



## 粉末成型型全固体電池の基礎と研究動向

### Basics and Research Trends of Bulk-Type All-Solid-State Batteries

作田 敦<sup>1</sup>, 林 晃敏<sup>2</sup>, 辰巳砂 昌弘<sup>3</sup>

Atsushi SAKUDA<sup>1</sup>, Akitoshi HAYASHI<sup>2</sup>, Masahiro TATSUMISAGO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学大学院工学研究科 准教授

<sup>2</sup>同 教授

<sup>3</sup>大阪府立大学 学長

<sup>1</sup>Associate Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, JAPAN

<sup>2</sup>Professor, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, JAPAN

<sup>3</sup>President, Professor, Osaka Prefecture University, JAPAN

#### 抄 録

電池の大型化への需要が高まるにつれて、安全・高エネルギー密度な二次電池の開発が求められている。その筆頭候補が硫化物系固体電解質を用いた全固体電池である。本稿では、全固体電池の分類、粉末成型型全固体電池の構造、イオン伝導度の測定方法、電極活物質の理論容量の計算など、全固体電池の研究開発に関する基礎的な内容を概説する。さらに、現在主流の全固体リチウムイオン電池の研究動向や、次世代型高容量電池として期待されている全固体リチウム硫黄電池についても最近の研究内容を紹介する。

#### ABSTRACT

As the demand for larger batteries increases, the development of safe and high energy density secondary batteries is required. The prime candidate is an all-solid-state battery using a sulfide-based solid electrolyte. This paper outlines the basic contents of R&D of all-solid-state batteries, such as classification of all-solid-state batteries, structure of bulk-type all-solid-state batteries, conductivity measurements of solid electrolytes, and calculation of theoretical capacity of electrode active materials. In addition, the research trends of all-solid-state lithium-ion batteries, which are currently the mainstream, and all-solid-state lithium-sulfur batteries, which are expected as next-generation high-capacity all-solid-state batteries, are introduced.

#### 1 はじめに

リチウムイオン電池は、ニッケル水素電池に比べて2倍以上の高エネルギー密度を有しており、電子機器の小型軽量化に貢献してきた。また、高い起電力が最大の特徴であり、ニッケル水素電池の起電力が1.2V程度であるのに対し、リチウムイオン電池は

約4Vの起電力を有する。これは一つの電池でスマートフォンなどを作動することができる電圧である。

電池の大型化への需要が高まるにつれて、安全・高エネルギー密度な二次電池の開発が求められている。

全固体電池は、電極活物質の種類や、固体電解質の種類、電池形状などでそれぞれ分類できる。



電極活物質として、従来のリチウムイオン電池に用いられている正極活物質及び負極活物質を用いるものが研究開発の主流である。従来のリチウムイオン電池に使用されている電極活物質を用いた全固体電池は、全固体リチウムイオン電池、または全固体LIBと呼ばれることもある。正極に硫黄を用いる電池は全固体リチウム硫黄電池、正極に空気や酸素を用いる電池は全固体リチウム空気電池という。また、ナトリウムイオンを可動イオンとして用いる全固体電池は全固体ナトリウム電池である。

固体電解質としては、硫化物、酸化物、水素化物、ハロゲン化物、ポリマーなど様々な種類が検討されている。それぞれ、硫化物型全固体電池や酸化物型全固体電池などと呼ばれ区別される。

電池の形状については、薄膜を積層して作製する薄膜型全固体電池と、粉末成形体または焼結体からなるバルク型全固体電池に分類できる。薄膜型全固体電池は、カードの中に内包できるような大きさの二次電池である。スマートフォンなどの小型電子機器用の中型全固体電池や、電気自動車、定置型電源用の大型の全固体電池としては、一般的に粉末成形型の全固体電池が開発されている。この粉末成形型の全固体電池をバルク型全固体電池 (Bulk-type all-solid-state batteries) と呼ぶ。

本稿では、粉末成形型 (バルク型) 全固体電池の基礎と研究動向について概説する。

## 2 全固体電池の基礎

現在、実用化に最も近い全固体電池は、リチウムイオン電池と同様の正負極活物質を用いる全固体リチウムイオン電池である。正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO<sub>2</sub>) などの層状の遷移金属酸化物、負極活物質は黒鉛 (グラファイト) が一般的である。Si や In などの合金系材料や Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> などの酸化物系材料も負極活物質として使用可能である。

図1には正極に LiCoO<sub>2</sub> のような層状酸化物、負極に黒鉛を用いた最も一般的な電極構成の全固体電池の模式図を示す。全固体電池では、リチウムイオン電池と同様に正極活物質と負極活物質の間でリチウムイオンを移動させることで充電、放電を行う。電圧の印加により固体電解質を介して正極活物質か

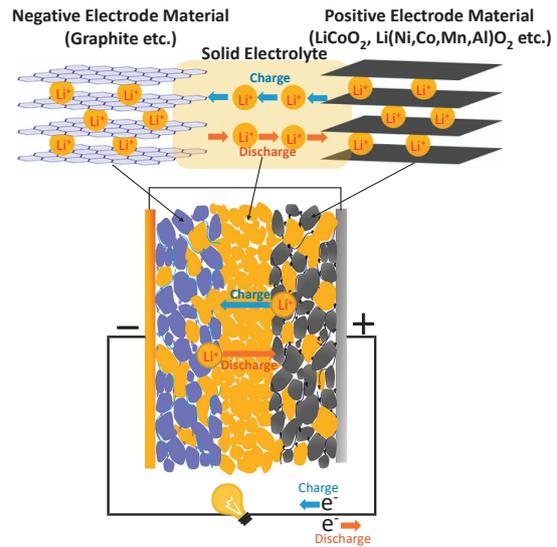
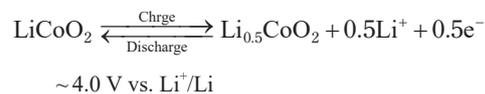


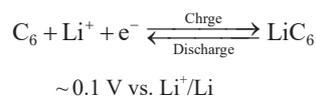
図1 全固体リチウム電池の構造と充放電機構の模式図  
Fig. 1 Schematics of structure and charge/discharge mechanism of all-solid-state lithium secondary battery.

ら負極活物質にリチウムが移動する反応が充電反応、負極活物質から正極活物質にリチウムが移動する反応が放電反応である。正極と負極の反応は次式で表される。

Positive electrode reaction:



Negative electrode reaction:



容量は、電気量であり、電流 (A) に時間 (h) を乗じたものになる。単位は一般的にアンペアアワー (Ah) またはミリアンペアアワー (mAh) を用いる。1 Ah は 3600 クーロン (C) である。

電池の容量は、電極活物質が吸蔵・放出できるリチウムの量と、電極活物質の使用量でおおよそ決まる。電極活物質の単位質量当たりの理論容量  $Q_{\text{Theoretical}}$  は、充放電の反応電子数  $n$  にファラデー定数  $F$  を乗じたものを、電極活物質の式量  $M$  で除したのになり、下記式で表すことができる。

$$Q_{\text{Theoretical}} = \frac{nF}{M}$$

ファラデー定数は  $96485 \text{ C mol}^{-1}$  であり、これは  $96485/3600=26.8 \text{ Ah mol}^{-1}$  に相当する。

例えば  $\text{LiCoO}_2$  (式量 97.9) が 0.5 電子反応するときの理論容量  $Q$  は、

$$Q=0.5 \times 26.8/97.9=0.137 \text{ Ah g}^{-1}=137 \text{ mAh g}^{-1}$$

となる。

電池から取り出せるエネルギー (Wh) は、放電容量と平均電圧の積である。通常、電池重量や電池体積で除して、重量エネルギー密度 ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) や、体積エネルギー密度 ( $\text{Wh L}^{-1}$ ) の形で用いることが多い。つまり、活物質の式量当たりの反応電子数が多いほど理論容量が増加する。さらに、大きな理論容量と起電力が得られる正負極の組み合わせで高いエネルギー密度の電池を構築することができる。

図 2 に固体電解質のイオン伝導度測定用の成形体の写真と概念図を示す。イオン伝導度  $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) は抵抗率  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) の逆数であり、下記の式より算出できる。

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS}$$

$R$  ( $\Omega$ ) は抵抗、 $d$  (cm) は試料の厚さや長さ、 $S$  ( $\text{cm}^2$ ) は集電体の面積である。

固体電解質のイオン伝導度測定用の試料は、通常、粉末成形体や焼結体を用いる。つまり、物質特有のイオン伝導度ではなく、緻密成形体のイオン伝導度を測定している場合がほとんどである。この場合、試料の相対密度や用いる電解質粒子のサイズなどによってイオン伝導性が大きく変わることがある点に注意が必要である。硫化物系固体電解質の場合、室温で 300~800 MPa の高い成形圧を用いることが多い。必要に応じて成形体を熱処理することで焼結す

る。酸化物系固体電解質の場合は、高温焼結体においてのみ高いイオン伝導度を示すものがほとんどである。両面に集電体 (電極) として金を形成する。金はスパッタリングや蒸着法で形成するのが一般的である。カーボンペーストを塗布して集電体を形成することもある。固体電解質のイオン伝導度は温度が高いほど増大する。そのため、温度の管理は重要である。イオン伝導体では、直流をかけると大きな抵抗を示すのみであるため、交流法 (交流インピーダンス法) を用いてイオン伝導度を測定する。誤ってプロトン伝導を測定してしまうことがあるため、試料はアルゴンなどの不活性ガス雰囲気を取り扱い、気密容器の中で測定することが好ましい。

### 3 全固体電池の開発動向

従来のリチウムイオン電池を超える出力特性を志向した全固体電池の実現に関しては、従来の電極活物質と硫化物系固体電解質を用いた全固体電池の研究開発が先行している。また、出力は従来の電解液を用いた電池や硫化物系固体電解質を用いた電池に劣るが、小型のチップ状の全固体電池に関しては酸化物型全固体電池も量産化に向けた取り組みがなされており、用途開拓のフェーズにある。

#### 固体電解質の代表例と研究開発動向

表 1 に、代表的な硫化物系および酸化物系無機固体電解質の  $25^\circ\text{C}$  でのリチウムイオン伝導度を示す。硫化物系固体電解質である  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 結晶<sup>[2]</sup>、LGPS と同様の結晶構造を有する  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ <sup>[1]</sup>、及び  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶相を析出させたガラスセラミックス電解質<sup>[4]</sup>においては、 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  を超えるリチウムイオン伝導度が報告されている。これは、現在のリチウムイオン電池に採用されている有機電解液と同等以上のリチウムイオン伝導度である。硫化物系ガラスでも  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  を超える実用的なイオン伝導度を有する組成がある。硫化物系固体電解質は室温付近の粉末成形でも全固体電池を作動させることができるイオン伝導性が発現することが大きな利点である。

酸化物系固体電解質では、ペロブスカイト型の  $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$  (LLT)<sup>[9]</sup>、NASICON 型の  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP)<sup>[10]</sup>、ガーネット型の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

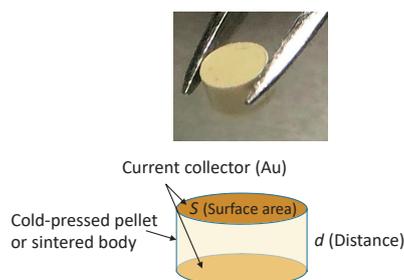


図 2 イオン伝導度測定用のペレットの写真とモデル図  
Fig. 2 Picture and schematic of pellet for ionic conductivity measurement.

表 1 代表的な硫化物系および酸化物系固体電解質の室温イオン伝導度  
Table 1 Ionic conductivity of typical sulfide-based and oxide-based solid electrolytes.

Composition	Conductivity @25°C (S cm <sup>-1</sup> )	Category	Reference
Li <sub>9.54</sub> Si <sub>1.74</sub> P <sub>1.44</sub> S <sub>11.7</sub> Cl <sub>0.3</sub>	2.5 × 10 <sup>-2</sup>	Crystal	[1]
Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> (LGPS)	1.2 × 10 <sup>-2</sup>	Crystal	[2]
Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl (Argyrodite)	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	Crystal	[3]
70Li <sub>2</sub> S·30P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> )	1.7 × 10 <sup>-2</sup>	Glass-ceramic	[4]
63Li <sub>2</sub> S·27P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ·10LiBr	8.4 × 10 <sup>-3</sup>	Glass-ceramic	[5]
54Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> ·46LiI	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	Glass	[6]
50Li <sub>2</sub> S·17P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ·33LiBH <sub>4</sub>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	Glass	[7]
75Li <sub>2</sub> S·25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub> )	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	Glass	[8]
Li <sub>0.34</sub> La <sub>0.51</sub> TiO <sub>2.94</sub> (LLT)	1.4 × 10 <sup>-3</sup>	Crystal	[9]
Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (LATP)	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	Crystal	[10]
Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (LLZ)	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	Crystal	[11]
90Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·10Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.4 × 10 <sup>-6</sup>	Glass-ceramic	[12]
33Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ·33Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·33Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.8 × 10 <sup>-6</sup>	Glass-ceramic	[13]
Li <sub>3.3</sub> PO <sub>3.8</sub> N <sub>0.22</sub> (LiPON)	2.3 × 10 <sup>-6</sup>	Glass (film)	[14]

(LLZ)<sup>[11]</sup>など、10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>程度の高イオン伝導性の結晶が報告されている。これら結晶の酸化物系固体電解質は、実用的なりチウムイオン伝導度を得るためには、高温焼結によって界面抵抗を十分に低減する必要がある。最近では、硫化物のような成形性を有する酸化物系固体電解質の研究開発が行われている<sup>[12,13]</sup>。筆者らはLi<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を構成要素とするガラスおよびそれを熱処理したガラスセラミックス電解質が高成形性の酸化物系固体電解質として使用可能であることを報告した<sup>[12,13]</sup>。室温でのイオン伝導度は10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>であり、硫化物系ガラス電解質に比べて2桁程度低いが、硫化水素の発生しない高成形性の固体電解質として界面形成用途の材料として期待される。また100°Cのような高温に加熱してイオン伝導度を増加させることで、この固体電解質を用いた全固体電池も作動が可能である<sup>[15]</sup>。

気相法で作製される電解質としては、Li<sub>3.3</sub>PO<sub>3.8</sub>N<sub>0.22</sub> (LiPON)がよく知られている<sup>[14]</sup>。イオン伝導度は3.3 × 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>と上記と比べて低いが、超小型で出力を必要としない薄膜型全固体電池用途としては実用レベルの値であり、現在の薄膜型全固体電池用固体電解質の主流となっている。

最近では、高いイオン伝導度だけではなく、電気化学的な耐酸化性や耐還元性、大気安定性、耐溶剤

性、成形性、量産性、コストなど多機能かつより実用的な特性を兼ね備えた固体電解質の開発が求められている。中でも硫化物系固体電解質の主要課題である硫化水素の発生に関する研究は近年注目されており、70%以上の相対湿度の大気に曝しても硫化水素をほとんど発生しないLi<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>などの固体電解質も見出されている<sup>[16]</sup>。ナトリウムイオン伝導性固体電解質においては、最近アルカリ金属イオン伝導体で最高の3.2 × 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>の高いイオン伝導度を有するNa<sub>2.88</sub>Sb<sub>0.88</sub>W<sub>0.12</sub>S<sub>4</sub>を報告した<sup>[17]</sup>。この固体電解質は高い耐水性を有しており、水溶液からも合成することができる<sup>[18]</sup>。

### 電極活物質の研究開発動向

電極活物質としては、従来のリチウムイオン電池用の電極活物質を用いるのが一般的である。

硫化物系固体電解質を用いる全固体電池において、4V級以上の高電位正極活物質を用いる場合、正極/電解質界面で大きな抵抗が生じることが多い。正極活物質粒子上に5~10 nm程度の酸化物系固体電解質を被覆することで、この正極/電解質界面の抵抗を低減する手法が一般的に用いられている<sup>[19,20]</sup>。研究用途では、粒子上への被覆法としては、転動流動スプレーコーティングが最も広く採用されている。数~10 μmの活物質粒子を転動流動させな

がらコーティングゾルを噴きつけ、乾燥、焼成することで作製する<sup>[19]</sup>。

全固体電池特有の課題の解決を目指し、高エネルギー密度化（高電位化，高容量化）に加えて，閉塞細孔の低減，成形性，弾性率，体積変化，イオン伝導性，機械的強度，固体電解質との複合化の容易さなど，様々な観点から全固体電池用の電極活物質として有用な材料の開発が求められている。

### 材料プロセス，固体-固体界面構築の研究動向

材料プロセスに関しても，固体電解質の固相合成，固体電解質の液相合成，固体電解質前駆体溶液を用いた電極-電解質界面構築，正極-固体電解質界面抵抗の低減技術，（電極層の）低空隙化，プレス工程の簡素化，低拘束圧化，電極のイオン及び電子伝導性の解析及び曲路率の改善，リチウムデンドライト抑制など，課題は多岐にわたる。

中でも，電極-電解質界面などの固体-固体界面の構築は，全固体電池の性能に大きく影響するため重要度が高い。電極活物質としては，サブミクロンから 10 μm 程度の平均粒子径を有する電極活物質粒子が用いられることが多い。電極層に使用する固体電解質としては，電極活物質の 1/10 以下の体積，つまり電極活物質の 1/2 以下の粒子径であることが好ましい。

ここで，固体電解質の粉砕（微細化）や電極-電解質複合粒子の作製が重要な技術となる。図3には，硫化物系固体電解質（Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス）粒子の造粒と

微細化について検討した結果を紹介している。硫化物系固体電解質は，室温での加圧成形でも粒子間の界面が無くなるように一体化していき緻密化するという特性を有している。このため室温成形のみでも高いイオン伝導度を有する緻密体を得ることができる<sup>[21]</sup>。この緻密化挙動を常温加圧焼結現象と呼んでいる。常温加圧焼結を生じることができる固体電解質は，粒子の接触界面に圧縮応力が生じると粒子同士が一体化してしまうため，ボールミルやビーズミル処理の条件によっては，微細化せずにむしろ粒子径の増大が生じることがある（図3右上）。また，ボールやビーズ上に被覆されやすい特性を有するために，微細な粒子を得るためには，ボール径，溶媒の種類と量，回転速度等を最適化していく必要がある。図3右下には，分散剤を添加した湿式ビーズミルを用いて固体電解質を微細化した例を示している。粉砕前に比べて粒子サイズが小さい固体電解質が得られていることがわかる。

電池作製の際に，数 100 MPa 以上の高圧でのプレスが必要である。このプロセスでは，電極活物質粒子の割れの発生が課題の一つである。脆性の高い正極活物質粒子同士の接触部分では大きな局所応力が発生し，正極活物質粒子にクラックを生じる。図4に平均粒子径（D50）が約 9 μm の正極活物質 LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>（NMC）と，平均粒子径が約 16 μm と約 4 μm の固体電解質 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスを用いて作製した全固体セルの電極層と固体電解質層の断面 SEM 写真を示す<sup>[22]</sup>。正極層は，NMC と Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>

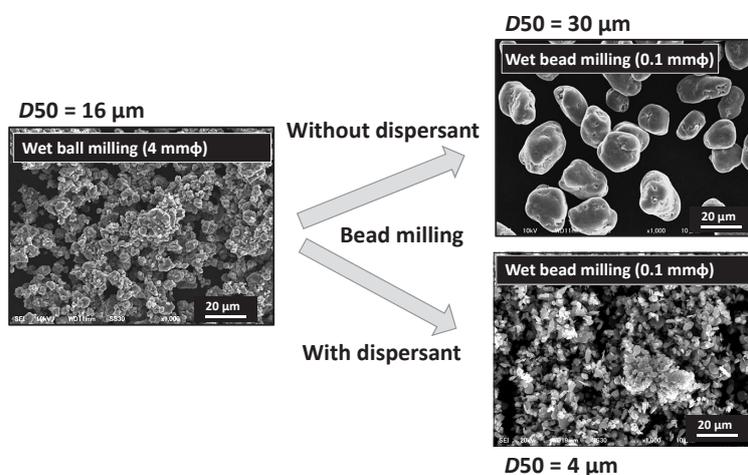


図3 硫化物系固体電解質（Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス）粒子の造粒と微細化

Fig. 3 Granulation and miniaturization of sulfide-based solid electrolyte (Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> glass) particles.

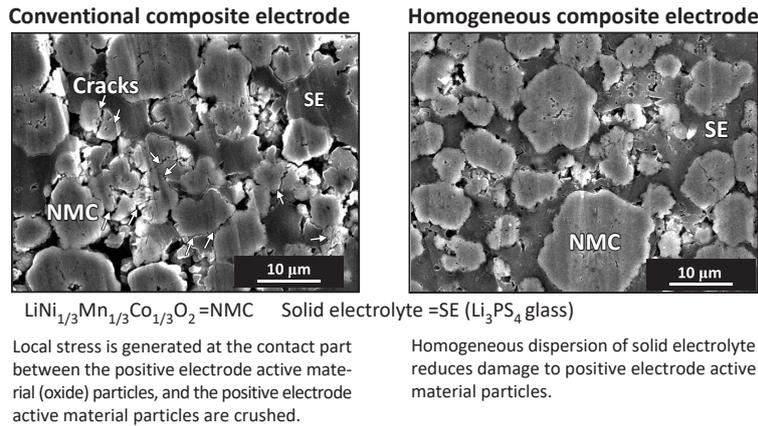


図4 全固体リチウム電池の正極層の断面 SEM 写真 (左) 16 μm の固体電解質を使用, (右) 4 μm の固体電解質を使用  
Fig. 4 Cross-sectional SEM images of the positive electrode layer. The cells were constructed with (left) 16 μm solid electrolyte and (right) 4 μm solid electrolyte, respectively.

ガラスが 75:25 の重量比 (55:45 の体積比) の正極複合体からなり, 室温 (25°C), 330 MPa で成形したものである。図4左には粒径 16 μm の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスを用いた従来の正極層の断面 SEM 像を示す。固体電解質が偏って存在しており, NMC 粒子同士が接触している部分を多く有する。図4右には粒径 4 μm の Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラスを用いて作製した均質な電極層の断面 SEM 写真を示す。NMC と Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> が面接触界面を形成しており, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> マトリックス中に NMC が分散しているような電極形態になっている。この正極層では NMC 粒子への大きなクラックはほとんど確認されない。比較的低い弾性率を有し, かつ塑性変形をする固体電解質が均一に分布している場合, 固体電解質が緩衝層となり電極粒子の割れを抑制することが可能である。図5には図4右の電極層を有する全固体電池の充放電曲線を示す<sup>[22]</sup>。この電位範囲での充放電の理論容量が NMC 重量当たり 170 mAh g<sup>-1</sup> 程度なのに対して 150 mAh g<sup>-1</sup> に近い可逆容量が得られていることが分かる。この結果は, 良好な電極構造を実現した場合, 全固体電池においてもほぼ理論容量の充放電が可能であることを示している。現在も粒子設計による電極構造の最適化を目指して精力的な研究開発が行われている。

#### 4 全固体リチウム硫黄電池

全固体リチウムイオン電池よりも軽量な次世代二次電池として, 全固体リチウム硫黄電池が期待されている。硫黄 (S) は 1672 mAh g<sup>-1</sup> の極めて大きな

理論容量を有するが, 絶縁性であるため, そのポテンシャルを発揮させるためには, 大量の導電剤や固体電解質を用いた電極複合体を作製し, 電子及びイオンの伝導経路を確保する必要がある。図6には, 全固体リチウム硫黄電池の正極反応, 硫黄-炭素複合体のモデル図, 作製した全固体リチウム硫黄電池の充放電寿命特性を示している<sup>[23]</sup>。正極反応としては硫黄 (S) が硫化リチウム (Li<sub>2</sub>S) に構造変化する反応が放電反応, Li<sub>2</sub>S が S に変化する反応が充電反応である。S と Li<sub>2</sub>S は共に絶縁体であるため, 電極活物質として高容量を発現するためには S や Li<sub>2</sub>S への電子伝導経路を構築する必要がある。図6中段には, 連通メソ細孔炭素である CNovel<sup>®</sup> に, 硫黄を

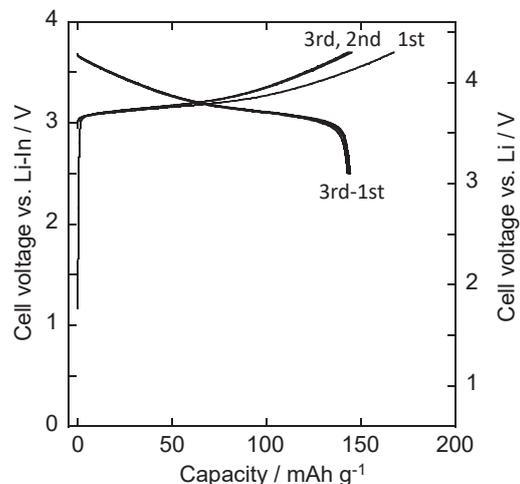


図5 均質な電極層を有する全固体電池の充放電曲線  
Fig. 5 Charge-discharge curves of all-solid-state cell In/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/NMC.

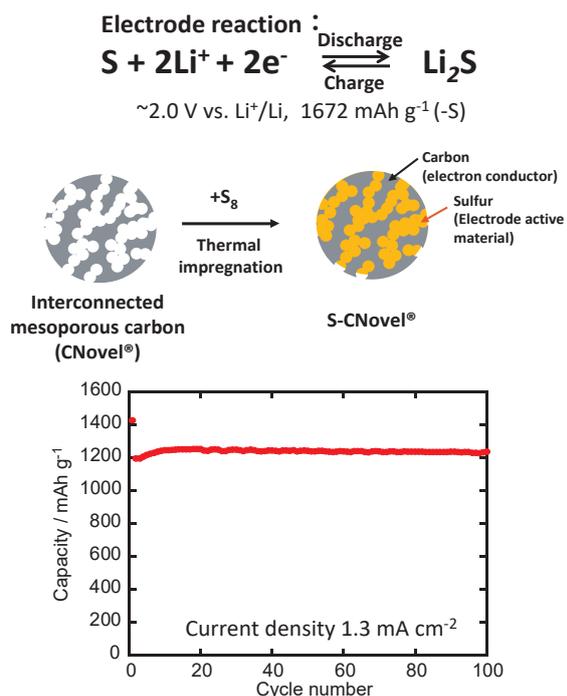


図6 全固体リチウム硫黄電池の正極反応，硫黄-炭素複合体のモデル図，作製した全固体リチウム硫黄電池の充放電寿命特性

Fig. 6 Positive electrode reaction of all-solid-state lithium-sulfur battery, model diagram of sulfur-carbon composite, charge/discharge life characteristics of the prepared all-solid-state lithium-sulfur battery.

注入することで作製した硫黄-炭素複合体 (S-C 複合体) の概念図を示している。硫黄の粘度は 155°C で最も低くなる。この温度で、多孔質炭素と硫黄の複合体を熱処理することで、炭素の細孔内に硫黄が入り込む。用いた多孔質炭素の孔径は約 5 nm 程度である。作製した S-C 複合体と固体電解質 (Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス) を混合することで電極複合体を作製し、全固体電池において評価した。図 6 下は、全固体セル Li-In/Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ガラス /S-C 複合体の充放電サイクル試験の結果を示している。作製した全固体リチウム硫黄電池は長期サイクルによってもほとんど劣化が生じない優れた寿命特性を有することがわかる。全固体リチウム硫黄電池は出力の改善が課題であったが、最近の研究で出力特性も大幅に改善されつつあり、軽量・長寿命の次世代全固体電池として期待できる。

## 5 おわりに

本稿では、全固体電池の分類、粉末成型全固体電池の構造、イオン伝導度の測定方法や電極活物質

の理論容量の計算など、全固体電池の研究開発に関する基礎的な内容を概説した。また、全固体電池特有の課題とその改善方法や全固体リチウム硫黄電池の進捗について、筆者らの研究グループの研究成果を中心に紹介した。

粉碎、混合、造粒、分散、被覆などといった粉体技術は全固体電池の研究開発に欠かせないものであり、今後の全固体電池の研究開発は、粉体技術分野の研究者が主流となっていくことが想定される。粉体工学分野の多くの企業や研究機関が全固体電池の研究開発に参入し、全固体電池が従来のリチウムイオン電池を凌駕する性能を有するものに発展することを強く願っている。

## 謝辞

本稿で紹介した研究成果の一部は、JST-ALCA SPRING, JSPS 科研費の支援を受けて行ったものである。関係各位に深く感謝する。

## Reference

- [1] Kato Y., Hori S., Saito T., Suzuki K., Hirayama M., Mitsui A., Yonemura M., Iba H., Kanno R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nature Energy*, 1 (2016) 16030. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>
- [2] Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A., A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, 10 (2011) 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
- [3] Boulineau S., Courty M., Tarascon J.-M., Viallet V., Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X=Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application, *Solid State Ionics*, 221 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.06.008>
- [4] Seino Y., Ota T., Takada K., Hayashi A., Tatsumisago M., A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 627–631. <https://doi.org/10.1039/C3EE41655K>
- [5] Ujiie S., Hayashi A., Tatsumisago M., Preparation and electrochemical characterization of (100-x) (0.7Li<sub>2</sub>S·0.3P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)·xLiBr glass-ceramic electrolytes, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 3 (2013) 18. <https://doi.org/10.1007/s40243-013-0018-x>

- [6] Suyama M., Kato A., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Lithium dissolution/deposition behavior with  $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-LiI}$  electrolyte for all-solid-state batteries operating at high temperatures, *Electrochimica Acta*, 286 (2018) 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.227>
- [7] Yamauchi A., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Preparation and ionic conductivities of  $(100-x)(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot0.25\text{P}_2\text{S}_5)\cdot x\text{LiBH}_4$  glass electrolytes, *Journal of Power Sources*, 244 (2013) 707–710. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.001>
- [8] Hayashi A., Hama S., Morimoto H., Tatsumisago M., Minami T., Preparation of  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  amorphous solid electrolytes by mechanical milling, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001) 477–479. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00685.x>
- [9] Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M., High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communications*, 86 (1993) 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
- [10] Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G.Y., Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate  $(\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3)$ ,  $\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{and La}$  systems, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989) 590–591. <https://doi.org/10.1149/1.2096693>
- [11] Murugan R., Thangadurai V., Weppner W., Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [12] Tatsumisago M., Takano R., Tadanaga K., Hayashi A., Preparation of  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  glass-ceramic electrolytes for all-oxide lithium batteries, *Journal of Power Sources*, 270 (2014) 603–607. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.061>
- [13] Nagao K., Nose M., Kato A., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Preparation and characterization of glass solid electrolytes in the pseudoternary system  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ , *Solid State Ionics*, 308 (2017) 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.05.009>
- [14] Yu X., Bates J.B., Jellison G.E., Hart F.X., A Stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 524–532. <https://doi.org/10.1149/1.1837443>
- [15] Nagao K., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Formation of interfacial contact with ductile  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ -based electrolytes for improving cyclability in all-solid-state batteries, *Journal of Power Sources*, 424 (2019) 215–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.083>
- [16] Kanazawa K., Yubuchi S., Hotehama C., Otoyama M., Shimono S., Ishibashi H., Kubota Y., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Mechanochemical synthesis and characterization of metastable hexagonal  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  solid electrolyte, *Inorganic Chemistry*, 57 (2018) 9925–9930. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01049>
- [17] Hayashi A., Masuzawa N., Yubuchi S., Tsuji F., Hotehama C., Sakuda A., Tatsumisago M., A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature, *Nature Communications*, 10 (2019) 5266. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13178-2>
- [18] Yubuchi S., Ito A., Masuzawa N., Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Aqueous solution synthesis of  $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-Na}_2\text{WS}_4$  superionic conductors, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 1947–1954. <https://doi.org/10.1039/C9TA02246E>
- [19] Ohta N., Takada K., Zhang L., Ma R., Osada M., Sasaki T., Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification, *Advanced Materials*, 18 (2006) 2226–2229. <https://doi.org/10.1002/adma.200502604>
- [20] Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Interfacial observation between  $\text{LiCoO}_2$  electrode and  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 949–956. <https://doi.org/10.1021/cm901819c>
- [21] Sakuda A., Hayashi A., Tatsumisago M., Sulfide solid electrolyte with favorable mechanical property for all-solid-state lithium battery, *Scientific Reports*, 3 (2013) 2261. <https://doi.org/10.1038/srep02261>
- [22] Sakuda A., Takeuchi T., Kobayashi H., Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 285 (2016) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.010>
- [23] Sakuda A., Sato Y., Hayashi A., Tatsumisago M., Sulfur-Based composite electrode with interconnected mesoporous carbon for all-solid-state lithium-sulfur batteries, *Energy Technology*, 7 (2019) 1900077. <https://doi.org/10.1002/ente.201900077>

〈著者紹介〉



作田 敦 Atsushi SAKUDA

〔経歴〕 2011年 大阪府立大学大学院博士後期課程修了，博士（工学）。日本学術振興会特別研究員（PD），産業技術総合研究所 研究員・主任研究員，大阪府立大学大学院工学研究科 助教を経て，2020年4月より現職。

〔専門〕 無機材料化学，次世代電池材料。



林 晃敏 Akitoshi HAYASHI

〔経歴〕 1999年 大阪府立大学大学院博士後期課程修了，博士（工学）。大阪府立大学博士研究員，日本学術振興会特別研究員（PD），大阪府立大学大学院工学研究科 助手，助教，准教授を経て，2017年4月より現職。

〔専門〕 無機材料化学，全固体電池。



辰巳砂 昌弘 Masahiro TATSUMISAGO

〔経歴〕 1980年 大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了。大阪府立大学工学部助手，講師，助教，教授を経て，2019年4月より現職，工学博士（1984年）。

〔専門〕 無機材料化学，固体イオニクス。