

新規な固体電解質材料の創製と応用

Preparation and Applications of Newly Designed Solid Electrolytes

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00102)

プロジェクトリーダー

辰巳砂昌弘 大阪府立大学大学院工学研究科・教授

コアメンバー

今中 信人 大阪大学大学院工学研究科・助教授

河村 純一 東北大学多元物質科学研究所・助教授

佐藤 峰夫 新潟大学工学部・教授

森田 昌行 山口大学工学部・教授

小和田善之 兵庫教育大学自然系・助教授

町田 信也 甲南大学理学部・助教授



1. 研究目的

イオクス素子を全固体化するための優れた固体電解質材料の創製を目的として、以下の二つの観点から研究を推進した。

- (1) 高い1価イオン伝導性を示す新規固体電解質材料の創製と応用(辰巳砂昌弘、河村純一、佐藤峰夫、町田信也)
- (2) 新規な多価イオン伝導性固体電解質の開発(今中信人、森田昌行、小和田善之)

2. 研究成果概要

2.1. 高い1価イオン伝導性を示す新規固体電解質材料の創製と応用

融液超急冷法により作製した $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系をベースとする硫化物およびオキシ硫化物系ガラスが全固体リチウム二次電池用固体電解質材料として極めて有望な材料系であることを示した。さらに、遊星型ボールミルを用いたメカニカルリング(MM)により、これらの系の非晶質化に成功した。MM時間の増加に伴い非晶質化が進むとともに導電率は大きく増大し、 10^{-4}Scm^{-1} オーダー以上の高い導電率が得られた。これらの試料の固体高分解能 NMR 測定から、メカノケミカル合成により融液超急冷ガラスと非常に類似した局所構造を有する非晶体の得られることが明らかになった。

得られたオキシ硫化物系非晶質固体電解質材料のリチウムイオン輸率がほぼ1であること、また、サイクリックボルタンメトリーの結果、リチウムに対して 10V もの広い電位窓を有することが明らかになった。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系非晶体を MM により作製したところ $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系と同等の高いイオン伝導性の得られることを見出した。図1に示すように、これをさらに結晶化温度以上に加熱することにより 10^{-3}Scm^{-1} オーダーに迫る高いイオン伝導性を有するガラスセラミックスの得られることを発見した。ここでは、高イオン伝導結晶相 Li_7PS_6 や thio-LISICON の結晶化とガラス微粒子の融着による緻密化が同時に起こっており、電極活物質との良好なコンタクトが期待できる全固体二次電池用ガラスセラミックス電解質が初めて得られた。

超急冷法やメカノケミカル法により得られ

たりチウムイオン伝導性硫化物系およびオキシ硫化物系ガラスやガラスセラミックスを用いた全固体リチウム二次電池の試作を行った。図2に、一例として、 $80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5$ (モ

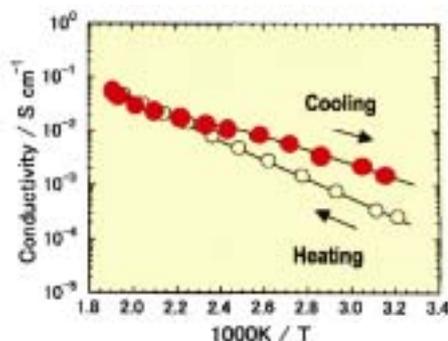


図1 MM法により作製した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスに対する、加熱・冷却過程における導電率の変化。

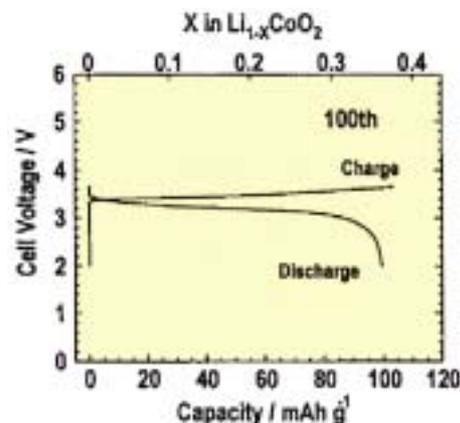


図2 全固体電池 $\text{In}/80\text{Li}_2\text{S}\cdot 20\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCoO}_2$ の100サイクル目の充放電曲線。

ル%)組成のガラスセラミックスを電解質、コバルト酸リチウムを正極、In金属を負極として用いたセルの100サイクル目の充放電曲線を示す。100サイクル充放電後においても、約 100mAhg^{-1} の容量を維持しており、良好なサイクル特性を示すことがわかる。さらに、このようなMMにより得られた非晶質固体電解質を用いた全固体コイン型リチウム二次電池やり

チウムシリサイドを負極に用いたオールMM全固体電池の試作にも成功した。

2.2. 新規な多価イオン伝導性固体電解質の開発

$Sc_2(WO_4)_3$ 型構造並びに NASICON 型構造に着目し、3価、4価イオンが固体中を伝導する固体電解質の開発を目指した。

$Sc_2(WO_4)_3$ 型構造を有する一連の $M_2(WO_4)_3$ (M:Al, Sc, Y, Er-Lu) の中で $Sc_2(WO_4)_3$ が最大の導電率と最低の活性化エネルギーを示した。 $Sc_2(WO_4)_3$ の伝導イオン種を同定するため、分解電圧以上の直流電圧を印加し、電気分解を行ったところ、電気分解後の試料カソード側表面に析出物が認められ、これを EPMA により元素分析した結果、 Sc_6WO_{12} であることがわかった。このことは、電気分解により母体結晶中を Sc^{3+} イオンが移動し、カソード側表面で母体試料と反応したことを示している。以上のことから、 $Sc_2(WO_4)_3$ は Sc^{3+} イオン伝導体であることが明かとなった。また、 Sc^{3+} サイトの一部を他の3価イオンで部分置換した ($Sc_{1-x}M_x$) $_2(WO_4)_3$ 固体や $Al_2(WO_4)_3$ 単結晶も作製し、 $Sc_2(WO_4)_3$ 型構造中の3価イオン伝導性を系統的に調べることに成功している。

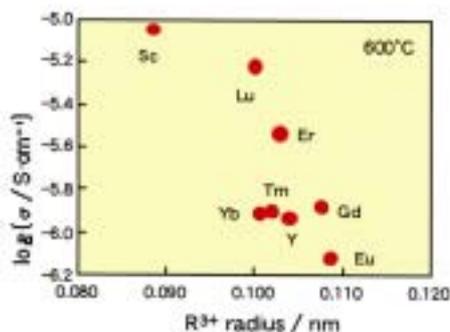


図3 600における $R_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ の導電率の R^{3+} 半径依存性

図3に NASICON 型構造を有する $R_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ の600における導電率の3価イオン半径依存性を示す。3価イオン半径が減少するに従い、導電率は増大し、一連の $R_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ 中で最もイオン半径の小さな Sc^{3+} を含む $Sc_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ において最大の導電率が得られた。NASICON 型3価イオン伝導体についてもタングステン酸塩系3価イオン伝導体と同様に、 $Sc_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ の伝導イオン種の同定を直流電気分解により行った結果、電気分解後の試料のカソード側表面に電解前の試料より Sc 含量が9.6倍多い析出物が認められたことから、 $Sc_{1/3}Zr_2(PO_4)_3$ は Sc^{3+} イオン伝導体であることが明らかになった。

4価イオン伝導体としては、伝導イオン種として安定に4価の価数をとるジルコニウムを選択し、5価のリンを母体としたリン酸塩 ($Zr_2O(PO_4)_2$ 、 $ZrNb(PO_4)_3$) のイオン伝導性について調べた。図4に $Zr_2O(PO_4)_2$ 、 $ZrNb(PO_4)_3$ の導電率の温度依存性を示す。比較のため代表的な多価イオン伝導体の導電率の温度依存性

も示す。 $Zr_2O(PO_4)_2$ の導電率は、2価 (Mg^{2+}) や3価 (Sc^{3+}) イオン伝導体の値と比べ桁程度低い。これは、 Zr^{4+} の価数が大きいと、骨格構造との静電的相互作用が強いためと考えられる。 $ZrNb(PO_4)_3$ の導電率は $Zr_2O(PO_4)_2$ と比べ800で24倍となり大幅に増大した。この導電率の向上は、Nb置換によりZrサイトに空孔が増大し、イオン伝導に適したNASICON型構造を保持することにより、Zrの伝導性が向上したためと考えられる。

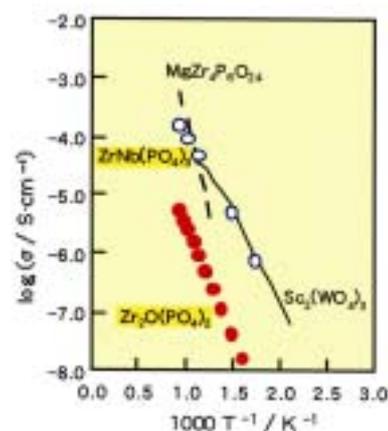


図4 Zr^{4+} イオン伝導体の導電率の温度依存性

3. 結論

高い導電性を示す新規な1価イオンおよび多価イオン伝導体を創製し、これらを用いた全固体リチウム二次電池をはじめとする全固体イオニクス素子を開発した。

主な発表論文

- [1] M. Tatsumisago, H. Yamashita, A. Hayashi, H. Morimoto, and T. Minami, Preparation and Structure of Amorphous Solid Electrolytes Based on Lithium Sulfide, *J. Non-Cryst. Solids*, 274 [1-3] 30-38 (2000).
- [2] M. Tatsumisago, H. Morimoto, H. Yamashita, and T. Minami, Preparation of Amorphous Solid Electrolytes in the System $Li_2S-Si_2-Li_4SiO_4$ by Mechanical Milling, *Solid State Ionics*, 136-137 483-488 (2000).
- [3] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, High lithium ion conductivity of glass-ceramics derived from mechanically milled glassy powders, *Chem. Lett.*, 2001, 872-873.
- [4] N. Imanaka, M. Kamikawa, M. Hiraiwa, S. Tamura, and G. Adachi, CO_2 Gas Sensing with the Combination of Trivalent Al^{3+} Ion Conducting $Al_2(WO_4)_3$ Single Crystal Solid and Oxide Ion Conducting Stabilized Zirconia, *Chem. Lett.*, 2000, 68-69.
- [5] N. Imanaka, T. Ueda, Y. Okazaki, S. Tamura, M. Hiraiwa and G. Adachi, Tetravalent Ion (Zr^{4+}) Conduction in Solids, *Chem. Lett.*, 2000, 452-453.