が強みを有している技術分野であることが示されている¹。また図1には、「固体電解質」および「全固体電池」をキーワードとして過去20年間に発表された学術論文の総数を年度ごとに示している。ここ10年間で論文数が約10倍に増加している。図中の円グラフは国別の論文割合を示しており、最近では中国からの論文数が急増している状況にある。このようにアカデミアにおいても全固体電池に関する研究が世界中で活発化している。

全固体電池の模式図を図2に示す。全固体電池のキーマテリアルである固体電解質は、セパレータとして用いるだけでなく、リチウムイオン伝導経路を形成する目的で電極層にも添加される。各電極層には、活

物質に炭素導電材と固体電解質を混合した電極複合体が用いられる。活物質も電解質も固体の粒子であるため、両者の界面接触状態が全固体電池の特性に大きく影響する。よって、固体電解質には、高いリチウムイオン伝導度をもつことに加えて、固体界面の形成と保持に適した機械的特性を備えることが必要となる。また電極活物質に対する電気化学安定性や取り扱い雰囲気に対する化学安定性も併せ持つことが望ましい。その候補材料として、主に硫化物電解質の開発が進められている。我々は固体電解質の中でもガラス（アモルファス）に着目し、リチウムイオン伝導性を示すガラスベースの様々な硫化物固体電解質を開発してきた。本稿では、これら硫化物電解質の特性と開発状況について概説し、固体界面構築を踏まえた全固体電池への応用について概説する。

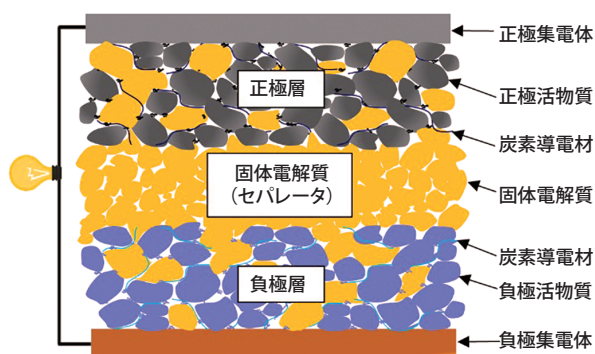


図2 全固体電池の模式図

2 硫化物ガラス電解質の開発

無機固体電解質は結晶とガラス（アモルファス）に大別され、その両者の特徴をあわせもつガラスセラミックス（結晶化ガラス）がある。硫化物結晶電解質については、開発の歴史が詳細にまとめられている総説²を参照いただくことにし、ここでは硫化物ガラス電解質に着目する。ガラスには自由体積が存在するため、その空間を介してリチウムイオンなどの可動イオンが伝導できるだけでなく、塑性変形・弾性変形に

対しても柔軟に振る舞うことができるという特長がある。ガラスの導電率は、一般的には可動イオンの濃度と移動度の積で表される。例えば $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスでは Li_2S 含量が増加するにつれてガラスの導電率は増加し、室温において $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の比較的高いイオン伝導度を示す³。導電率の最高値では結晶には敵わないものの、ガラスは様々な特長をあわせもつ魅力的な電解質である。結晶では、ある特定の組成でイオン伝導に適した構造となり、極めて高い導電率を発現するのに対して、ガラスでは可動イオンの濃度を高めておきさえすれば、組成変動による導電率の変化が比較的小さい。特に、結晶性の電極活物質との界面接合を想定した場合、結晶電解質については界面構造のミスマッチだけでなく、可動イオン濃度の変動に伴う導電率変化も懸念されるが、ガラス電解質ではこれらの寄与の低減が期待できる。

これまで無機固体電解質としては、酸化物と硫化物について広く研究がなされてきた。可動イオンの移動度を高めるためには、骨格構造として酸化物よりも硫化物を選択することが望ましい。硫化物イオンの分極率は酸化物イオンと比べて大きく、負電荷がより非局在化しており、可動イオンとなるアルカリ金属カチオンとの静電的相互作用が弱められるため、高い導電率が得られやすい。図 3 には $(100-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{LiI}$ ガラスの 25℃における導電率の組成依存性を示す。分極率の大きなヨウ化物イオンの導入に伴って、ガラスの室温導電率は約 1 桁増大して $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ に達する。さらに LiI 添加に伴って、成形性や金属リチウムに対する安定性が向上することも知られている⁴。

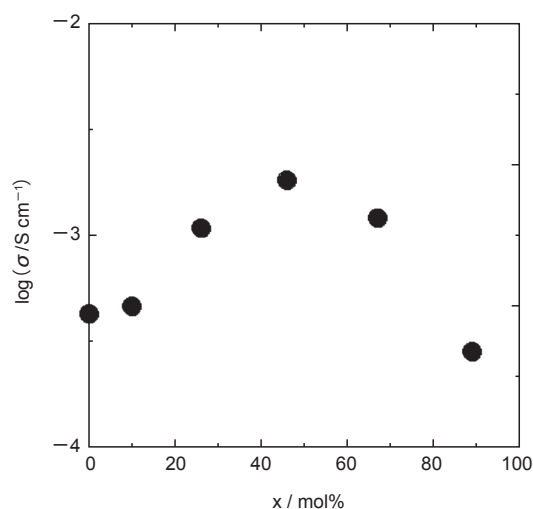


図 3 $(100-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{LiI}$ ガラスの室温導電率の組成依存性

ガラスを加熱して結晶化することによって、ガラス中に微結晶が分散したガラスセラミックスが得られる。一般的にはガラスを加熱していくとガラス転移温度以上で過冷却液体となり、そこから結晶化が生じる。この際、高温安定相を含む準安定相が初晶として析出してくることが多く、結晶化後に冷却して得られたガラスセラミックスにおいても、この準安定相が室温で安定に存在する傾向がある。例えば、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成のガラスを 240℃で熱処理して得られたガラスセラミックス中には、この組成の高温安定相である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 結晶相が室温においても存在しており、このガラスセラミックスは室温において最大 $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の高い室温導電率を示す⁵。一方、同組成の原料混合物を通常の固相法で反応させて作製した結晶では、室温安定相が生成しており、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を得ることが困難であった。ガラスセラミックス中には約 30% 程度のガラス相が残存していることが明らかにされており⁶、析出した高温安定相の結晶子の間にガラス成分が残存することによって、冷却時においても低温相への相転移が抑制され、高温安定相が室温においても保持されたと考えられる。

優れた室温導電率をもつ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ であるが、構造中に PS_4 四面体が架橋硫黄を介して結合したダイマー型 $(\text{P}_2\text{S}_7)^{4-}$ ユニットを含んでおり、化学的安定性に課題がある。例えば、この電解質を湿分曝露すると、架橋硫黄を含む構造単位が加水分解を受けやすく、硫化水素が発生する⁷。一方、構造中に架橋硫黄を含まない $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ (mol%) 組成に相当する Li_3PS_4 ガラスは湿分曝露に対して、比較的高い安定性を有している。この組成のガラスはリチウムを高濃度に含むため、硫化物ガラスの一般的な合成方法である熔融急冷法ではガラスを得ることが困難である。硫化物の出発原料は高温で蒸気圧が高いものが多く、常圧で加熱すると揮発して組成ずれを生じる原因となる。そのため、原料は石英製のアンプルに真空封入して加熱する必要があるが、アンプルを氷水もしくは液体窒素に投入して冷却するため、アンプル内部の融液に対する冷却速度を十分に高めることが困難であった。そこで、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法により Li_3PS_4 ガラスを合成した。メカノケミカル法は、出発原料混合物に対して機械的なエネルギーを付与して化学反応させる手法であり、主に合金を作製する手法（メカニカルアロイングと呼ばれる）として用いられてきた。この手法を硫化物ガラスの作製に適用したところ、 Li_2S 結晶と P_2S_5 結晶の化学量論組成の混合物

から Li_3PS_4 ガラス微粒子が直接得られることがわかった³。このガラスを室温でプレス成形して得られた粉末成形体は、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ の室温導電率を示す。比較的簡便な処理で硫化物ガラス電解質が得られることから、この手法で作製した Li_3PS_4 ガラスは全固体電池評価用の標準的な硫化物電解質として広く研究に用いられている。また、 Li_3PS_4 ガラスを適切な条件で結晶化させることによって、高温安定相である α 相が析出したガラスセラミックスが得られており、結晶化に伴って室温導電率は $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ へと約 1 桁増大する⁸。 Li_3PS_4 の結晶多形としては、 γ 相（低温相）、 β 相（中温相）、 α 相（高温相）の 3 種類が知られており、室温では γ 相が安定である。ガラスを通常の加熱・冷却プロセスで結晶化させると β 相を含むガラスセラミックスが得られるが、ガラスを急速加熱 ($> 400^\circ\text{C min}^{-1}$) して急速冷却すると α 相が室温で安定化することが明らかになっている。

3 全固体電池への応用

固体電解質は電解液のように流動しないため、一つのセル内で正極側、負極側、それぞれの電極活物質に適した電解質を選択して用いることができる。4V 級酸化物正極活物質と硫化物電解質の組み合わせでは、充電時に生じる正極-電解質界面の大きな界面抵抗が課題であったが、 LiNbO_3 などの酸化物アモルファス薄膜をコーティングした正極活物質粒子の適用が抵抗低減に効果的であり、電池の出力特性を改善できることが報告された⁹。界面における空間電荷層の低減⁹や界面副反応の抑制¹⁰が寄与していると考えられている。また近年では、 Li_3YCl_6 などの塩化物材料が導電率と成形性に加えて耐酸化性を併せ持つ電解質として注目されており、表面コーティングをしていない酸化物正極活物質を用いた全固体電池においても優れた特性を示すことが報告されている¹¹。

より高容量な正極として、硫黄活物質の適用が注目されている。硫黄は硫化リチウム (Li_2S) に至る 2 電子反応において、1 グラムあたり 1672 mAh の極めて大きな容量をもつ。硫黄は絶縁体であるため、活物質を十分に利用するためには電子伝導経路を構築する必要がある。連通メソ細孔炭素である CNovel[®] の細孔へ熔融状態の硫黄を注入することで界面を形成した硫黄-炭素複合体（重量比 2 : 1）へ、さらに Li_3PS_4 ガラス電解質を混合することで正極複合体を作製し、全固体電池において評価した¹²。図 4 には、連通メ

ソ細孔炭素である CNovel[®] を用いて作製した正極複合体を用いた全固体リチウム-硫黄電池 (Li-In/S-C) の充放電曲線を示す。比較として硫黄と混合する炭素としてナノカーボンであるアセチレンブラック (AB) を用いた正極複合体を用いた電池のデータも示している。充放電条件は 25°C で電流密度は 1.3 mA cm^{-2} (0.3C) である。ここで正極複合体の硫黄と炭素と固体電解質の重量比は 40 : 20 : 40 とし、電極のロード量は 6.4 mg cm^{-2} (硫黄あたり 2.6 mg cm^{-2}) である。AB を用いた場合よりも CNovel[®] を用いたセルで大きな容量が得られ、硫黄重量あたり 1200 mAh g^{-1} を超える大きな充放電容量を得られた。このセルは 400 サイクルの間、 1100 mAh g^{-1} の容量を保持したことからサイクル特性にも優れていることがわかった。

硫化物電解質を用いた全固体電池の試験では一般的に Li-In 合金を負極に用いて行われる。 Li-In 合金は、 0.62 V vs. Li の作動電位を示し、硫化物電解質を用いた全固体電池において安定的に充放電可能であることから正極特性を評価する際のモデル負極として広く利用されている。究極の負極であるリチウム金属を用いた研究も進められているが、様々な課題がある。有機電解液を用いた電池においては、短絡の原因となるデンドライト状のリチウム析出が実用化を阻んでいる。固体電解質を用いることによって短絡抑制が期待されているが、全固体電池においてもリチウム金属負極を用いた場合に短絡が生じることが報告されている。この短絡を抑制するためには、リチウム金属界面における硫化物電解質の化学安定性が重要となる。短絡のメ

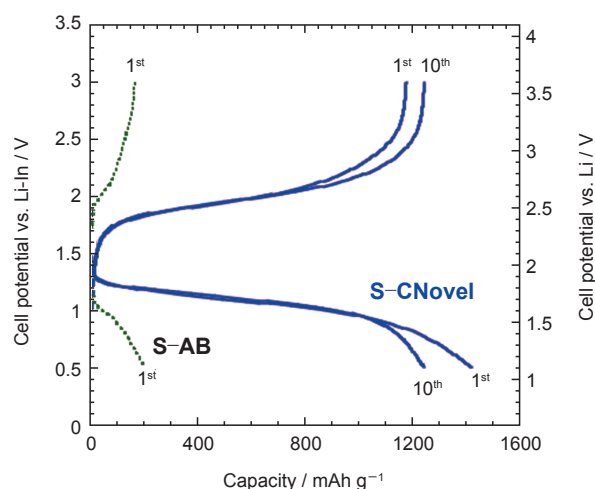


図 4 全固体リチウム-硫黄電池 (Li-In/S-C) の充放電曲線

カニズムを調べる目的で、 Li_3PS_4 ガラス電解質を用いたリチウム金属対称セル ($\text{Li}/\text{Li}_3\text{PS}_4/\text{Li}$) に対して定電流サイクル試験を行った後、断面 SEM 観察や X 線 CT, X 線回折や X 線光電子分光を用いて電池内部の微細組織観察や構造解析を行った¹³。その結果、リチウム金属に接している Li_3PS_4 ガラスが還元分解 ($\text{Li}_3\text{PS}_4 + 8\text{Li} \rightarrow 4\text{Li}_2\text{S} + \text{Li}_3\text{P}$) され、界面付近の電解質に体積変化が生じて微小なクラックが発生することが明らかになっている。このクラック内にリチウムが侵入し、それが連続的な電解質の還元分解とクラック形成を引き起こし、最終的には大きなクラックが生じて短絡に至る。この結果から、短絡抑制に向けて、①固体電解質の耐還元性の向上、②金属リチウム界面修飾、③電池作動条件の最適化の 3 つのアプローチを進めてきた。①については、硫化物へのハロゲン化リチウムの添加が効果的である。例えば、 Li_3PS_4 へ LiI^4 や LiF^{14} を添加したガラスベース電解質ではリチウム金属に対する安定性が向上する。②の界面修飾については、リチウム金属と Li_3PS_4 の界面にバッファ層として Sn などの適切な金属薄膜の挿入が短絡抑制に効果的である¹⁵。③の電池作動条件の最適化については、物理的な界面接触を維持するために全固体電池の拘束圧を検討した。例えば、リチウム溶解時に高い電流密度で作動させると電解質と接触していた界面のリチウムが消失して空隙が生じ、その後のリチウム析出時に不均一な電流分布が生じて短絡しやすくなる傾向がある。そこで、リチウム空隙を減少させつつリチウムが電解質中の隙間に侵入しない、適切な拘束圧力をセルに加えることが望ましく、 $54\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 46\text{LiI}$ ガラス電解質を用いたセルに対しては、5 MPa 程度の拘束圧で安定作動が確認されている¹⁶。

4 おわりに

固体電解質にはイオン伝導性だけでなく、機械的特性や化学安定性などの複数のファクターを兼ね備えることが重要であり、 Li_3PS_4 を中心組成とする硫化物ガラスベース電解質はこれらの特性をバランスよく兼ね備えている。全固体電池への適用においては、組み合わせる正・負極活物質との機械的・化学的な観点からの固体界面安定化が重要となる。本稿では触れることができなかったが、我々は資源リスクとイオン伝導性の観点から、全固体ナトリウム電池についても研究を

進めている。近年の硫化物電解質を用いた取り組みについてご興味があれば総説¹⁷をご参照いただきたい。全固体電池の実用化とその後の発展に向けて、今後の新規電池材料の開発と固体界面形成プロセスの進展に期待したい。

謝 辞

本研究の一部は、JST ALCA-SPRING(JPMJAL1301), JST GteX(JPMJGX23S5) の一環として行われたものである。

引用文献

1. 特許出願技術動向調査の HP (<https://www.jpo.go.jp/resources/report/gidou-houkoku/tokkyo/index.html>)
2. 菅野了次, 応用物理, **90**, 6 (2021).
3. A. Hayashi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 477 (2001).
4. M. Suyama et al., *Electrochim. Acta*, **286**, 158 (2018).
5. Y. Seino et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014).
6. H. Tsukasaki et al., *Solid State Ionics*, **317**, 122 (2018).
7. H. Muramatsu et al., *Solid State Ionics*, **182**, 116 (2011).
8. T. Kimura et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 14466 (2023).
9. N. Ohta et al., *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
10. A. Sakuda et al., *Chem. Mater.*, **22**, 949 (2010).
11. T. Asano et al., *Adv. Mater.*, **30**, 1803075 (2018).
12. A. Sakuda et al., *Energy Tech.*, **7**, 1900077 (2019).
13. M. Otoyama et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 5000 (2021).
14. T. Asakura et al., *J. Mater. Chem. A*, **13**, 1942 (2025).
15. T. Inaoka et al., *J. Phys. Chem. C*, **127**, 10453 (2023).
16. T. Asakura et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 31403 (2023).
17. A. Hayashi, *Electrochemistry*, **91**, 101002 (2023).