

固体電解質創製にむけた無機化学プロセスと全固体電池への応用

(阪府大院工) ○林 晃敏

Solid electrolytes based on inorganic chemical process and their application to all-solid-state batteries (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi

The development of an all-solid-state battery is eagerly desired for the realization of a carbon-free society. Formation of solid-solid interfaces in all-solid-state batteries and synthesis of solid electrolytes with both high Li^+ or Na^+ conductivity and good formability are important. By using various inorganic chemical processes including solid-phase, gas-phase, and liquid-phase ones, sulfide, oxide, and nitride solid electrolytes suitable for all-solid-state batteries have been synthesized. In particular, the sulfide $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ electrolyte exhibits a high Na^+ conductivity of $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. In addition, sulfide electrolytes are prepared via a liquid-phase process and their precursor solutions are useful for close contact with active material particles. All-solid-state Na/S cells with the Na_3SbS_4 electrolyte shows an almost full reversible capacity at 25°C. The Li_3BN_2 nitride and the $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ oxide electrolytes, which have the same excellent formability as sulfide electrolytes, are mechanochemically prepared. All-solid-state cells with amorphous $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ positive electrodes with good formability and mixed conductivity show better capacity retention.

Keywords : Solid Electrolyte; All-Solid-State Battery; Inorganic Chemical Process; Glass

脱炭素社会の実現に向けて、次世代蓄電池の一つである全固体電池の開発が切望されている。この電池を実現するためには、アルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+)が高速に伝導できる優れた固体電解質の創製と、電極活物質との広く、密接した固体界面の形成プロセスの開発が重要である¹⁾。固相法や気相法、液相法などの様々な無機化学プロセスを用いることによって、全固体電池に適した硫化物、酸化物、窒化物固体電解質を作製することができる。固体電解質の最有力候補として、高い導電率と優れた成形性を併せ持つ硫化物材料が挙げられるが、例えば固相法の一つであるメカノケミカル法を用いて作製した $\text{Na}_{2.88}\text{Sb}_{0.88}\text{W}_{0.12}\text{S}_4$ が、室温で $3.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の極めて高い Na^+ 伝導度を示すことを見いだした²⁾。この電解質は水分に曝しても硫化水素がほとんど発生しないため、安全性の観点からも優れている。また Na_3SbS_4 をベースとする電解質は水を溶媒とした液相法を用いて合成できる³⁾。この電解質の水溶液で表面コーティングして得られた硫黄正極を用いた全固体 Na/S 電池は室温で二次電池として作動し、高容量と優れたサイクル特性を示した⁴⁾。またメカノケミカル法により作製した Li_3BN_2 窒化物電解質⁵⁾や $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ 系酸化物電解質⁶⁾は、硫化物に類似した優れた成形性をもつことを明らかにした。さらに LiCoO_2 などの正極活物質と Li_2SO_4 をメカノケミカル処理することによって、優れた成形性と混合伝導性をもつアモルファス正極活物質が得られ、酸化物型全固体電池へ適用できることを示した⁷⁾。

- 1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.* **2016**, 4, 25; 2) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5266; 3) S. Yubuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 1947; 4) T. Ando *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2020**, 116, 106741; 5) M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics* **2019**, 339, 114985; 6) K. Nagao *et al.*, *J. Power Sources* **2019**, 424, 215; 7) K. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, 6, 1802016.