

全固体電池にむけたガラス電解質の進展

(阪府大院工) ○林 晃敏・作田 敦・辰巳砂 昌弘

Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago

Sulfide glass electrolytes of Li_3PS_4 and Na_3PS_4 with high ionic conductivity and good deformability are an appropriate material for all-solid-state batteries with high safety and high energy density. Crystallization of these glasses increases their conductivity by precipitating meta-stable crystalline phases, and the obtained glass-ceramic electrolytes are also useful for solid-state batteries. $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ oxide and Li_3BN_2 nitride glasses prepared via mechanochemistry have the ionic conductivity of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ and a deformability similar to that of sulfide electrolytes. Amorphous positive electrode materials in the system $\text{NMC-Li}_2\text{SO}_4$ with good deformability have a large rechargeable capacity in all-solid-state batteries.

Keywords : Glass; Solid Electrolyte, All-solid-state Battery; Sulfide; Oxide

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、その実用化に向けた研究開発が活発化している。ガラ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固体電解質として期待されている。本講演では、ガラスをベースとする固体電解質の特徴と開発経緯を述べ、それらを用いた全固体電池の作製と研究の進展について発表する。

固相法の一つであるメカノケミカル法により、熔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硫化物ガラス電解質が作製可能である¹⁾。本手法で合成したオルト組成の Li_3PS_4 や Na_3PS_4 ガラスは、室温におけるプレス成形のみで緻密化する優れた成形性をもち、電極活物質粒子と密着した固体界面を形成できる²⁾。また硫化物ガラスの結晶化によって、高温相を含む準安定相を室温安定化することによって、イオン伝導性に優れる様々なガラスセラミックスが得られる^{3,4)}。

メカノケミカル法により作製した $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 系酸化物ガラス⁵⁾や $\text{Li}_2\text{O-LiI}$ 系オキシハライドガラス⁶⁾、 Li_3BN_2 窒化物ガラス⁷⁾は、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導度を示し、硫化物に類似した優れた成形性をもつことから電極活物質との固体界面の形成が容易である。 NMC 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る。これを上述のアモルファス酸化物電解質と組み合わせた酸化物型全固体電池は二次電池として機能する⁸⁾。

1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); 2) A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013); 3) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012); 4) Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014); 5) M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources*, **270**, 603 (2014); 6) Y. Fujita *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 334 (2021); 7) M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics*, **339**, 114985 (2019); 8) M. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1802016 (2019).