

安全かつ大容量な全固体リチウム電池の新材料を開発

ー 金属リチウム短絡抑制に効果のある新規塩化物固体電解質により安全な車載電池実現に道筋 ー

名古屋工業大学大学院工学研究科の谷端直人助教らの研究グループは、高成形性の塩化物固体電解質材料による高エネルギー密度を有するリチウム金属電極の安定した充放電サイクルを実現しました。固体電解質材料に求められる物性の指標を、構造データベース中の材料に対し網羅的に計算することにより効率的な材料探索を目指しました。その中で、有毒ガスや高温処理が必要であった塩化物材料に対して、不活性ガス常温・常圧下での合成に成功しました。

また、圧粉のみというシンプルかつ低環境負荷のプロセスによって、リチウム金属負極の課題である短絡現象を抑制することができました。

研究の背景

電気自動車に用いられるリチウムイオン電池には、走行距離の増加につながる高エネルギー密度化が求められています。リチウムイオン電池は、化学エネルギーを負極と正極との間のリチウムイオンのやりとりで電気エネルギーとして取り出します（図1(a) 従来のリチウムイオン電池）。負極にリチウム金属を用いた電池が究極の高エネルギー密度電極として知られていますが、充電時にリチウム金属が樹脂状に析出（デンドライトといいます。）し、短絡が生じることで爆発等の危険性があり、実用化されていません。また、現在のリチウムイオン電池には、リチウムイオンの通り道として有機電解液が用いられていますが、この材料も可燃性であり爆発の原因となります。この有機電解液を不燃性の無機固体電解質に置き換えることができれば、高い安全性を確保することが可能となります（図1(b) 全固体リチウムイオン電池）。

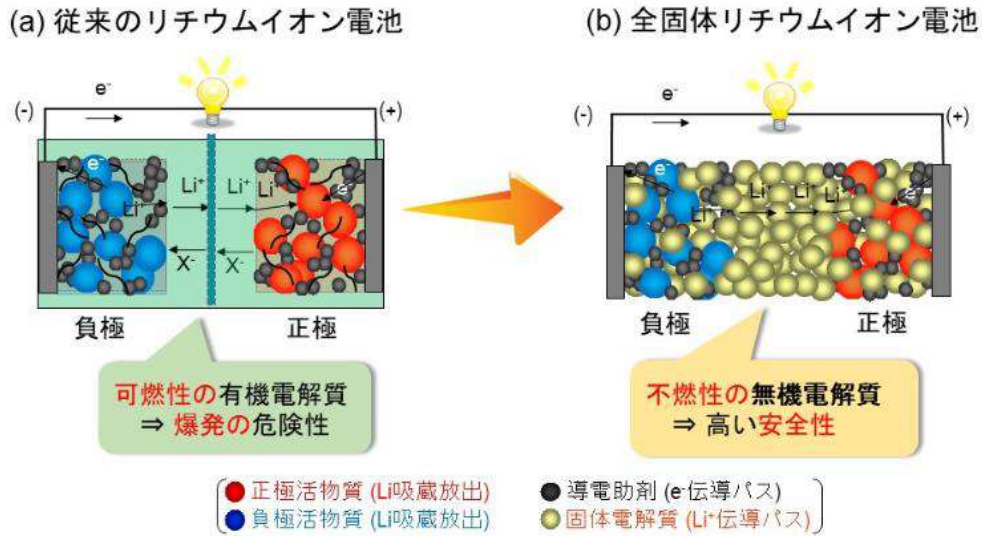


図 1. 従来のリチウムイオン電池 (a) と全固体リチウムイオン電池 (b) の模式図。

一方、全固体電池における固体電解質層には、リチウムのデンドライトを物理的に抑制する機能が期待されますが、電解質を固体にすることによって生じる固体-固体同士の接合やその界面でのイオン伝導性の低さに課題があります。従来の酸化物固体電解質の場合は、一般的に 1000°C等の高温で焼結する方法によって固体-固体粒子間を接合しますが、電極材料との副反応や元素の蒸発、各層の湾曲などが生じ、また、高温処理による焼結後でもデンドライトを完全に抑制することができていないのが現状です。

研究の内容

本研究では、圧粉のみによって強固な固体-固体接合を実現する、高成形性固体電解質材料の探索を行いました。始めに、伝導するリチウムイオンに対して必要となる対アニオンとして塩化物イオンに注目しました。塩化物イオンは従来材料中の酸化物イオンに比べて、低い電荷密度を有しリチウムイオンとのクーロン相互作用が弱いため、リチウムイオンを束縛せずに高速イオン伝導を実現できる可能性を有します。また、塩化物イオンは分極率も高いことから、圧力によって粒子が変形することも期待されます。しかし、全てのリチウム含有塩化物が安定であり、高速イオン伝導性と高成形性を有するわけではありません。

そこで、図 2(a)に示すように、既存の材料データベース (Materials Project) に収録されているリチウム塩素含有化合物全てに対して、第一原理計算と古典

力場計算を用いて、イオン伝導性、成形性および熱力学安定性の指標となる物性を網羅的に計算しました。その中で、すべての指標について最も有望な（低い）値を有する単斜晶 LiAlCl_4 に注目しました。一方、図 2 (b) に示す LiAlCl_4 の構造においては、既存のリチウムサイトの間の広い空間にリチウムイオン伝導経路が存在することがわかりました。その経路上にリチウムイオンを占有させることができれば高イオン伝導が発現すると考えられます。そこで、本研究では、リチウムイオンを非局在化させ伝導経路中のサイトにも存在するように、準安定状態が得られやすいメカノケミカル合成法を採用しました。

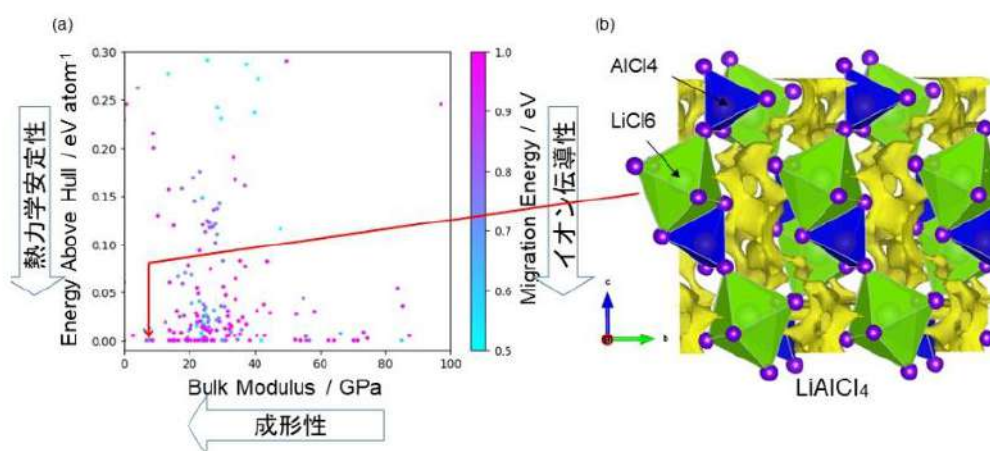


図 2. 高イオン伝導性と高成形性を併せ持つ固体電解質材料探索のための網羅計算結果。

(a) 構造データベース中のリチウムと塩素を含む化合物に対する、熱力学安定性、イオン伝導度、成形性の指標の計算結果。

(b) 注目した LiAlCl_4 の結晶構造と計算されたリチウムイオン伝導経路（黄色で記載）。

メカノケミカル法により合成された LiAlCl_4 は、X線回折測定とリチウム核の核磁気共鳴分光法から、従来と同じ単斜晶系の構造を有しながら、リチウムイオンが一部伝導経路上に存在する構造が明らかになりました。また、その圧粉体は高い相対密度 94% を有し、イオン伝導においてほぼ無視できる (7.5%) 固体-固体間抵抗しか存在せずに、従来の酸化物材料よりも 1 桁以上高いイオン伝導性を示すことを、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門 鷺見裕史主任研究員と共同で、緩和時間分布法を用いた電気化学インピーダンス解析によって解明しました。リチウム金属電極を用いた電池の固体電解質材料

として主に研究されているガーネット型酸化物電解質材料の場合は、相対密度が 63%であり、固体-固体間の抵抗割合が全体の 99.9%を占めたことから、本材料が高い成形性を有することがわかりました。

それらの固体電解質材料を、リチウム金属電極を用いた全固体電池に適用したところ（図 3）、従来の酸化物電解質材料では、1 回目の充放電サイクルで短絡したのに対し、本研究の塩化物材料では 70 サイクルの間安定した充放電サイクルを実現しました。

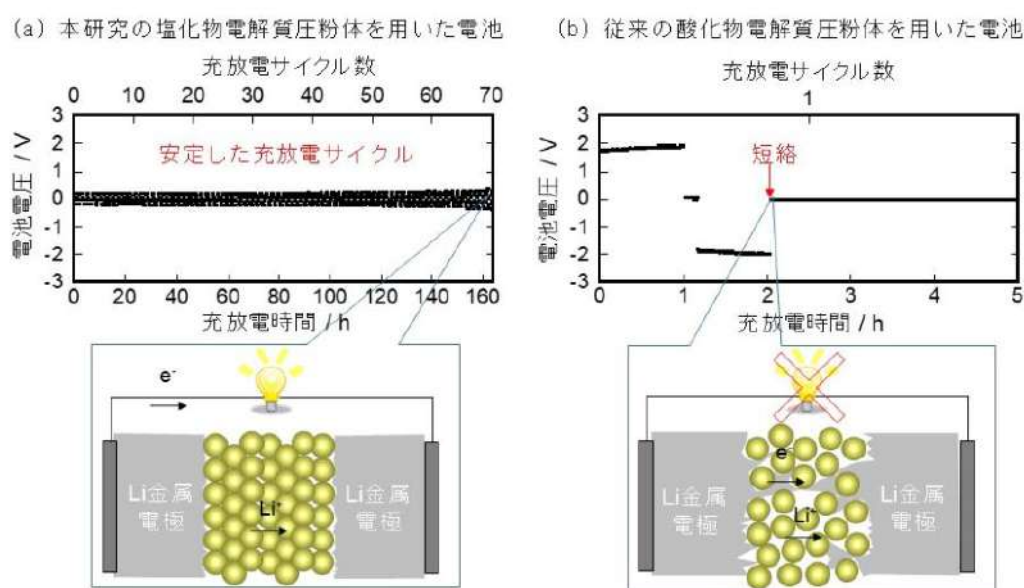


図 3. リチウム金属電極を用いた全固体対称セルの充放電試験結果とサイクル後の模式図。

今後の展開

全固体電池の高エネルギー密度化には固体中をリチウムイオンが伝導する固体電解質が重要な鍵を握ります。今回の研究で開発した塩化物材料は高い酸化耐性も有するため、リチウム金属電極の対となる正極に高電位材料を用いることによって、新しい高エネルギー密度全固体電池を実現したいと考えています。

論文情報

タイトル : Metastable chloride solid electrolyte with high formability for rechargeable all-solid-state lithium metal batteries

雑誌 : ACS Materials Letters

DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00127

日本語原文

<https://www.nitech.ac.jp/news/press/2020/8406.html>

文 JST 客観日本編集部