

ニューガラスを用いた全固体リチウム二次電池

岩本 和也・近藤 繁雄

Solid State Lithium Battery with Inorganic Solid Electrolyte

Kazuya IWAMOTO and Shigeo KONDO

Technology Laboratory, Matsushita Battery Industrial Co., LTD.

Abstract

A new lithium ion conductive glass, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, and coin-type solid-state batteries fabricated with the glass as a solid electrolyte are reported. Ionic conductivity of the glass was 1.5×10^{-3} S/cm at room temperature. It was stable in a wide potential range as well as in contact with lithium metal. The electrochemical stability of the glass is promising for the absence of side reactions during the battery operation. Actually, charge-discharge efficiency was almost 100%, even when the cell voltage reached 4.5 V during high rate charging. The high efficiency also suggests that the battery has a long cycle life. Capacity of the battery (20 mm in the diameter and 1.6 mm in the thickness) was more than 10 mAh. Other specifications of the solid state battery were also comparable to the marketed coin-type lithium batteries.

1. はじめに

近年、携帯電話やパーソナルコンピュータなどの各種電子機器の進展に伴い、これら機器の電源としてリチウムイオン二次電池が軽量で、かつ高電圧・高エネルギー密度を有することから急速に用いられるようになってきた。しかし、リチウムイオン二次電池には電解質として可燃性の有機溶媒が使用されているため、漏液・発火等の可能性を皆無とすることができず、特に、電池の大型化・高容量化に伴い、その信頼性に関する課題がクローズアップされている¹⁾。可燃性の有機電解液を不燃性の固体電解質に代

えることは、電池の高信頼性を可能とすることから、リチウム電池の全固体化の検討が進められている^{2)~6)}。

こうしたリチウム電池の全固体化には優れたリチウムイオン伝導性無機固体電解質の開発が極めて重要であり、その材料として結晶質のもと非晶質(ガラス状)のものが検討されてきた。

例えば、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$), $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) などの結晶状態の固体電解質は、優れたイオン伝導性を示すが、構成材料の中に遷移金属元素を含有するため、特に電気化学的な還元に対して不安定な材料といえる。即ち、リチウム電池の負極には金属リチウム、リチウム合金、あるいは炭素材料(C_6Li)が一般的に用いられており、遷移金属元素を含む固体電解質がこれらの負極活物質と接触すると、固体電解質自身が

〒570 守口市松下町1-1

TEL 06-994-4551

FAX 06-998-3179

岩本和也 (E-mail: PAN22019@pas.mbi.mei.co.jp)

近藤繁雄 (E-mail: PAN22017@pas.mbi.mei.co.jp)

還元されイオン伝導性以外に電子伝導性を示すようになり、電解質として用いることが困難となる。

また、結晶質の固体電解質はイオン伝導経路に異方性があるものが多く、結晶質固体電解質の粉末を用い電解質層を形成した場合、粉末粒子間のイオン伝導経路の接続が困難となり、粒界抵抗が問題となる。このようにバルク内でのイオン伝導性のみならず、粒界のイオン伝導性を向上させることも重要となり、結晶質固体電解質を実用電池へ応用するには、種々の課題を有しているといえる。

これに対し、非晶質（ガラス状）固体電解質の多くは遷移金属元素を含まないため電気化学的な還元に対して安定で、また電解質中でのイオンの移動に異方性を有さない。したがって、粒界でのイオン伝導経路の形成が結晶質固体電解質に比べて容易となり、粒界抵抗が低い電解質となることが予想され電池用材料として極めて望ましい材料といえる。以下、リチウムイオン伝導性ガラスとそれを用いた電池について筆者らの研究を中心に述べる。

2. リチウムイオン伝導性ガラス

リチウムイオン伝導性ガラスは、酸化物系と硫化物系の2種類に大別される。またその構造は、網目形成剤と網目修飾剤よりなり、酸化物系の固体電解質ガラスの場合、網目形成剤として SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 などが知られており、ガラスの骨格を形成している。また、網目修飾剤はガラスにリチウムイオン伝導性を付与するもので、酸化リチウム (Li_2O) が一般的に使われる。このような酸化物ガラス中では、酸化物イオンは共有結合によりネットワーク中に固定されて動くことができず、 Li^+ イオンのみがガラス中を移動する。したがって、このような固体電解質ガラスのイオン伝導性は網目修飾酸化物である Li_2O の含有量が増えると向上する。しかし、その際に生じた非架橋酸素がリチウム

イオンを捕捉するようになる。その結果、高濃度のアルカリ酸化物組成では、逆にイオン伝導性は低下し、得られるイオン導電率は、室温で 10^{-6} S/cm 程度となっている。

イオン伝導性を向上させるために、酸化物イオン—リチウムイオン間の引力を弱め、 Li^+ イオンを動きやすくすることが考えられる。即ち、酸化物イオンに代えて分極率の大きな硫化物イオンを用いると、得られる硫化物ガラスは酸化物ガラスに比べて高いイオン伝導性を示す。例えば $\text{Li}_2\text{X}-\text{SiX}_2$ ガラスの場合、同じ網目形成剤と網目修飾剤の比においても、 $\text{X}=\text{O}$ の場合のイオン伝導性は 10^{-6} S/cm 程度であるが、 X として S, Se を用い作製したガラスは 10^{-4} S/cm を超えるイオン伝導性を示す⁷⁾。

硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質ガラスにさらに LiI を添加した場合には 10^{-3} S/cm 以上の高いイオン伝導性が得られる。しかし、 LiI は micro domain を形成しており、これらのガラス中でその骨格に対しては可塑剤として作用するため、ガラス骨格構造の安定性を低下させる。

筆者らは硫化物ガラスのイオン伝導性を向上させる LiI に代わる新たな添加剤を探索した結果、 Li_3PO_4 の添加が $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ガラスのイオン伝導性の向上に有効で、化学的にも電気化学的にも極めて安定な材料となることを見出した^{8)~10)}。以下このガラスについて述べる。

3. $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 固体電解質ガラス

この硫化物ガラスは Li_3PO_4 , Li_2S , SiS_2 をモル比で 1:63:36 に混合し、グラッシーカーボン製坩堝を用い乾燥窒素雰囲気中で 1000°C で 2 時間加熱熔融し、その融液を双ローラーにより超急冷し、合成した。

このようにして合成した $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 固体電解質ガラスのイオン伝導度の温度依存性を Fig. 1 に示した。この図から、そのイオン伝導度は 25°C で 1.5×10^{-3} S/cm であり、また、

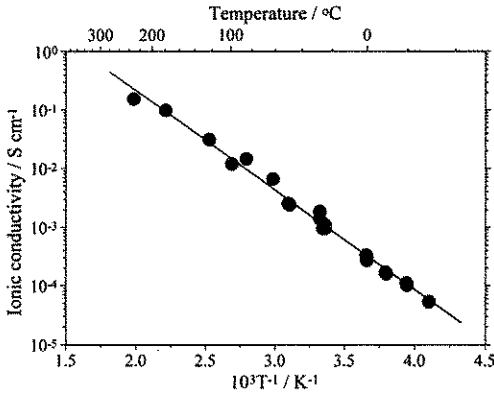


Fig. 1 Ionic conductivity of 0.01Li₃PO₄-0.63Li₂S-0.36SiS₂ glass.

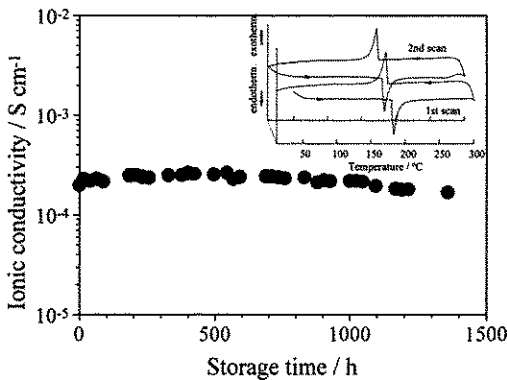


Fig. 2 Stability of the 0.01Li₃PO₄-0.63Li₂S-0.36SiS₂ glass against Li metal. Inserted figure indicated DSC curves of the mixture of the glass and Li metal.

-25~240°Cの広範囲にわたり Arrhenius 式に従っており、イオン伝導機構が温度によって変化しないことがわかる。

一方、このガラスの化学的、電気化学的安定性について調べた結果を Fig. 2, Fig. 3 に示した。Fig. 2 は、このガラスに電極として金属リチウムを接触させた電気化学セルのインピーダンス変化を示したものである。60°C 保存ではインピーダンス変化はほとんど起こらない。また、このガラスと金属リチウムとの混合物の示差熱量測定の結果を挿入図に示したが、金属リチウムの融解・凝固反応による吸熱・発熱ピー

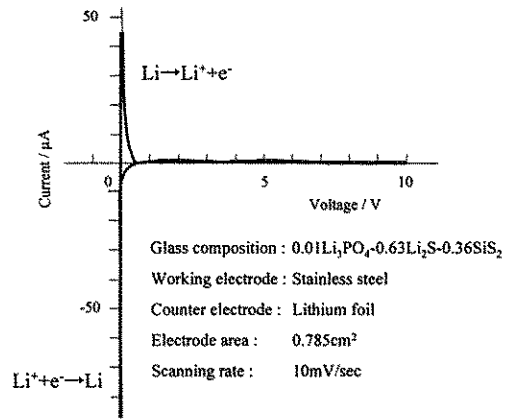


Fig. 3 The cyclic voltammogram of the 0.01Li₃PO₄-0.63Li₂S-0.36SiS₂ glass.

クが観測されたのみであり、このガラスが金属リチウムに対して極めて安定であるといえる。

このガラスについてのサイクリックボルタモグラムを Fig. 3 に示した。この電位走査範囲内では金属リチウムの析出・溶解反応に対応する電流のみが観測され、固体電解質の分解反応は見られない。これは、固体電解質中に可動のアニオンが存在せず、また固体電解質を酸化分解するためには共有結合性の強いガラス骨格を分解する必要があり、そのため高い分解電圧となっているものと考えている。

次に、この Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ ガラスを電解質として用い、正極にコバルト酸リチウム、負極にインジウムを用い構成した全固体リチウム二次電池について述べる¹²⁾。

4. コイン型全固体電池

全固体電池の構成にあたり、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 固体電解質ガラスは粒径 3 μm 程度に粉碎し固体電解質粉末として用いた。また、正極はコバルト酸リチウム (LiCoO₂) と予め粉碎した固体電解質粉末を混合し、正極合剤とした。前記固体電解質粉末と正極合剤、さらに負極であるインジウムの三層を一体に成形した後、このペレットを R2016 サイズのコイン型電池ケ

ースに挿入して封口して Fig. 4 に示したコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

4.1 充放電特性

コイン型全固体リチウム二次電池の 20°C における充放電特性を Fig. 5 に示した。充電、及び放電の電流値をそれぞれ 250 μ A, 500 μ A, 1 mA とし、放電終止電圧は 2.0 V とした。

Fig. 2 から分かるように 250 μ A ~ 1 mA の電流範囲における充放電効率率はほぼ 100% で、1 mA の場合でも 10 mAh 以上の放電容量が得られている。また、1 mA の電流で充電した際に、約 4.5 V の電池電圧 (Li 基準で 5.1 V) に

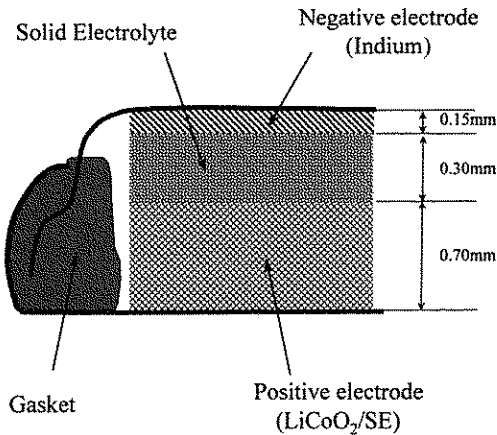


Fig. 4 Cross sectional view of the coin-type solid state battery.

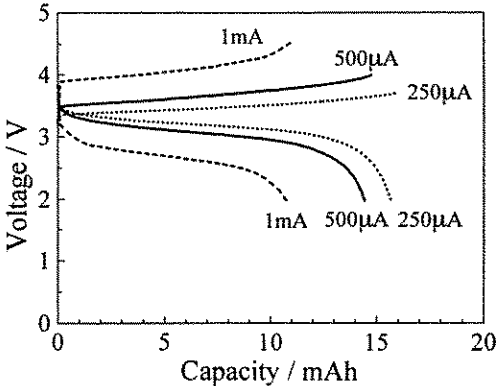


Fig. 5 Charge-discharge curves of the R2016 size coin-type solid state battery.

なった場合でも、固体電解質の分解、あるいは正極活物質 LiCoO_2 の結晶構造破壊が生じることはなく充放電効率は 100% で動作している。充放電効率がほぼ 100% の本実験結果は、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiSi}_2$ ガラスが電気化学的な分解反応を受けないことを示唆しており、本固体電池が優れたサイクル寿命をもつ可能性を示している。

Fig. 6 は本電池の温度特性を示したものである。-20~60°C 範囲においては放電負荷が 25 μ A から 4 mA にわたり動作可能となっている。

Table は現在市販されている類似サイズのコイン型リチウム二次電池の特性 (当社カタログ値) と本電池で得られた特性を比較したものである。この表からわかるように本固体電池が公称電圧、放電電流値、エネルギー密度の点で、これら実用電池とほぼ同等の特性を示していることがわかった。

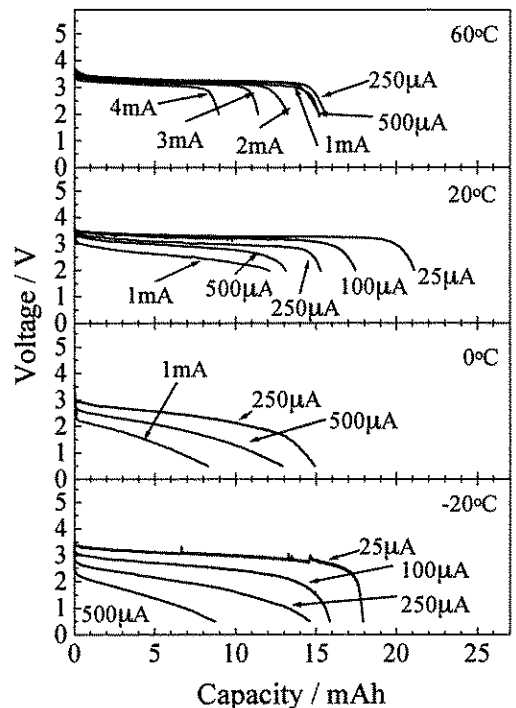


Fig. 6 Discharge curves at various temperature.

Table Specifications for the solid state battery.

Model name		Nominal voltage	Nominal capacity	Recommended discharge current	Energy density	
		(V)	(mAh)	(μ A)	(mWh/g)	(mWh/cm ³)
VL2020	(Li-alloy/V ₂ O ₅)	3.0	20	1-70	27.3	95.5
CL2020	(Li-alloy/Carbon)	3.0	1	1-100	1.4	4.8
Solid State Battery	(2016 size)	3.5	16	250	32.9	111.4

5. おわりに

以上、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 固体電解質ガラスを中心にその物性について述べた。また、このガラスを電解質として用いた In/LiCoO₂ コイン型全固体リチウム二次電池を構成し、リチウムイオン伝導性ガラスを用いた全固体電解質電池が極めて優れた電池特性を示すことを明らかにした。しかしながら、この電池の実用化には工業化プロセスに必要な新しい要素材料あるいは技術の開発を必要とする。一般に固体電解質ガラスは非常に堅くかつ、脆いものであり、その加工性に問題を有している。従って、実用化には、この加工性を高めるとともに、電池の製造性を容易にする必要がある。その一つの方法として、例えば、繊維状固体電解質の開発¹³⁾あるいは固体電解質とポリマーとの複合化^{14)~16)}が考えられる。優れた加工性を備えたシート状電解質の開発は、この電池を実用電池に応用するための、極めて重要な鍵を握るものといえる。即ち、この技術及び関連材料の開発は固体電解質の面積積化を容易にすると共に、安全性の極めて高い大型全固体リチウム電池の開発をも可能とすると考えられる。

参考文献

- 1) D. H. Doughty and S. C. Levy, Extend abstracts of the 36th Battery Symp. Jpn., 1, Kyoto (1995).
- 2) K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 1445 (1983).
- 3) H. Ohtsuka, S. Okada, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 40/41, 964 (1990).
- 4) S. D. Jones and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, 53-56, 628 (1992).
- 5) JP. Malugani, B. Fahys, R. Mercier and G. Robert, *Solid State Ionics*, 9 & 10, 659 (1983).
- 6) J. R. Akridge and H. Vourlis, *Solid State Ionics*, 28-30, 841 (1988).
- 7) A. Pradel, V. M. Lledos, and M. Ribes, *Solid State Ionics*, 53-56, 1187 (1992).
- 8) N. Aotani, K. Iwamoto, K. Takada and S. Kondo, *Solid State Ionics*, 68, 35 (1994).
- 9) S. Kondo, K. Takada and Y. Yamamura, *Solid State Ionics*, 53-56, 1183 (1992).
- 10) K. Takada, N. Aotani and S. Kondo, *J. Power Sources*, 43-44, 135 (1993).
- 11) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 101, 1315 (1993).
- 12) K. Iwamoto, M. Fujino, K. Takada and S. Kondo, *Denki Kagaku*, (in print).
- 13) J. Ino, N. Sato, T. Yamagishi, K. Iwamoto, K. Takada and S. Kondo, Book of Abstracts, 10th International Conference on Solid State Ionics, 76, Singapore (1995).
- 14) S. Sotomura, S. Itoh, S. Kondo and T. Iwaki, *Denki Kagaku*, 59, 129 (1991).
- 15) T. Hara, N. Yasuda, M. Nagata, S. Kondo and T. Sotomura, *Polymers for Advanced Technologies*, 4, 194 (1992).
- 16) S. Kondo, Book of Abstracts, International Conference on Applications of Conducting Polymers: Batteries, Electrochromics, Supercapacitors and Other Devices, 134, Rome (1997).