

## 無機アモルファス材料を用いた全固体電池の構築

### Development of all-solid-state batteries with inorganic amorphous materials

阪府大院工 ○林 晃敏

Osaka Prefecture Univ., ○Akitoshi Hayashi

E-mail: hayashi@chem.osakafu-u.ac.jp

無機材料から構成される全固体電池は、安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた次世代蓄電池として、その実現が切望されている。この電池を実現するためには、リチウムイオンやナトリウムイオンが固体中を高速に伝導可能な固体電解質の開発や電極活物質との固体-固体界面の形成が重要な課題となる[1]。リチウムイオン電池に使用されている有機電解液よりも高いイオン伝導度を示す硫化物電解質が既に見出されている[2,3]。これらの伝導イオン種を高濃度に含むガラス（アモルファス）材料は、高いイオン伝導性と優れた界面接合性を併せ持つため、全固体電池に適した電池材料として期待されている。ガラスの結晶化プロセスを利用して、通常の固相法では作製が困難な準安定相を析出させることによって、イオン伝導度を高めたガラスセラミックスを得ることができる。本発表では、ガラスをベースとする硫化物および酸化物電解質の開発経緯とそれらを用いた全固体電池の構築について発表する。

遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により、溶融急冷法では合成が困難なアルカリ金属含有量の高い組成のガラス電解質微粒子が得られており、例えばオルト組成の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ガラスや  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  ガラスを得ることができる。また、硫化物ガラスの結晶化によって、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  や cubic  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  などの準安定相が析出し、結晶化に伴って導電率が增大する[4,5]。さらに硫化物ガラス材料は優れた成形性を有しており、室温プレス成形のみで常温加圧焼結が生じて緻密化するため、電極活物質粒子との界面接合も比較的容易である。室温、360 MPa で一軸成形して得られた  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  ガラスの粉末成形体の相対密度は 94% に達し、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ガラスよりも優れた成形性を示す[6]。また、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$  へ  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  などのオキソ酸リチウムを添加したガラスは、酸化物材料としては優れた成形性を持ち、室温、720 MPa の成形圧で得られた粉末成形体は硫化物材料に匹敵する約 90% の相対密度を示す。また、 $\text{LiCoO}_2$  などの正極活物質に  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を添加してメカノケミカル処理を行うことによって得られたアモルファス材料は、成形性と伝導性を兼ね備えた正極活物質として機能し、これを用いた酸化物型全固体電池が二次電池として作動する[7]。また硫化物電解質を用いることにより、高容量とサイクル性を兼ね備えた全固体 Na/S 電池が得られている[8]。

【謝辞】本研究の一部は、JST ALCA-SPRING もしくは文部科学省元素戦略プロジェクト (JPMXP0112101003) の助成を受けたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】 [1] A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); [2] Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016); [3] A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019); [4] Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014); [5] A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012); [6] M. Nose *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22061 (2015); [7] K. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1802016 (2019); [8] T. Ando *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **116**, 106741 (2020).